

γ -Spektrometrie an Bodenproben von als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde

Diplomarbeit

am

Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie
der Leibniz Universität Hannover,
Fakultät für Mathematik und Physik

von

Jonny Hubertus Birkhan

21. Januar 2008 - 26. März 2009

Referent: Prof. Dr. Rolf Michel
Korreferent: PD Dr. Ingo Leya

Jonny Hubertus Birkhan
Rapsfeld 4
31303 Burgdorf

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen, Internet-Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass ich die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe. Der vorliegende Text ist auf Basis des Latex-Templates zu [Go08] erstellt.

Burgdorf, den 26. März 2009

Jonny H. Birkhan

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	6
1 Einleitung und Aufgabenstellung	9
2 Radionuklide in der Umwelt	11
2.1 Natürliche und künstliche Radionuklide	11
2.2 Zerfall und Wachstum in Zerfallsreihen	12
2.3 Radioaktives Gleich- und Ungleichgewicht	16
2.3.1 Säkulares Gleichgewicht	17
2.3.2 Transientes Gleichgewicht	19
2.3.3 Kein Gleichgewicht	20
2.4 Natürliche Zerfallsreihen und säkulares Gleichgewicht	21
2.5 Eigenschaften natürlicher und künstlicher Radionuklide	22
2.5.1 Kalium	23
2.5.2 Thorium	25
2.5.3 Uran	27
2.5.4 Radium	30
2.5.5 Cäsium	32
2.6 Radioaktive Ungleichgewichte in natürlichen Zerfallsreihen	33
3 Auswerten von Messdaten	35
3.1 Einzelmessung	35
3.2 Mehrfachmessung	36
3.2.1 Parameterschätzung einer Normalverteilung	38
3.2.2 Parameterschätzung einer logarithmischen Normalverteilung	39
3.2.3 Median	40
3.2.4 Quantile	41
3.2.5 Gewichteter Mittelwert	41
3.3 Indirekte Messung	42
3.4 Datenausgleich nach der Methode der kleinsten Quadratsumme	43
3.4.1 Anwenden der Methode der kleinsten Quadratsumme	45
3.4.2 Das Bestimmtheitsmaß	48
3.4.3 Der χ^2 -Test	49
3.4.4 Anwendbarkeit auf überbestimmte Systeme	51
3.5 Testen von Hypothesen	52

3.5.1	Die Prüfung des Erwartungswertes bei unbekannter Varianz	55
3.5.2	Der Vergleich von Erwartungswerten bei unbekanntem Varianzen	55
3.5.3	Der χ^2 -Anpassungstest zur Prüfung von Verteilungen	56
3.6	Verträglichkeitsprüfung von Messwerten	57
4	γ-Spektrometrie mit Germanium-Detektoren	59
4.1	Aufbau der Messplätze für die γ -Spektrometrie	59
4.1.1	Der Germaniumdetektor	60
4.1.2	Abschirmung und Nulleffekt	66
4.1.3	Elektronik	67
4.1.4	Wechselwirkung von γ -Strahlung mit dem Detektorkristall	68
4.1.5	Charakteristika von γ -Emissions-Spektren	72
4.2	Kalibrieren der Germanium-Detektoren	76
4.2.1	Energie- und Halbwertsbreitenkalibrierung	76
4.2.2	Kalibrieren bezüglich Liniennachweiswahrscheinlichkeit	76
4.3	Bestimmen von spezifischen Aktivitäten	83
4.4	Qualitätssicherung	92
4.4.1	Kalibrieren von Waagen	92
4.4.2	Volumenbestimmung der Ring- und Petrischalen	92
4.4.3	Prüfen auf gasdichten Verschluss der Ringschalen	93
4.4.4	Reproduzierbarkeit der Probenpositionen	95
4.4.5	Herstellen von verdünnten Standardlösungen	96
4.4.6	Messen von Ringversuchen	96
5	Natürliche Radionuklide in als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde	105
5.1	Bergbau im Erzgebirge	106
5.2	Stand der Forschung	107
5.3	Probenübersicht und Probennahme	109
5.4	Vorbereiten der Bodenproben	110
5.4.1	Trocknen der Bodenproben	110
5.4.2	Zerkleinern und Sieben der Bodenmatrix	114
5.4.3	Skelettanteile	116
5.4.4	Füllen und Verschließen der Messbehältnisse	117
5.5	Auenbodenprofile	117
5.5.1	Statistik der spezifischen Aktivitäten	117
5.5.2	Nuklidspezifische Inventare	123
5.5.3	Verteilung der Radionuklide	126
5.5.4	Auswerten der Radionuklidverhältnisse	135
5.5.5	Zusammenfassung	146
5.6	Oberbodenmischproben	146
5.6.1	Statistik der spezifischen Aktivitäten	146
5.6.2	Verteilung der Radionuklide	149
5.6.3	Auswerten der Aktivitätsverhältnisse	154
5.6.4	Zusammenfassung	157
6	Charakteristische Grenzen für korrelierte Messgrößen	159
6.1	Zur Methode der kleinsten Quadratsumme	160

6.2	Ausgleichen von korrelierten Messgrößen	161
6.2.1	Aufstellen des Modells der Auswertung	161
6.2.2	Vorbereiten der Eingangsdaten	163
6.2.3	Berechnen der Werte interessierender Größen	163
6.2.4	Berechnen der charakteristischen Grenzen	167
6.3	Direkte Minimierung von χ^2	169
6.4	Charakteristische Grenzen bei der Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr	171
6.5	Zusammenfassung	180
A	Laborarbeit	181
A.1	Herstellen von Flächenstandardpräparaten	181
A.2	Herstellen von Kalibrierstandards mit Ringschalen	181
A.3	Verdünnen des Standardpräparats QCY48	182
A.4	Herstellen einer verdünnten ^{210}Pb -Lösung	184
A.5	Volumenmessung von Ring- und Petrischalen	185
A.6	Berechnen der Dichte von Wasser	185
B	Tabellen	187
C	Datenblätter	213
	Literatur	216
	Danksagung	225

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung der Quellen ionisierender Strahlung. ZR = Zerfallsreihe.	12
2.2	Natürliche Quellen ionisierender Strahlung, nach [Bon98].	13
2.3	Säkulares Gleichgewicht in halblogarithmischer Darstellung. Hier ist $\lambda_T = 10 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = T_{1/2}(M)/10$ gewählt.	18
2.4	Säkulares Gleichgewicht in linearer Darstellung. Hier ist $\lambda_T = 10 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = T_{1/2}(M)/10$ gewählt.	18
2.5	Die Aktivitäten der beiden kurzlebigeren Töchter ^{218}Po und ^{214}Pb passen sich nach kurzer Zeit der Aktivität ihrer langlebigen Mutter ^{222}Rn an.	20
2.6	Zwischen Mutter- und Tochternuklid kann sich kein Gleichgewicht einstellen, wenn $T_{1/2}(T) > T_{1/2}(M)$ ist. Hier wurde $\lambda_T = 0,5 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = 2 \cdot T_{1/2}(M)$ gewählt.	21
2.7	Thorium-Zerfallsreihe, nach [KaNu98].	24
2.8	Uran-Actinium-Zerfallsreihe, gezeichnet sind nur die Hauptzweige, nach [KaNu98].	24
2.9	Uran-Radium-Zerfallsreihe, gezeichnet sind nur die Hauptzweige und ^{210}Tl , nach [KaNu98].	24
2.10	Lage der Energieniveaus für die Schalen 5-7, nach [Whi70].	25
2.11	Uranyl-Ion mit vier oder sechs Liganden, aus [Lie80].	27
3.1	Normalverteilung mit $\mu = 2$ und $\sigma = 0,5$	38
3.2	Logarithmische Normalverteilung mit $\mu = 0,5$ und $\sigma = 0,5$	40
3.3	Ausgleichsrechnung am Beispiel simulierter Messdaten. Grundlage der Messdaten bildete die Funktion $y = 3 + 0,05 \cdot x^2$, die an willkürlich und aufsteigend sortierten Stellen x_i ausgewertet und zu der Zufallszahlen $c_{i,\text{rand}}$ addiert wurden: $y_{i,\text{rand}} = 3 + 0,05 \cdot x_i^2 + 2 \cdot c_{i,\text{rand}}$. Die Ausgleichskurve ist durchgezogen gezeichnet.	43
3.4	Die Gesamtabweichung ist die Differenz zwischen Messwert und arithmetischem Mittelwert $y_i - \bar{y}$. Sie unterteilt sich in die beiden Anteile $y_i - \hat{y}_i$ und $\hat{y}_i - \bar{y}$	48
3.5	Dichtefunktionen der χ^2 -Verteilung für $p = 1, 4, 10$. Für $x \rightarrow 0$ geht der Graph mit $p = 1$ gegen Unendlich.	50
3.6	Die Quantile $x_{\text{krit,l}}$ und $x_{\text{krit,r}}$ einer Normal-Verteilung mit ihren Ablehnungsbereichen bei einem zweiseitigen Test.	53
4.1	Aufbau eines γ -Messplatzes, aus [BMU06].	60
4.2	Links: Ersatzschaltbild eines Germaniumdetektors, R = elektrischer Widerstand, C = Kondensator, R_a = Arbeitswiderstand, nach [Abe73]. Über dem Arbeitswiderstand wird das Messsignal abgegriffen. Rechts: Ladungsverteilung über einen NP -Übergang, aus [Rou99]	61

4.3	Links: Verbreiterte Raumladungszonen bei Betrieb in Sperrrichtung, aus [Rou99]. Rechts: Der Halbleiterdetektor als Festkörper-Ionisationskammer, $S =$ Strahlungs-Quant, $U =$ Spannung, aus [Her99].	62
4.4	Mit N^+ - und P^+ -Schichten präparierte P -Typ- und N -Typ-Kristalle.	63
4.5	Durch „Umbiegen“ nach unten entsteht der koaxiale Kristall.	64
4.6	Links: Koaxialer und planarer Kristall, nach [Deb80]. Rechts: Mit N -Typ-Kristallen lassen sich kleinere Energien messen, weil die Totschicht dünner ist, nach [Ann98]	64
4.7	Ein anfangs im Rauschen untergehendes Signal wird erkennbar, wenn sich das Rauschen reduzieren lässt.	66
4.8	Der ladungsempfindliche Vorverstärker integriert die Ladungsimpulse $I(t)$ und erzeugt am Ausgang das Spannungssignal $U(t)$, nach [Gil95].	68
4.9	Wirkungsquerschnitte für Photo- und Comptoneffekt sowie für die Paarbildung in Abhängigkeit von der Energie, aus [Ann98].	69
4.10	Links: Beschuss einer Monolage aus Atomen eines Kristallgitters. Rechts: Der effektive Querschnitt eines Atoms kann größer sein als der physikalische Querschnitt.	70
4.11	Elektronisches Rauschen trägt zur Linienverbreiterung bei, aus [Nic74].	73
4.12	Charakteristische Linien im Spektrum von ^{40}K . DE = double escape, SE = single escape, aus [Kno00], digital bearbeitet.	75
4.13	Charakteristische Linien im Spektrum von ^{60}Co : Zu sehen ist auch die Summenlinie bei 1505 keV. DE = double escape, SE = single escape, aus [Kno00].	75
4.14	Bestimmen der Summationskorrekturen für ^{88}Y und ^{60}Co durch lineare Regression und Vergleich mit daraus gewonnen Modellwerten. Die Messpunkte der genannten Nuklide sind mit Pfeilen markiert.	79
4.15	Definition der charakteristischen Grenzen mit $u_0 = \tilde{u}(0)$ und $u_1 = \tilde{u}(a^\#)$, aus [Gil95], digital bearbeitet.	85
4.16	Die Linie des ^{210}Pb bei 46,5 keV wies eine deutliche Linienasymmetrie auf, wenn mit einem Flächenstandard kalibriert wurde. Bei ihrer Auswertung wurde darauf geachtet, den Linienbereich nicht zu klein zu wählen und die Stufe im Untergrund zu berücksichtigen, [Deb88], digital bearbeitet.	90
4.17	Manuelle Linienanpassung mit einer Sprungfunktion als Untergrund für den Detektor BENNO. Gezeigt ist die ^{210}Pb -Linie als Ausschnitt aus einem Spektrum mit einer Standard-oben-Messung.	91
4.18	Verteilungen von Ausläufer und Linie. Die Rohdaten des Ausläufers wurden mit der Funktion $f(K) = c_1 K (K - c_2)^{c_3} \exp\left(-\frac{(K-c_4)^2}{2 c_5^2}\right)$ geglättet, $K =$ relative Kanallage zum linken Randkanal, $c =$ Konstanten.	91
4.19	Die Verteilungen von Ausläufern in Abhängigkeit von der Zählrate.	92
4.20	Für 40 Proben wurde $a(^{226}\text{Ra})$ gegen $a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$ aufgetragen. Der Radonverlust ergab sich aus der Steigung der Ursprungsgeraden, die durch Ausgleichen der Messpunkte entstand.	94
4.21	Die Aktivitätsverhältnisse $a(^{226}\text{Ra})/a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$ von 40 gleichartig in Ringschalen verschlossenen Proben streuen zufällig um den arithmetischen Mittelwert. Eingezeichnet ist das 95 %-Vertrauensband auf der Basis einer Normalverteilung.	95
4.22	Vergleich zwischen Mess- und Referenzwerten der Probe IAEA444 für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte wurden zeitkorrigiert.	98

4.23	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 a nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus dieser Arbeit für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind zeitkorrigiert.	100
4.24	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 a nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind zeitkorrigiert.	101
4.25	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 anhand eines Spektrums 0,28 a nach dem Referenzdatum mit alter Kaibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind nicht zeitkorrigiert.	101
4.26	Die Messungen an Ring- und Petrischalen sind hoch korreliert und weisen auf eine systematische Abweichung hin. Der Ausreißer ist markiert.	102
4.27	Vergleich der Messungen des ^{210}Pb in Ring- und Petrischalen. Hier wurden alle Profilproben des Auenbodenprojekts aufgetragen. Oben links ist der Ausreißer makriert.	103
4.28	Vergleich der Messungen des ^{210}Pb in Ring- und Petrischalen. Hier wurden alle Oberbodenmischproben des Auenbodenprojekts aufgetragen.	104
5.1	Übersichtskarte von Sachsen mit den Probenahmepunkten für Oberbodenmischproben und Profile.	106
5.2	Die zufällige Streuung der Messwerte um die Trendkurve der Zeitreihe und möglicherweise schon die Trendfunktion selbst machen die mehrfache Messung des gleichen Werts in direkter Folge sehr unwahrscheinlich. Hier ist θ die Temperatur in °C.	111
5.3	Relative Massenverluste der nachgetrockneten Proben nach 7 d. Der arithmetische Mittelwert ist durchgezogen gezeichnet, die Grenzen des 95 %-Vertrauensbereichs gestrichelt.	115
5.4	Vergleich von arithmetischem und geometrischem Mittelwert der Aktivitäten für die untersuchten natürlichen Radionuklide. Eingezeichnet sind die mittlere natürliche spezifische Untergrund-Aktivität für ^{228}Ra und ^{228}Th (blau) sowie der von der SSK empfehlende Richtwert für Radionuklide aus der Uran-Radium-Reihe (rot).	118
5.5	Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testflächen 13 und 31 in halblogarithmischer Darstellung. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Gezeigt sind Minimum, 10 %-Quantil, Median, arithmetischer Mittelwert, 90 %-Quantil und Maximum. Die Begrenzungen der Whiskers stellen die Minima und Maxima dar.	120
5.6	Herleitung der Formel zur Berechnung des nuklidspezifischen Inventars <i>c.</i>	124
5.7	Inventare der untersuchten Nuklide aus der Uran-Radium- und Thorium-Reihe für jedes Profil.	124
5.8	Inventar von ^{137}Cs in jedem Profil. Eingezeichnet ist der für Deutschland geltende Schwankungsbereich der Depositionsdichte (rot-blau) aufgrund des Kernwaffenfallouts für die Jahrtausendwende [SSK2].	125
5.9	Korrelation zwischen ^{228}Ra und ^{228}Th über alle Profilproben. Die Ausgleichsrechnung ergibt einen hohe Korrelation der Datenpunkte unter der Annahme eines linearen Modells.	127

5.10	Korrelation zwischen ^{226}Ra und ^{228}Ra über alle Profilproben. Eingezeichnet ist eine Gerade (rot), in deren unmittelbaren Bereich Datenpunkte liegen, die Aktivitätsverhältnisse von Akzessorien in Gesteinen repräsentieren. Deutlich zu sehen, ist die Aufprägung von ^{226}Ra , die ohne jede Korrelation vorliegt. . . .	127
5.11	Verteilungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. Um die Unterschiede in den spezifischen Aktivitäten der Profile herauszustellen, sind die Achsen der Diagramme jeder Testfläche gleichskaliert. .	129
5.12	Verteilungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. Um die Feinheiten der Radionuklidverteilungen herauszustellen, sind die Achsen der Diagramme jeder Testfläche verschieden skaliert.	130
5.13	Vergleich der Verteilungen von ^{137}Cs und den Nukliden aus der Uran-Radium-Reihe für die Profile von Testfläche 13.	132
5.14	Vergleich der Verteilungen von ^{137}Cs und den Nukliden aus der Uran-Radium-Reihe für die Profile von Testfläche 31.	133
5.15	3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{238}U für die Profile der Testfläche 13. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.	136
5.16	3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{210}Pb , ^{238}U und ^{226}Ra für die Profile der Testfläche 13. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.	137
5.17	3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{238}U für die Profile der Testfläche 31. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.	141
5.18	3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{210}Pb , ^{238}U und ^{226}Ra für die Profile der Testfläche 31. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.	142
5.19	Korrelationsdiagramme für ^{238}U und ^{235}U (oben) sowie für ^{227}Ac und ^{235}U (unten). Diese Graphiken enthalten die Messpunkte von allen Profilproben und Oberbodenmischproben dieser Arbeit.	145
5.20	Vergleich der arithmetischen und geometrischen Mittelwerte der natürlichen Radionuklide für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09]. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde, MW = arithmetischer Mittelwert, GeoMW = geometrischer Mittelwert.	147
5.21	Verteilung der Radionuklide aus der Uran-Radium- und Thorium-Reihe entlang der Mulde. Die obere Graphik zeigt die Verteilungen in den einzelnen Proben der Testflächen. In der unteren Graphik wurden alle Proben einer Testfläche über den gewichteten Mittelwert zusammengefasst.	150
5.22	Verteilungen der spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{230}Th auf den Testflächen. Dargestellt sind die gewichteten Mittelwerte jeder Testfläche. Außerdem ist die natürliche spezifische Untergrund-Aktivität von 40 Bq/kg eingetragen worden. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.	152
5.23	Verteilung der spezifischen Aktivitäten von ^{40}K auf den Testflächen. Zum Vergleich ist die mittlere ^{40}K -Konzentration in der Erdkruste angegeben. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.	153
5.24	Verteilung der spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs auf den Testflächen. Zum Vergleich ist der Mittelwert aus dem Jahre 2003 für Oberböden aus Sachsen angegeben. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.	153
5.25	Korrelationsdiagramm von ^{228}Ra und ^{228}Th für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].	154
5.26	3-Nuklid-Plots für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].	155

5.27	Korrelationsdiagramm von ^{235}U und ^{227}Ac für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].	157
6.1	Prozess der Auswertung - Eingangsdaten gehen in das Modell ein und werden mit dem „Ausgleichsapparat“ zu Schätzwerten für die Ergebnisgrößen \mathbf{Y}_i und zu verbesserten Schätzwerten für die Eingangsgrößen \mathbf{X}_i weiterverarbeitet.	166
6.2	Verfahren zur Ermittlung von $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$	167
6.3	Iterative Bestimmung der Nachweisgrenze mit dem Verfahren von Abbildung (6.2). Die Iteration wird abgebrochen, wenn die Abweichung δ zwischen zwei aufeinander folgenden Werten für die Genauigkeitsansprüche des Anwenders hinreichend klein und Konvergenz erkennbar ist.	168
A.1	Eine Grenzformel von Methylviolett.	183

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die vier Zerfallsreihen, nach [Iva92].	22
2.2	Übersicht über die in der γ -Spektrometrie genutzten säkularen Gleichgewichte, Halbwertszeiten nach [KaNu98].	23
2.3	Die natürlich vorkommenden Kalium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98] [Rie90]. AZA = Atomzahlanteil.	25
2.4	Die natürlich vorkommenden Thorium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98]. AZA = Atomzahlanteil, p = Emissionswahrscheinlichkeit.	26
2.5	In der γ -Spektrometrie benutzte Linien des ^{228}Th und ^{228}Ra , nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.	26
2.6	Die natürlich vorkommenden Uran-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98]. AZA = Atomzahlanteil.	28
2.7	Zum Nachweis von ^{238}U und ^{235}U benutzte Linien in der γ -Spektrometrie, nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.	28
2.8	Die natürlich vorkommenden Radium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98].	31
2.9	In der γ -Spektrometrie benutzte Linien zum Nachweis der natürlichen Radium-Isotope, nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.	31
3.1	Berechnete Kennwerte einer Messwertverteilung	37
3.2	Vorbereitung der Messdaten für die Ausgleichung	45
3.3	Erweiterte Tabelle zur Ausgleichung	46
3.4	Aufbau einer Tabelle zur Datenauswertung beim χ^2 -Anpassungstest.	57
4.1	Zum Kalibrieren verwendete Radionuklide des Präparats QCY48, Daten aus [Deb80]. p = Emissionswahrscheinlichkeit, $T_{1/2}$ = Halbwertszeit.	77
4.2	Vergleich von berechneten Summationskorrekturen mit Literaturwerten. Angegeben sind die Summationskorrekturen für Messungen an Petri-Schalen nach der Folienmethode. Die letzte Spalte enthält Daten aus [Deb90].	80
4.3	In dieser Arbeit untersuchte Nuklide.	88
4.4	Empirisch bestimmte Summationskorrekturen für den Detektor LIESE, Δ_{rel} = relative Abweichung, r^2 = Determinationskoeffizient.	89
4.5	Volumina verwendeter Messgeometrien.	93
4.6	Kennwerte der Verteilung des Aktivitätsverhältnisses $a(^{226}\text{Ra})/a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$	94
4.7	Validierung der Auswerteverfahren an der Probe IAEA444 für den Detektor LIESE.	97
4.8	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 Jahre nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus dieser Arbeit für den Detektor LIESE.	99
4.9	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 Jahre nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE.	99

4.10	Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 anhand eines Spektrums 0,28 Jahre nach dem Referenzdatum mit alter Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind nicht zeitkorrigiert.	100
5.1	Daten der Nachtrocknung - Mittelwerte und Standardabweichungen der relativen Massenverluste nach 7 d Trocknungszeit.	114
5.2	Relative und absolute Massenzunahme (MZ) beim Diffusionsexperiment nach einer Zeit von 51 d. \hat{m}_0 bezeichnet die ausgeglichene Masse am Anfang des Experiments.	114
5.3	Mittelwerte und Standardabweichungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. \bar{a} = arithmetisches Mittel, s_a = Standardabweichung der Messwerte, \bar{a}_g = geometrisches Mittel, s_g = Standardabweichung des geometrischen Mittels.	118
5.4	Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testflächen 13. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Angegeben sind die Anzahl der Messwerte N , das Minimum a_{\min} und das Maximum a_{\max} , das 10 %- Quantil a_{10} und das 90 %-Quantil a_{90} sowie den Median a_M	122
5.5	Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testfläche 31. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Angegeben sind die Anzahl der Messwerte N , das Minimum a_{\min} und das Maximum a_{\max} , das 10 %- Quantil a_{10} und das 90 %-Quantil a_{90} sowie den Median a_M	122
5.6	Vergleich der arithmetischen und geometrischen Mittelwerte für die Zwickauer Mulde (ZM) und Vereinigte Mulde (VM). \bar{a} = arithmetischer Mittelwert, \bar{a}_g = geometrischer Mittelwert.	148
5.7	Kennwerte der Verteilungen der spezifischen Aktivitäten an der Zwickauer Mulde (ZM) und Vereinigten Mulde (VM). Angegeben sind die Anzahl der Messwerte, Minimum, 10 %-Quantil, Median, 90 %Quantil und Maximum.	149
B.1	Technische Daten der für die γ -Spektrometrie verwendeten Detektoren. Be = Beryllium, CE = Carbon Epoxy	187
B.2	Konservativ geschätzte relative Unsicherheiten für Nachweiswahrscheinlichkeiten. Zusätzlich angegeben sind die Kenndaten und Parameter der Ausgleichung.	188
B.3	Schüttdichten der verwendeter Kalibriermatrizen und injizierte Mengen an verdünnten Standardlösungen für Ringschalen mit einem mittleren Volumen von 557 ml (gr.R.) und 230 ml (kl.R.).	188
B.4	Zum Kalibrieren von Waagen benutzte Gewichte.	188
B.5	Zur Auswertung der Probe IAEA444 benutzte Linien, Daten aus [Sch98].	189
B.6	Virialkoeffizienten zur Dichteberechnung von luftgesättigtem Wasser.	189
B.7	Verwendete Modellfunktionen	190
B.8	Dichteabhängige Parameter der Jäckel-Westmeier-Funktion für große Ringschalen (557 ml).	190
B.9	Dichteabhängige Parameter der Jäckel-Westmeier-Funktion für kleine Ringschalen (230 ml).	191
B.10	Für die angegebenen Geometrien benutzte Summationskorrekturen, kl RS = Ringschale (230 ml), gr RS = Ringschale (557 ml), PS = Petrischale (9 cm \times 1,4 cm), Hk = Herkunft, D = [Deb90], G = [Gar01].	192

B.11 Daten zum relativen Wasserverlust (τ) und relativen Skelettanteil (rS) der Profile und Oberbodenmischproben des Auenbodenprojekts. s_{rest} = Restvarianz der Ausgleichung, r^2 = Determinationskoeffizient.	193
B.12 Bodenkundliche Daten zum Profil 13/1 des Auenbodenprojekts.	194
B.13 Bodenkundliche Daten zum Profil 13/2 des Auenbodenprojekts.	195
B.14 Bodenkundliche Daten zum Profil 31/1 des Auenbodenprojekts.	196
B.15 Bodenkundliche Daten zum Profil 31/2 des Auenbodenprojekts.	197
B.16 Gauß-Krüger-Koordinaten der Oberbodenmischproben. Angegeben sind die Koordinaten des Eckpunkts, an dem die jeweilige Probennahme begann. TF = Testfläche, RW = Rechtswert, HW = Hochwert, AT = Flussabschnitt, ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde, i.d.A. = in dieser Arbeit	198
B.17 Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts. Es bedeuten: $< G \Leftrightarrow a < a^*$ und $\star \Leftrightarrow a^* < a < a^\sharp$	199
B.18 Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts.	200
B.19 Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts.	201
B.20 Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts. Es bedeuten: $< G \Leftrightarrow a < a^*$ und $\star \Leftrightarrow a^* < a < a^\sharp$	202
B.21 Spezifische Aktivitäten der Oberbodenmischproben aus der Arbeit von LÜLL-AU [Lue09].	203
B.22 Gewichtete Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten der Oberbodenmischproben für jede Testfläche.	204
B.23 Daten zur Berechnung der Flächendepositionen der Profile. Die fett markierten Lagerungsdichten ρ sind die arithmetischen Mittelwerte aus den nicht fett gedruckten Messdaten. Die Unsicherheiten der Mittelwerte sind durch die Standardunsicherheiten gegeben. Die Unsicherheiten der Messdaten wurden mit 10 % angesetzt. Die Trocknungskorrektur k ist ein Schätzwert aus einer Nach-trocknung. Sie korrigiert die Trockenmasse dieser Arbeit auf eine solche bei einer Trocknungstemperatur von 105 °C.	205
B.24 Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.	206
B.25 Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.	207
B.26 Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.	208
B.27 Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.	209
B.28 Nuklidspezifische Inventare für alle Profile bezogen auf die gegrabenen Profiltiefen.	210
B.29 Erste Beurteilung der Aktivitätsverhältnisse unter den Mitgliedern der Uran-Radium-Reihe für die Profilproben. N = Natürliche geochemische Verhältnisse, A = Anthropogene Verhältnisse im Gleichgewicht, U = Mobilisation von Uran, Ra = Kontamination mit Tailing-Material. Die Angaben in der Spalte „Aktivitäten“ dürfen nur paarweise gelesen werden, im Falle von Identitäten gelten sie nicht transitiv.	211
B.30 Erste Beurteilung der Aktivitätsverhältnisse unter den Mitgliedern der Uran-Radium-Reihe für die Oberbodenmischproben. N = Natürliche geochemische Verhältnisse, A = Anthropogene Verhältnisse im Gleichgewicht, U = Mobilisation von Uran, Ra = Kontamination mit Tailing-Material. Die Angaben in der Spalte „Aktivitäten“ dürfen nur paarweise gelesen werden, im Falle von Identitäten gelten sie nicht transitiv.	212

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Diplomarbeit ist im Rahmen des Projekts „Radionuklide in der Umwelt, ihr Transport in Nahrungsketten zum und im Menschen“ entstanden, das 2007 vom Kompetenzverbund Strahlenforschung ins Leben gerufen worden ist. Das Projekt zielt darauf ab, ein besseres Verständnis für das Verhalten von Radionukliden in der Umwelt bishin zum Menschen zu entwickeln. Dafür ist es in drei Abschnitte gegliedert, in denen folgende Punkte untersucht werden:

- Ausbreitungspfade von Radionukliden in Luft, Wasser und Boden,
- mikrobiologische Prozesse an der Schnittstelle Boden-Pflanze und Transportprozesse von Radionukliden in Pflanzen,
- physiologisch begründete, biokinetische Stoffwechselmodelle im Menschen und deren Validierung.

Das Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie Hannover (ZSR) gehört zu den Mitwirkenden des ersten Abschnitts „Ausbreitungspfade von Radionukliden in Luft, Wasser und Boden“. In diesem geht es darum, neue Erkenntnisse über die Exposition des Menschen und der Umwelt mit Radionukliden und deren Quellen zu gewinnen. Am ZSR wird eines der Arbeitspakete dieses Abschnitts bearbeitet. Von Interesse ist dabei der vor allem bergbaulich bedingte Eintrag von Uran und seinen Folgeprodukten in die Auenböden der Mulde. Der Weg der Radionuklide über die Nahrungskette bis zum Menschen soll untersucht werden, um die Strahlenexposition des Menschen abschätzen zu können. Dazu sind die Untersuchungen darauf ausgerichtet, den Eintrag und die Migration von Uran und seinen Folgeprodukten zu quantifizieren. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit der Radionuklide für Pflanzen und Tiere von Interesse. Die Untersuchungen erstrecken sich über den Transport der Radionuklide im Fluss, über ihren Eintrag in die Auenböden durch Aufwurf von Sedimenten bis zur ihrer Migration im Boden.

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit den aus diesem Arbeitspaket hervorgegangenen Bodenproben, die von landwirtschaftlich genutzten Grünflächen von Auen entlang der Zwickauer und Vereinigten Mulde stammen. Ziel ist die γ -spektrometrische Quantifizierung der natürlichen Radionuklide im Hinblick auf den ehemaligen Uranbergbau im Einzugsgebiet der Mulde und die Beurteilung der Ungleichgewichte in den Zerfallsreihen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Bodenproben aus Profilen und Oberbodenmischproben.

Um im Rahmen der γ -Spektrometrie Messwerte sinnvoll beurteilen zu können, ist es unerlässlich Erkennungsgrenzen und Nachweisgrenzen zu berechnen. Dies gilt für jedes analytische Verfahren. In der Kernstrahlungsspektrometrie kann dabei der Fall auftreten, dass zu berechnende Ergebnisgrößen korreliert sind, was die Berechnung der charakteristischen Grenzen erschwert. Ein Beispiel dafür ist die Flüssigkeitszintillationsspektrometrie, mit der Strontium-Isotope in Umweltproben nachgewiesen werden. Sowohl in der DIN-Norm 25482-12 als auch in dem Entwurf des internationalen Standards ISO/DIS 11929 von 2008 wird ein allgemeines Lösungsverfahren zur Berechnung der charakteristischen Grenzen auf der Basis der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme vorgeschlagen, das in dieser Arbeit auf den speziellen Fall der Flüssigkeitszintillationsspektrometrie im Rahmen der Umweltüberwachung von ^{89}Sr und ^{90}Sr angewendet werden soll. Dies ist insofern neu, als das Lösungsverfahren bisher vorwiegend für die Entfaltung von Vielkanalspektren benutzt worden ist.

Die vorliegende Arbeit ist so angelegt, dass die beiden Hauptaufgaben nach einer Einführung in die für diese Arbeit relevanten Grundlagen zur Radioökologie, in die Messdatenauswertung und die γ -Spektrometrie bearbeitet werden. Da der Methodik in der Auswertung von Messdaten eine besondere Rolle im Rahmen der Qualitätssicherung zukommt, ist insbesondere die Ausgleichsrechnung ausführlicher dargestellt. Sie wird in einer Form präsentiert, die die Unsicherheiten von beiden Messwerten eines Datenpunkts im Diagramm berücksichtigt.

Kapitel 2

Radionuklide in der Umwelt

2.1 Natürliche und künstliche Radionuklide

Die bekannten Radionuklide lassen sich in *natürliche* und *künstliche* unterteilen. Zu den natürlichen gehören die so genannten *primordialen* und die *kosmogenen* Radionuklide. Das Adjektiv „primordial“ bedeutet dabei, dass es sich um Nuklide aus der Nukleosynthese noch vor der Erdentstehung handelt. Diejenigen von ihnen mit hinreichend großen Halbwertszeiten sind noch heute zu finden, beispielsweise ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U . Die primordialen Radionuklide gliedern sich in zwei Gruppen: Radionuklide *mit* und *ohne Zerfallsreihen*. Zerfallsreihen bilden die drei Nuklide ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U . Die vierte, die bei ^{237}Np beginnt und daher Neptunium-Reihe heißt, ist wegen der gegenüber geologischen Zeiträumen kurzen Halbwertszeiten ihrer Mitglieder bereits ausgestorben. Zu den Radionukliden ohne Zerfallsreihen gehört beispielsweise ^{40}K . Die kosmogenen Radionuklide entstehen durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit der Luft. Von Bedeutung sind dabei die Reaktionen mit N, O und Ar. So entsteht zum Beispiel aus einer (n,p)-Reaktion an ^{14}N der für die Altersdatierungen wichtige Kohlenstoff ^{14}C . Die primäre kosmische Strahlung verursacht Spallation an den atomaren und molekularen Bestandteilen der Luft und erzeugt dabei die sekundäre kosmische Strahlung, die ganze Kaskaden von Teilchen umfasst. Zu letzteren gehören zum Beispiel Neutronen, Elektronen, Müonen, Kaonen und Protonen. Die Neutronen der sekundären kosmischen Strahlung wechselwirken dann mit den Luftbestandteilen und erzeugen weitere Radionuklide [Sie96] [Bon98]. Von den etwa 80 natürlichen Radionukliden zählen 63 zu primordialen Radionukliden und etwa 15 zu den kosmogenen. Dabei gibt es 45 primordiale Radionuklide mit und 18 ohne Zerfallsreihen. Die Abbildung (2.1) gibt eine Übersicht zur Einteilung der Radionuklide wieder.

Obwohl ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U nur in geringen Konzentrationen natürlicherweise vorkommen, leisten sie zusammen mit ^{40}K den größten Beitrag zur terrestrischen Strahlung. Sie werden von Pflanzen aufgenommen und gelangen direkt oder indirekt über das Tier in die Nahrungskette und damit in den Menschen. Dadurch wird der menschliche Körper von innen ionisierender Strahlung ausgesetzt und muss sich zusätzlich mit den toxischen Wirkungen ihrer Elemente auseinandersetzen. Desweiteren ist das Edelgas ^{86}Rn als Mitglied der drei Zerfallsreihen von großer radioökologischer Bedeutung, weil es nicht nur zur externen Strahlenexposition beiträgt, sondern auch eine hohe Inhalationsdosis verursachen kann. Radioaktive Quellen gehören daher zum natürlichen Inventar der Erde und lassen sich nicht aus dem alltäglichen

Leben wegdenken. Die Abbildung (2.2) soll die radioökologische Situation des Menschen verdeutlichen.

Die Nutzung der Kernenergie hat dazu geführt, dass heute weitere Radionuklide in der Umwelt existieren, die nicht zum natürlichen Inventar der Erde gezählt und als künstlich bezeichnet werden. Dazu gehören die Spalt- und Aktivierungsprodukte wie sie beim Normalbetrieb von Reaktoren oder Wiederaufarbeitungsanlagen entstehen, aber auch bei der militärischen Nutzung der Kernenergie freigesetzt werden. Beispiele sind ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{129}I und ^{241}Am . Genau betrachtet hat die Nukleosynthese auch die Radionuklide hervorgebracht, die heute als künstlich bezeichnet werden. Ihre Halbwertszeiten sind jedoch so kurz, dass sie heute nur noch in sehr geringen oder nicht mehr messbaren Konzentrationen vorliegen. Zwar entstehen künstliche Radionuklide auch aus neutroneninduzierten Reaktionen an schweren Nukliden, wobei die Neutronen aus der kosmischen Strahlung stammen, aber ihre Produktionsrate ist extrem klein. Jedes erhöhte Vorkommen solcher Radionuklide muss deshalb anthropogenen Ursprungs sein. Aus dieser Sicht ist das Adjektiv „künstlich“ gerechtfertigt. In Medizin und Technik werden weitere künstliche Radionuklide verwendet. So ist zum Beispiel $^{99\text{m}}\text{Tc}$ bei der Diagnostik von Schilddrüsenerkrankungen wichtig [Ps98]. Ein Beispiel aus der Technik ist die Durchstrahlungsprüfung von Werkstoffen mit γ -Strahlern wie ^{192}Ir [DIN3].

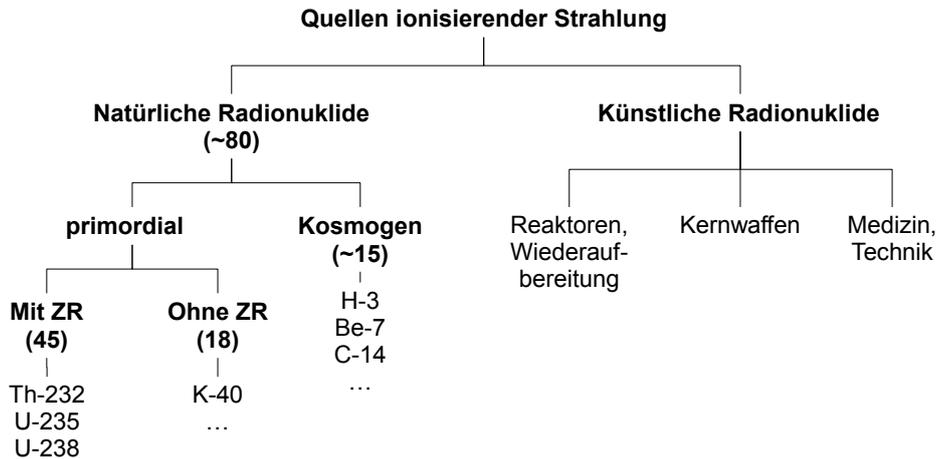


Abbildung 2.1: Einteilung der Quellen ionisierender Strahlung. ZR = Zerfallsreihe.

2.2 Zerfall und Wachstum in Zerfallsreihen

Die Radionuklide ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U sind die so genannten *Mutternuklide* von drei Zerfallsreihen: die Thorium-, Uran-Actinium- und Uran-Radium-Zerfallsreihe. Ein Mutternuklid zerfällt dabei in ein *Tochternuklid*, das weiterzerfällt und neue Tochternuklide bildet, bis ein stabiles Nuklid entstanden ist. Die Tochternuklide werden demnach nicht nur gebildet, sondern zerfallen auch wieder. Jedes Tochternuklid ist damit auch ein Mutternuklid, mit Ausnahme des stabilen Endproduktes einer Reihe. Zerfall und Wachstum folgen dabei einem exponentiellen Gesetz. Ein einprägsames und interessantes Beispiel zum Herleiten einer Wachstumsformel geben BECKER und DÖRFLER [Bec86]:

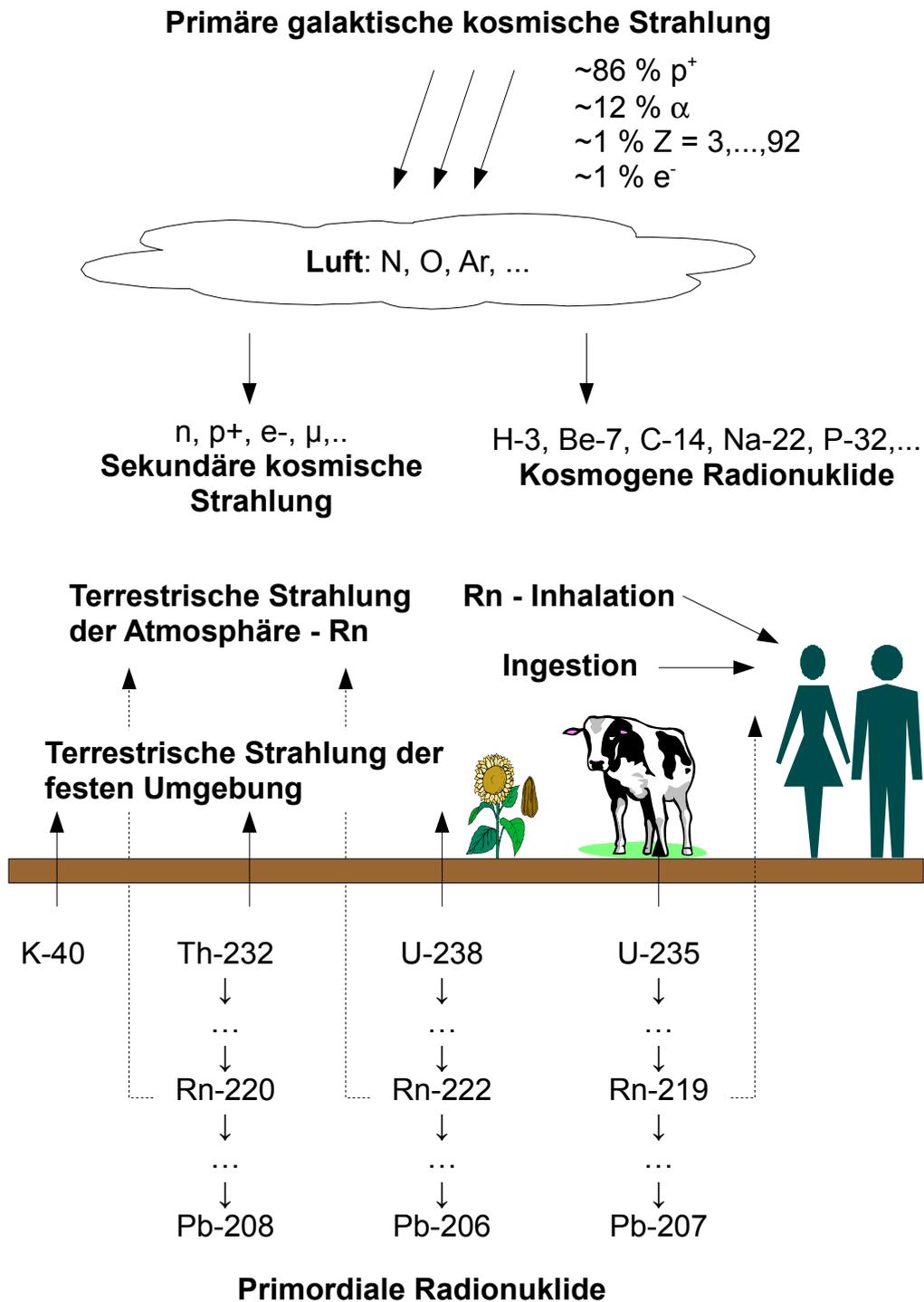


Abbildung 2.2: Natürliche Quellen ionisierender Strahlung, nach [Bon98].

„In einem Kinderheim sind die Masern ausgebrochen. Wenn z.B. 30 % der Kinder schon erkrankt sind, können wir diese Tatsache durch die Formel $p = 0,3$ ausdrücken. Es stellt sich die Frage, wieviele Kinder am nächsten Tag krank sein werden. (Gesundwerden gibt es in unserem einfachen Modell leider nicht.) Die Regel, nach der sich der Ansteckungsvorgang abspielt, wird mit $f(p)$ bezeichnet. Eine richtige Beschreibung der Ansteckung wird durch folgende Regel beschrieben: " $f(p) = p + z$ ". Das heißt zu dem vorhandenen " p " kommt ein Zuwachs " z " hinzu.

Der Wert von z , der Zuwachs an kranken Kindern, hängt sicher von der Zahl der bereits kranken Kinder p ab. [...] Man kann sich gut vorstellen, dass z auch von der Zahl der gesunden Kinder $[(1-p)]$ abhängt, denn es ist kein Zuwachs möglich, wenn bereits alle krank im Bett liegen. [...] Da sich die Kinder nicht alle treffen und auch nicht jeder Kontakt zu einer Ansteckung führt, taucht in der Formel für z auch noch ein Kontaktfaktor " k " auf.“

Der Zuwachs z und die Funktion $f(p)$ für den Ansteckungsvorgang lauten dann:

$$z = k \cdot \underbrace{p}_{\text{Kranke}} \cdot \underbrace{(1-p)}_{\text{Gesunde}} \quad (2.1)$$

$$f(p) = p + k \cdot p \cdot (1-p)$$

Wird das "Masern-Modell" auf das Anwachsen der Zahl der Atome eines Tochternuklids übertragen, so bedeutet das, dass der Zuwachs von der Anzahl der vorhandenen Atome des Mutternuklids und von einem "Kontaktfaktor", in diesem Fall von der Zerfallskonstante der Mutter abhängen sollte. Das erscheint plausibel, weil die Tochter nur wachsen kann, wenn eine Mutter existiert und zerfällt. Bereits entstandene Atome des Tochternuklids können keinen Beitrag leisten. Deshalb ergibt sich für das "radioaktive Wachstum" des Tochternuklids z_w :

$$z_w = \lambda_M \cdot N_M \quad (2.2)$$

N_M = Anzahl der Atome des Mutternuklids
 λ_M = Zerfallskonstante des Mutternuklids

Der Zerfall des Tochternuklids, z_z , lässt sich nun auf einfache Weise ableiten: Aus dem Vorigen ist plausibel, dass die Zahl der zerfallenden Atome von der Zahl der vorhandenen abhängt. Der "Kontaktfaktor" ist diesmal die Zerfallskonstante der Tochter λ_T . Da es sich um einen Zerfall handelt, muss z_z negativ sein:

$$z_z = -\lambda_T \cdot N_T \quad (2.3)$$

N_T = Anzahl der Atome des Tochternuklids
 λ_T = Zerfallskonstante des Tochternuklids.

Um die zeitliche Entwicklung von N_T vollständig zu beschreiben, müssen Wachstum und Zerfall addiert werden. Die daraus hervorgehende Gleichung (2.4) kann auf alle Tochternuklide einer Zerfallsreihe angewendet werden.

$$\begin{aligned} \frac{dN_T}{dt} &= z_w + z_z \\ &= \lambda_M \cdot N_M - \lambda_T \cdot N_T \end{aligned} \quad (2.4)$$

Das Zerfallsgesetz in der Form $z_z = -\lambda_T \cdot N_T$ beschreibt nur das mittlere Verhalten einer großen Anzahl von zerfallenden Kernen. Ist die Konzentration eines Radionuklids sehr gering, kommt es zu statistischen Schwankungen und zu Abweichungen vom exponentiellen Zerfallsgesetz [Ger97]. Der statistische Aspekt des Zerfallsprozesses besteht in der Annahme, dass die Zerfallswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für alle Kerne einer Sorte in einem Ensemble gleich ist und die Zerfälle unabhängig voneinander stattfinden [Her99].

Die Zerfallskonstante λ gibt dabei den Anteil der vorhandenen Atome an, der pro Sekunde zerfällt. Sie wird daher auch als *Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde* oder als *relative Zerfallsrate* aufgefasst. Das ist so zu verstehen: Von den Kernen eines Ensembles zerfällt pro Sekunde eine bestimmte Anzahl. Wird diese auf die Gesamtzahl der Kerne vor einem Zerfall bezogen, ergibt sich die relative Häufigkeit, mit der Kerne zerfallen. Sie definiert die Zerfallswahrscheinlichkeit im Sinne der *klassischen Wahrscheinlichkeit* nach Laplace [Bos95]. Da die Zerfälle immer innerhalb einer bestimmten Zeit stattfinden, ist diese Wahrscheinlichkeit auf eine Zeit zu beziehen. So ergibt sich je nach Standpunkt die Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde oder die relative Zerfallsrate [LexPhy5]. Das bedeutet:

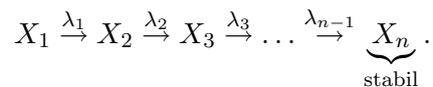
$$\lambda = \underbrace{\frac{dN}{N}}_{\text{Zerfallsrate}} = \underbrace{\frac{dp}{dt}}_{\text{Zerfallswkt./s}} \quad (= \text{const.}) \quad (2.5)$$

p = Zerfallswahrscheinlichkeit
 dN = Zahl der innerhalb dt zerfallenden Kerne
 N = Gesamtzahl aller Kerne vor dem Zerfall

Für die Zerfallskonstante lässt sich zeigen, dass gilt:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}. \quad (2.6)$$

Ausgangspunkt sei nun eine Zerfallsreihe mit n Mitgliedern ($n \in \mathbb{N}$), auf die die Gleichung (2.4) angewendet werden soll:



Für das Mutternuklid X_1 kann nur das Zerfallsgesetz aufgeschrieben werden. Für alle Tochternuklide gilt die Gleichung (2.4). Das führt zu einem System von Differenzialgleichungen erster Ordnung [Lie80] [May84]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 \cdot N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \\ \frac{dN_3}{dt} &= \lambda_2 \cdot N_2 - \lambda_3 \cdot N_3 \\ &\vdots \\ \frac{dN_n}{dt} &= \lambda_{n-1} \cdot N_{n-1} - \lambda_n \cdot N_n. \end{aligned}$$

Mit den Ansätzen

$$\begin{aligned}
 N_1 &= C_{11} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \\
 N_2 &= C_{21} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{22} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \\
 N_3 &= C_{31} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{32} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + C_{33} \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t} \\
 &\vdots \\
 N_n &= C_{n1} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{n2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \dots + C_{nn} \cdot e^{-\lambda_n \cdot t}
 \end{aligned}$$

und den Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned}
 N_1(t=0) &> 0 \\
 N_2(t=0) &= N_3(t=0) = \dots = N_n(t=0) = 0
 \end{aligned}$$

lässt sich eine Lösung für das k -te Glied einer Zerfallsreihe berechnen ($k = 2, \dots, n$):

$$N_k(t) = C_{k1} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + C_{k2} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \dots + C_{kk} \cdot e^{-\lambda_k \cdot t}, \quad (2.7)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned}
 C_{k1} &= \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{k-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1) \cdot \dots \cdot (\lambda_k - \lambda_1)} \cdot N_1(0) \\
 C_{k2} &= \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{k-1}}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (\lambda_3 - \lambda_2) \cdot \dots \cdot (\lambda_k - \lambda_2)} \cdot N_1(0) \\
 &\vdots \\
 C_{kk} &= \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{k-1}}{(\lambda_1 - \lambda_k) \cdot (\lambda_2 - \lambda_k) \cdot \dots \cdot (\lambda_{k-1} - \lambda_k)} \cdot N_1(0).
 \end{aligned}$$

Für den Fall einer stabilen Tochter X_n , wie sie in den drei natürlichen Zerfallsreihen vorkommt, ist $\lambda_n = 0$ zu setzen, wenn N_n berechnet werden soll.

Um aus der momentanen Teilchenzahl $N_k(t)$ die zugehörige Aktivität zu berechnen, muss lediglich mit der Zerfallskonstanten λ_k multipliziert werden. Nach der Zeit abzuleiten, wäre unzulässig, weil die Gleichung

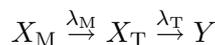
$$A = -\frac{dN}{dt}$$

nur für den Zerfall definiert ist und keinen Zuwachs berücksichtigt. Also folgt für die Aktivität $A_k(t)$:

$$A_k(t) = \lambda_k \cdot N_k(t).$$

2.3 Radioaktives Gleich- und Ungleichgewicht

Wenn zwei Radionuklide als Mutter- und Tochternuklid (X_M, X_T) in einem genetischen Zusammenhang stehen und ihr Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet wird, so lassen sich mindestens drei Fälle unterscheiden, die von dem Verhältnis der Halbwertszeiten beider Nuklide abhängen.



Wenn die Halbwertszeit der Mutter größer oder sehr viel größer ist als die der Tochter, stellt sich ein radioaktives Gleichgewicht zwischen beiden ein. Ist die Tochter langlebiger als die Mutter, kann kein Gleichgewicht entstehen. Die drei Fälle fasst die folgende Übersicht zusammen:

$T_{1/2}(\text{M}) \gg T_{1/2}(\text{T})$	sehr langlebige Mutter	säkulares Gleichgewicht
$T_{1/2}(\text{M}) > T_{1/2}(\text{T})$	langlebige Mutter	transientes Gleichgewicht
$T_{1/2}(\text{M}) < T_{1/2}(\text{T})$	langlebige Tochter	kein Gleichgewicht.

$T_{1/2}(\text{M}) =$ Halbwertszeit der Mutter

$T_{1/2}(\text{T}) =$ Halbwertszeit der Tochter

Die Aktivität der Tochter kann mit den Gleichungen aus dem letzten Abschnitt berechnet werden. Daraus folgt das Aktivitätsverhältnis zwischen Mutter- und Tochternuklid in der Form:

$$\begin{aligned} A_{\text{T}}(t) &= A_{\text{M}}(t=0) \cdot \frac{\lambda_{\text{T}}}{\lambda_{\text{T}} - \lambda_{\text{M}}} \cdot \left(e^{-\lambda_{\text{M}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{T}} \cdot t} \right) \\ \Rightarrow \frac{A_{\text{T}}(t)}{A_{\text{M}}(t)} &= \frac{\lambda_{\text{T}}}{\lambda_{\text{T}} - \lambda_{\text{M}}} \cdot \left(1 - e^{-(\lambda_{\text{T}} - \lambda_{\text{M}}) \cdot t} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.3.1 Säkulares Gleichgewicht

Im Fall des säkularen Gleichgewichts ist die Halbwertszeit des Mutternuklids wesentlich größer als die des Tochternuklids: $T_{1/2}(\text{M}) \gg T_{1/2}(\text{T})$. Daraus folgt nach Gleichung (2.6), dass sich die Zerfallswahrscheinlichkeiten umgekehrt verhalten: $\lambda_{\text{M}} \ll \lambda_{\text{T}}$. Damit kann λ_{M} in Gleichung (2.8) vernachlässigt werden, und das Aktivitätsverhältnis wird von der Halbwertszeit des Tochternuklids bestimmt:

$$\frac{A_{\text{T}}(t)}{A_{\text{M}}(t)} = 1 - e^{-\lambda_{\text{T}} \cdot t} \quad (2.9)$$

$$= 1 - \exp\left(-\ln(2) \cdot \frac{t}{T_{1/2}(\text{T})}\right). \quad (2.10)$$

Nach sechs Halbwertszeiten der Tochter ist das Aktivitätsverhältnis bereits auf 98,4 % gestiegen. Deshalb kann für Zeiten $t > 6 \cdot T_{1/2}(\text{T})$, spätestens aber für $t > 10 \cdot T_{1/2}(\text{T})$ von einem Gleichgewicht ausgegangen werden:

$$A_{\text{T}}(t) = A_{\text{M}}(t). \quad (2.11)$$

Die Abbildung (2.3) zeigt das Aktivitätsverhältnis $A(t)/A_{\text{M}}(0)$ für Mutter und Tochter in halblogarithmischer Darstellung mit $\lambda_{\text{M}} \cdot t$ als Abszisse. Zu sehen ist, dass die Aktivität des Tochternuklids ansteigt, bis sie größer ist als die des Mutternuklids. Dann fällt sie ab und nähert sich der Aktivität des Mutternuklids innerhalb kurzer Zeit. Letzteres ist anhand von Abbildung (2.4) einfacher zu erkennen. Wenn in einer Zerfallsreihe mehrere wesentlich kurzlebige Tochternuklide auf ein Mutternuklid folgen, so befinden sie sich alle nach hinreichend langer Zeit in sehr guter Näherung mit dem Mutternuklid im Gleichgewicht.

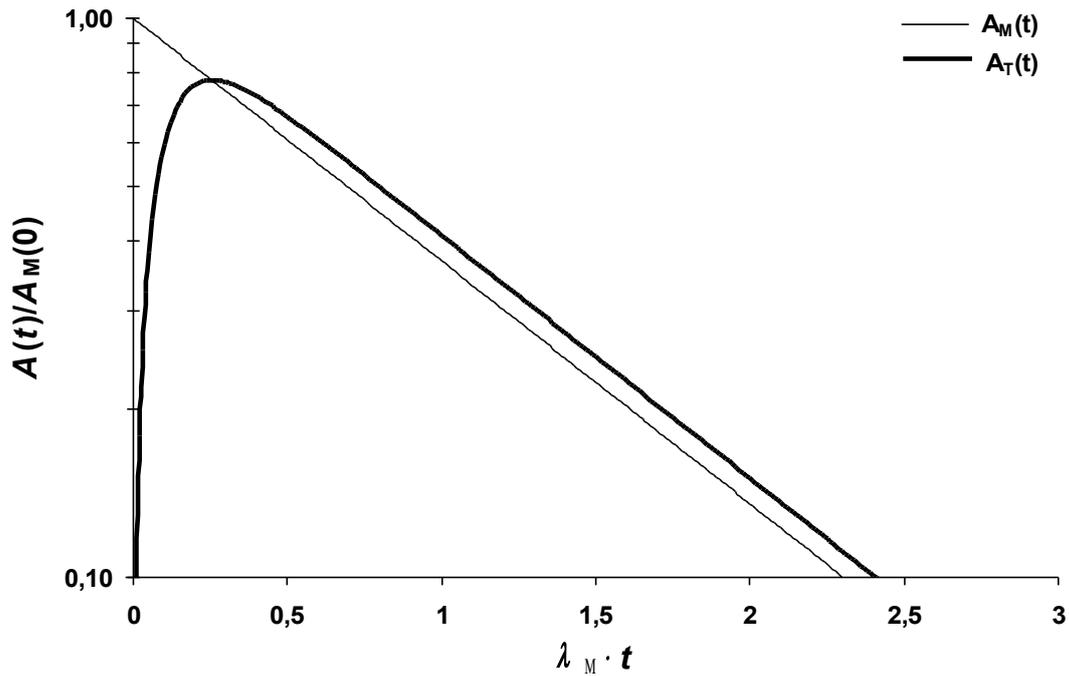


Abbildung 2.3: Säkulares Gleichgewicht in halblogarithmischer Darstellung. Hier ist $\lambda_T = 10 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = T_{1/2}(M)/10$ gewählt.

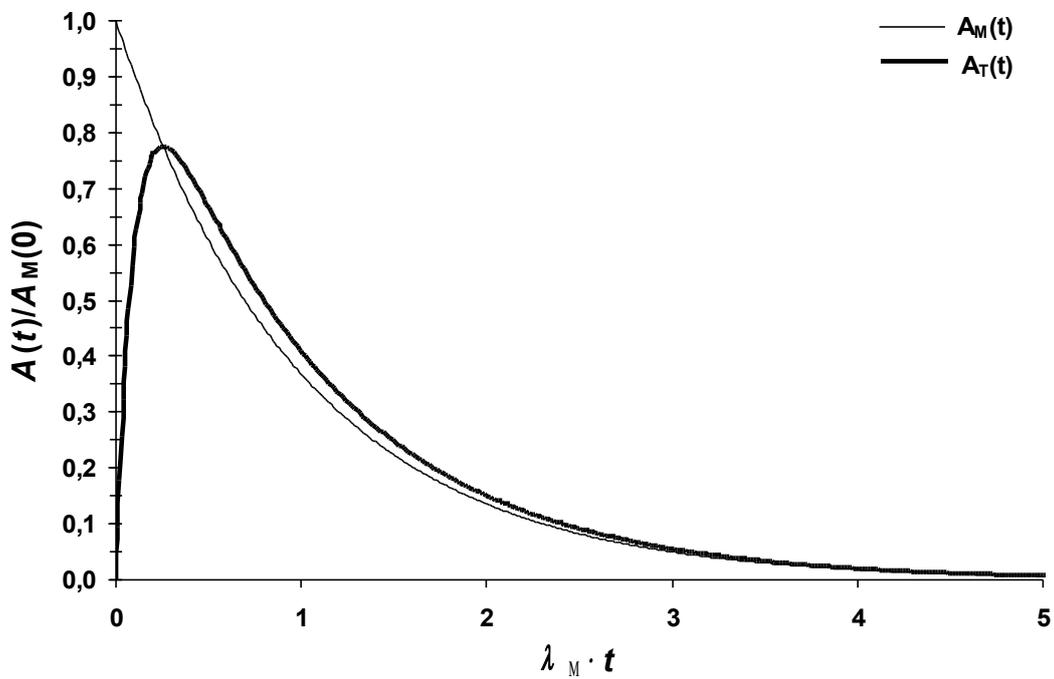


Abbildung 2.4: Säkulares Gleichgewicht in linearer Darstellung. Hier ist $\lambda_T = 10 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = T_{1/2}(M)/10$ gewählt.

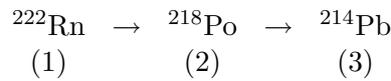
Das liegt daran, dass alle auf den ersten Term folgenden Terme in Gleichung (2.7) für große t und $\lambda_1 \ll \lambda_k$ mit $k = 2, \dots, n$ vernachlässigbar klein werden. Damit bleibt nur der erste übrig und es folgt:

$$N_k = C_{k1} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \quad t \gg 1 \wedge k = 2, \dots, n. \quad (2.12)$$

Das bedeutet, dass die Aktivitäten aller Töchter in sehr guter Näherung gleich der Aktivität der Mutter sind:

$$A_k(t) = A_1(t) \quad t \gg 1 \wedge k = 2, \dots, n. \quad (2.13)$$

Als Beispiel diene das ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ d). Eine bestimmte Menge sei einem ^{238}U -haltigen Präparat entwichen und vollständig von einem Absorber aufgenommen worden. Dann werden dort die Töchter des Radon, ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05$ m) und ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8$ m), einwachsen:



Das Interessante an diesem Fall ist, dass die zweite Tochter eine größere Halbwertszeit als die erste Tochter hat. Die Lösungen für diese Zerfallsreihe lauten nach Gleichung (2.7) [Lie80]:

$$\begin{aligned} A_1(t) &= A_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \\ A_2(t) &= A_1(t) \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t} \right) \\ A_3(t) &= A_1(t) \cdot \lambda_2 \lambda_3 \left(\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-(\lambda_3 - \lambda_1) \cdot t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} \right). \end{aligned}$$

Die Graphen der Funktionen sind in Abbildung (2.5) zu sehen. Sie lassen klar erkennen, dass sich die Aktivitäten der beiden Töchter schnell an die Aktivität der Mutter anpassen. Damit haben auch die Töchter näherungsweise die gleiche Aktivität.

2.3.2 Transientes Gleichgewicht

Im Fall des transienten Gleichgewichts ist die Halbwertszeit des Mutternuklids größer, aber nicht wesentlich größer als die des Tochternuklids: $T_{1/2}(\text{M}) > T_{1/2}(\text{T})$. Daraus folgt nach Gleichung (2.6), dass sich die Zerfallswahrscheinlichkeiten umgekehrt verhalten: $\lambda_{\text{M}} < \lambda_{\text{T}}$. Die Gleichung (2.8) zu vereinfachen, ist hier ausgeschlossen, so dass unverändert gilt:

$$\begin{aligned} \frac{A_{\text{T}}(t)}{A_{\text{M}}(t)} &= \frac{\lambda_{\text{T}}}{\lambda_{\text{T}} - \lambda_{\text{M}}} \cdot \left(1 - e^{-(\lambda_{\text{T}} - \lambda_{\text{M}}) \cdot t} \right) \\ &= \tau_1 \cdot \left(1 - e^{-\ln(2) \cdot \tau_2 \cdot t} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Dabei bedeuten:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{T_{1/2}(\text{M})}{T_{1/2}(\text{M}) - T_{1/2}(\text{T})} \\ \tau_2 &= \frac{T_{1/2}(\text{M}) - T_{1/2}(\text{T})}{T_{1/2}(\text{M}) \cdot T_{1/2}(\text{T})}. \end{aligned}$$

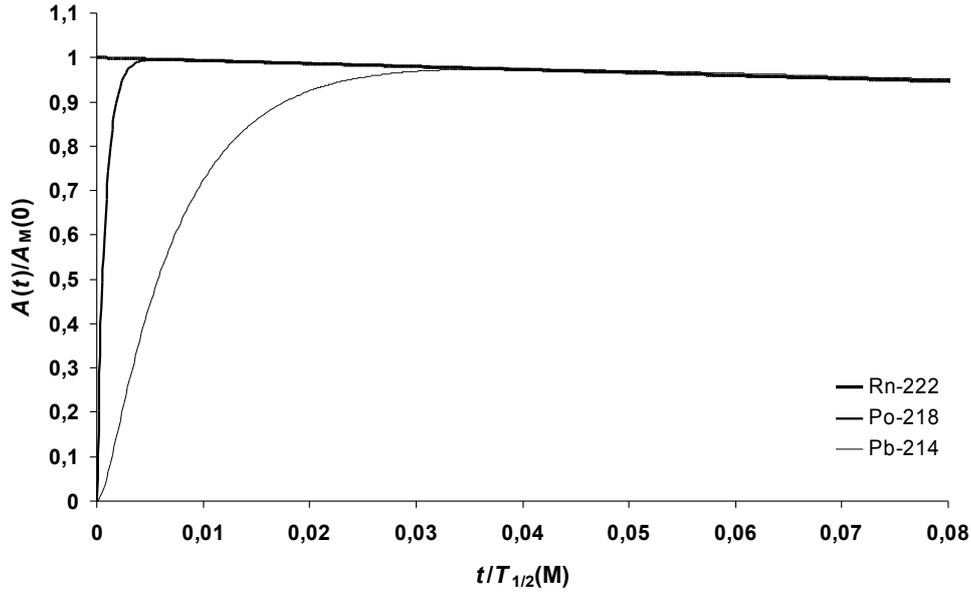


Abbildung 2.5: Die Aktivitäten der beiden kurzlebigeren Töchter ^{218}Po und ^{214}Pb passen sich nach kurzer Zeit der Aktivität ihrer langlebigen Mutter ^{222}Rn an.

Für das Aktivitätsverhältnis sind demnach die Zerfallswahrscheinlichkeiten von beiden Nukliden wichtig. Radioaktives Gleichgewicht ist mindestens zu 98,4 % erreicht, wenn die Bedingung $t > 6 \cdot \tau_2$ erfüllt wird. Spätestens für $t > 10 \cdot \tau_2$ kann von einem Gleichgewicht ausgegangen werden. Dann vereinfacht sich das Aktivitätsverhältnis zu:

$$\begin{aligned} \frac{A_T(t)}{A_M(t)} &= \frac{\lambda_T}{\lambda_T - \lambda_M} \\ &= \tau_1. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Das bedeutet einerseits, dass das Aktivitätsverhältnis wie beim säkularen Gleichgewicht konstant ist, und andererseits, dass es einen konstanten Versatz zwischen den Aktivitäten von Mutter und Tochter gibt. Sie nähern sich also nicht beliebig stark.

2.3.3 Kein Gleichgewicht

Wenn die Halbwertszeit des Tochternuklids größer ist als die des Mutternuklids, $T_{1/2}(T) > T_{1/2}(M)$, kann sich kein Gleichgewicht ausbilden. Dies lässt sich zeigen, indem Gleichung (2.8) umgestellt und die Voraussetzung $\lambda_T < \lambda_M$ ausgewertet wird:

$$\frac{A_T(t)}{A_M(t)} = \frac{\lambda_T}{\lambda_M - \lambda_T} \cdot (e^{(\lambda_M - \lambda_T) \cdot t} - 1) \quad (2.16)$$

Wird an dem Aktivitätsverhältnis der Grenzprozess $t \rightarrow \infty$ durchgeführt, so folgt, dass die Aktivitäten von Mutter und Tochter divergieren. Abbildung (2.6) verdeutlicht die Ursache hierfür ist, dass die Exponentialfunktion wegen $\lambda_M - \lambda_T > 0$ divergiert:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{(\lambda_M - \lambda_T) \cdot t} = \infty \quad \Rightarrow \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A_T(t)}{A_M(t)} = \infty.$$

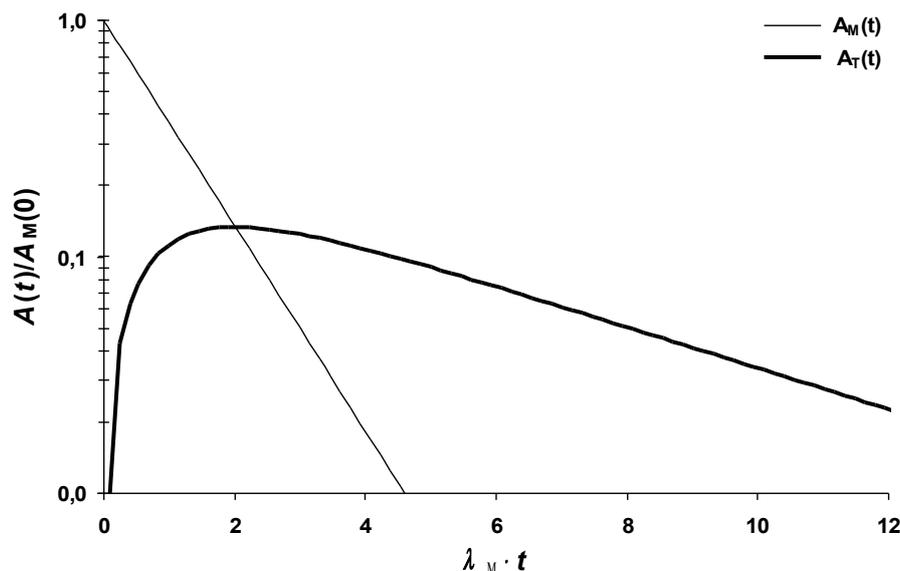


Abbildung 2.6: Zwischen Mutter- und Tochternuklid kann sich kein Gleichgewicht einstellen, wenn $T_{1/2}(T) > T_{1/2}(M)$ ist. Hier wurde $\lambda_T = 0,5 \cdot \lambda_M \Leftrightarrow T_{1/2}(T) = 2 \cdot T_{1/2}(M)$ gewählt.

2.4 Natürliche Zerfallsreihen und säkulares Gleichgewicht

Die Radionuklide ${}^{232}_{90}\text{Th}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$ und ${}^{238}_{92}\text{U}$ bilden die Anfänge der nach ihnen benannten natürlichen Zerfallsreihen. Das sind die Thorium-, die Uran-Actinium- und die Uran-Radium-Zerfallsreihe. Da die Halbwertszeiten der drei primordialen Nuklide groß genug sind, um seit der Nukleosynthese auch geologische Zeiträume überstanden zu haben, liegen sie noch heute vor. Eine vierte Zerfallsreihe beginnt bei ${}^{237}\text{Np}$ und ist wegen der kurzen Halbwertszeiten ihrer Mitglieder bereits ausgestorben. Die längste Halbwertszeit in dieser Zerfallsreihe besitzt das Mutternuklid ${}^{237}\text{Np}$ mit $2,144 \cdot 10^6$ a. Das ist gegenüber geologischen Zeiträumen in der Größenordnung von $5 \cdot 10^9$ a gering [Sie96].

Die Zerfallsreihen entstehen aus ihren Mutternukliden durch α - und β -Zerfälle. Nach einem Zerfall angeregte Tochternuklide können ihre Anregungsenergie abgeben, indem sie γ -Strahlung emittieren. Das macht es möglich, die entsprechenden Nuklide mittels γ -Spektrometrie nachzuweisen.

Die Massenzahlen der Nuklide einer Zerfallsreihe ändern sich bei einem α -Zerfall um vier Einheiten, bei einem β -Zerfall nicht. Das hat zur Folge, dass sich die Massenzahlen A innerhalb der Zerfallsreihen nach einfachen Regeln ändern und nur vier Zerfallsreihen möglich sind. So gilt für die ${}^{232}\text{Th}$ -Reihe $A = 4n$, für die ${}^{237}\text{Np}$ -Reihe $A = 4n + 1$, für die ${}^{238}\text{U}$ -Reihe $A = 4n + 2$ und für die ${}^{235}\text{U}$ -Reihe $A = 4n + 3$ ($n \in \mathbb{N}$). Außer der ${}^{237}\text{Np}$ -Reihe enden alle Zerfallsreihen beim ${}_{82}\text{Pb}$. Die Tabelle (2.1) fasst dies zusammen, und die Abbildungen (2.7) - (2.9) zeigen die natürlichen Zerfallsreihen in der Übersicht. IVANOVICH und HARMON [Iva92] weisen darauf hin, dass die meist sehr kurzlebigen Nuklide oberhalb von ${}^{232}\text{Th}$, die ebenfalls vom Typ $A = 4n$ sind, aus der Nukleosynthese hervorgegangen sein könnten. Gleiches ziehen sie für ${}^{235}\text{U}$ in Betracht. Ihre kurzen Halbwertszeiten ließen sie längst vollständig zu ${}^{232}\text{Th}$ und ${}^{235}\text{U}$ zerfallen.

Tabelle 2.1: Übersicht über die vier Zerfallsreihen, nach [Iva92].

Name der Reihe	Typ	Mutter-/Endnuklid	$T_{1/2}(M)$ (a)	Vorkommen
Thorium	$A = 4n$	$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	$1,39 \cdot 10^{10}$	vorhanden
Neptunium	$A = 4n + 1$	$^{237}\text{Np} \rightarrow ^{209}\text{Bi}$	$2,20 \cdot 10^6$	ausgestorben
Uran-Radium	$A = 4n + 2$	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	$4,47 \cdot 10^8$	vorhanden
Uran-Actinium	$A = 4n + 3$	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	$7,13 \cdot 10^8$	vorhanden

Säkulares Gleichgewicht kann innerhalb einer Zerfallsreihe immer dann erwartet werden, wenn auf ein verhältnismäßig langlebiges Radionuklid weitere folgen, die deutlich kürzere Halbwertszeiten haben. Emittieren diese kurzlebigeren Radionuklide γ -Strahlung, so ist es möglich, die Aktivität des langlebigeren Radionuklids über seine kurzlebigeren Töchter zu bestimmen. Dies wird in der γ -Spektrometrie genutzt. So lässt sich beispielsweise die Aktivität von ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,7$ a) über die Aktivität des kurzlebigeren ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,13$ h) ermitteln. Ein weiteres Beispiel ist ^{226}Ra mit den Töchtern ^{214}Pb und ^{214}Bi . Das säkulare Gleichgewicht zwischen ^{226}Ra und den Nukliden ^{214}Pb und ^{214}Bi gewinnt insbesondere dann an Bedeutung, wenn ^{235}U zwar erkannt, aber nicht nachgewiesen werden kann, und die Aktivität des ^{226}Ra zu bestimmen ist. Das liegt daran, dass die einzige zur Auswertung geeignete γ -Linie des ^{226}Ra bei 186,1 keV mit der Linie des ^{235}U bei 185,7 keV interferiert [Sch98]. Das Auflösungsvermögen von Germanium-Detektoren reicht bei diesen Energien nicht aus, um die Linien zu entfalten. Nur wenn das, was ^{235}U zur gemessenen Linie beiträgt, korrigiert werden kann, lässt sich ^{226}Ra aufgrund seiner Linie bei 186,1 keV auswerten. Eine Alternative bietet dann das säkulare Gleichgewicht mit ^{214}Pb und ^{214}Bi . Allerdings gibt es ein Problem, wenn die Messgefäße nicht gasdicht sind. In diesem Fall kann das Edelgas ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ d) entweichen und das Gleichgewicht stören. In dieser Arbeit erlaubten es fast alle Messungen am ^{235}U , die ^{226}Ra -Linie zu korrigieren. Damit bot sich die Möglichkeit zu überprüfen, ob die Messgefäße gasdicht waren. Dazu wurde die Aktivität von ^{226}Ra mit dem gewichteten Mittelwert der Aktivitäten von ^{214}Pb und ^{214}Bi verglichen. In der ^{232}Th - und der ^{235}U -Reihe stellt das Radon kein Problem dar, weil in diesen Fällen seine Halbwertszeit zu kurz ist, um mit einem nennenswerten Anteil durch die Messgefäßwände und das Klebesiegel zu diffundieren. Die Tabelle (2.2) zeigt, welche säkularen Gleichgewichte in dieser Arbeit genutzt wurden. In den Abbildungen (2.7) - (2.9) sind die verwendeten Radionuklide umrahmt gezeichnet.

2.5 Eigenschaften natürlicher und künstlicher Radionuklide

Nachfolgend werden die chemischen, physikalischen und geochemischen Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Radionuklide zusammengefasst. Wegen der besonderen Bedeutung des Urans im Mulde-Projekt sollen zusätzlich seine wichtigsten toxikologischen Eigenschaften besprochen werden. Ziel ist es, die zusammengetragenen Informationen bei der Auswertung der eigenen Messungen zu benutzen, um die gemessenen Verteilungen der Radionuklide weitestgehend verstehen und interpretieren zu können.

Tabelle 2.2: Übersicht über die in der γ -Spektrometrie genutzten säkularen Gleichgewichte, Halbwertszeiten nach [KaNu98].

Leitnuklid	$T_{1/2}$	bestimmt über	$T_{1/2}$
^{228}Ra	5,7 a	^{228}Ac	6,13 h
^{228}Th	1,9 a	^{212}Pb	10,6 h
		^{212}Bi	60,6 m
		^{208}Tl	3,1 m
^{227}Ac	22 a	^{227}Th	18,7 d
		^{223}Ra	11,4 d
		^{219}Rn	3,9 s
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$ a	^{234}Th	24,1 d
		$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1,2 m
^{226}Ra	1600 a	^{214}Pb	26,8 m
		^{214}Bi	19,8 m

2.5.1 Kalium

Kalium gehört als Alkalimetall der ersten Hauptgruppe des Periodensystems an. Es geht leicht Ionenbindungen ein und bildet in wässrigen Lösungen das einwertige Kation K^+ . Für gesteinsbildende Minerale geben OKRUSCH und MATTHES [Okr05] Ionenradien in Abhängigkeit von der Koordination mit O^{2-} zwischen 159 pm und 168 pm an. Kalium besitzt ein stark negatives Standardpotential (-2,92 V) und ist daher ein unedles Metall. Es reagiert leicht mit Chlor zu KCl. In Salzlagerstätten finden sich zum Beispiel folgende Kaliumsalze: Sylvit KCl, Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kalium wird auch in gesteinsbildende Minerale eingebaut. Am häufigsten ist es in Silikaten vertreten: zum Beispiel Kalifeldspat $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und Kaliglimmer Muskovit $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ [Rie90].

In der Natur tritt Kalium als Gemisch von drei Isotopen auf: ^{39}K , ^{41}K und ^{40}K , siehe Tabelle (2.3). Die ersten beiden Isotope sind stabil, während sich ^{40}K durch Elektroneneinfang in ^{40}Ar und durch β^- -Zerfall in ^{40}Ca umwandelt. In etwa 11 % der Fälle findet ein Elektroneneinfang statt, der einen angeregten ^{40}Ar -Kern entstehen lässt. Dieser gibt seine Anregungsenergie in Form eines γ -Quants mit einer Energie von 1460,83 keV ab [Sch98]. Über dieses Photon wurde Kalium in dieser Arbeit nachgewiesen werden.

Kalium kommt in der Erdkruste mit etwa 2,41 Massenprozent vor [JaBl89]. Durch Witterungseinflüsse, die eine Hydrolyse von kaliumhaltigen Silikaten verursachen, wird es freigesetzt. Sicker- und Porenwässer nehmen es als Kation auf und transportieren es ab. Da Kalium in neu entstehende Minerale eingebaut wird, ist es in Böden gegenüber seinem Ausgangsmaterial meist angereichert. Überwiegend sind es Tonminerale, die Kalium binden. An organische Substanzen bindet es sich nur schwach. Das Kation K^+ wird in die Zwischenschichten von Tonmineralen aufgenommen, um einen Ladungsausgleich zu schaffen. Es ist dabei austauschbar

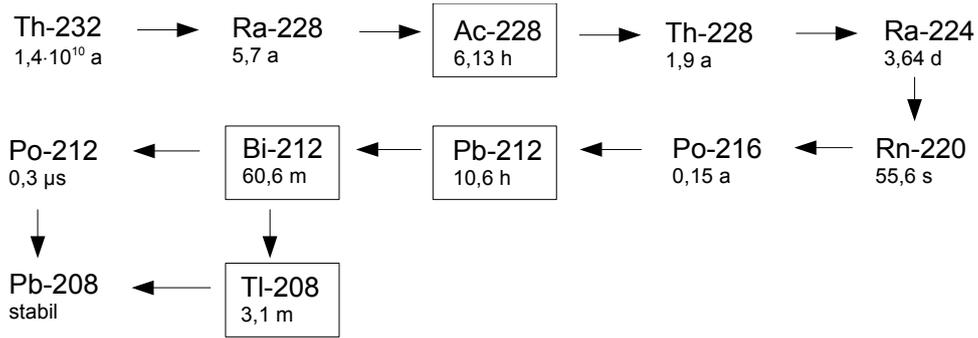


Abbildung 2.7: Thorium-Zerfallsreihe, nach [KaNu98].

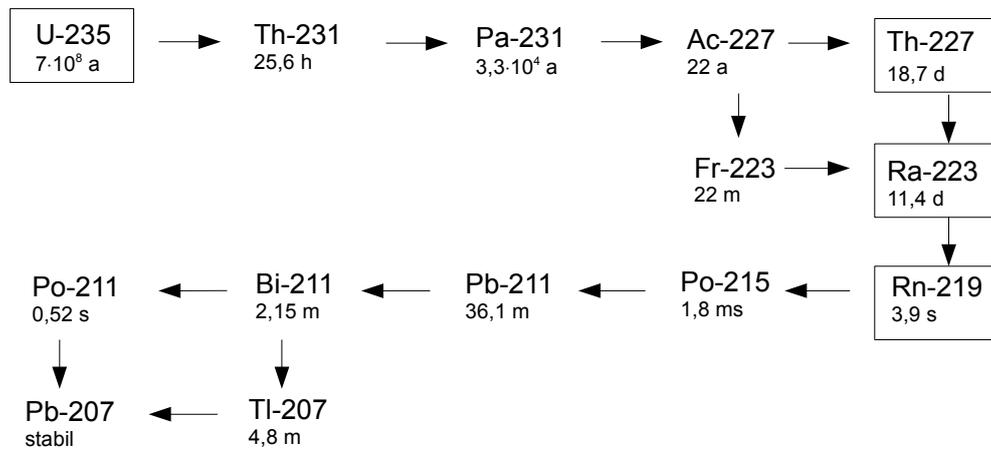


Abbildung 2.8: Uran-Actinium-Zerfallsreihe, gezeichnet sind nur die Hauptzweige, nach [KaNu98].

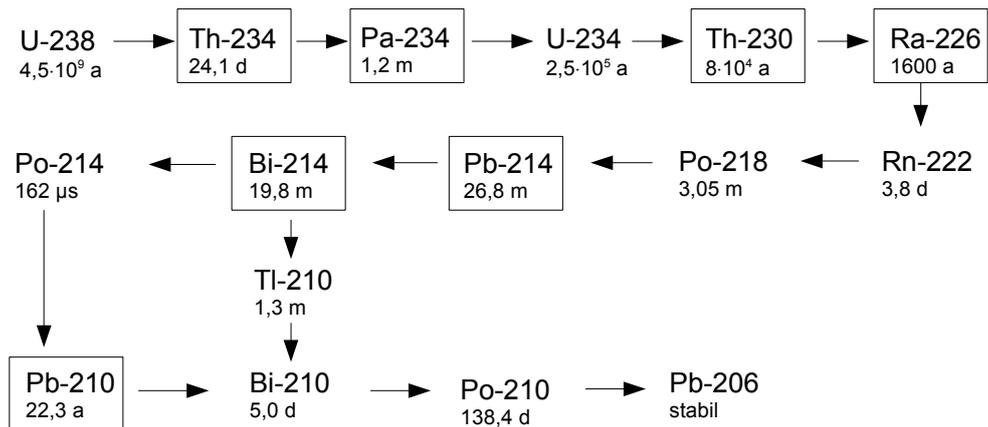


Abbildung 2.9: Uran-Radium-Zerfallsreihe, gezeichnet sind nur die Hauptzweige und ^{210}Tl , nach [KaNu98].

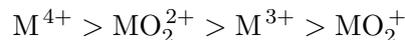
an die Mineraloberfläche gebunden. Bei hohem Kaliumangebot können die Zwischenschichten einiger Tonminerale kontrahieren und das Kalium fixieren. Dann lässt es sich nur noch schwer austauschen. Als Elektrolyt ist es für Pflanze, Tier und Mensch essentiell. Mikroorganismen nehmen Kalium in der Größenordnung von 0,85 % bis 1,75 % bezogen auf die Trockenmasse auf. Für die Gesamtmasse an Kalium in einem Boden ist dies vernachlässigbar [Sie96].

Tabelle 2.3: Die natürlich vorkommenden Kalium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98] [Rie90]. AZA = Atomzahlanteil.

Isotope	$T_{1/2}$ (a)	AZA (%)
^{39}K	∞	93,2581
^{41}K	∞	6,7302
^{40}K	$1,28 \cdot 10^9$	0,0117

2.5.2 Thorium

Im Periodensystem der Elemente gehört Thorium zu den Actinoiden (An). Diese sind elektropositive, reaktive Metalle. Thorium besitzt die Oxidationsstufen II, III und IV. Verständlich wird dies mit einem Blick auf die Elektronenkonfiguration: $5f^0 6d^2 7s^2$. Durch die Abgabe der beiden 7s-Elektronen entsteht die Oxidationsstufe II. Werden nacheinander die 6d-Elektronen betätigt, entstehen die Oxidationsstufen III und IV. Thorium(II) kommt nur selten vor, und Thorium(III) ist nicht stabil. Als Th^{3+} ist es in wässriger Lösung unbeständig. Für Th^{4+} gilt letzteres nicht. In der Oxidationsstufe IV reagieren die Actiniden stark protolytisch und bilden Komplexe. Das Bestreben, mit dem sie hydrolysieren oder Komplexe bilden, kann im Vergleich mit anderen Oxidationsstufen folgendermaßen angeordnet werden [Lie80]:



Die Neigung der An(IV), mit bestimmten Anionen Komplexverbindungen einzugehen, lässt sich durch folgende Rangordnung der Anionen beschreiben:



oder



Bei pH-Werten $\text{pH} > 3$ beginnt die Hydrolyse des Th^{4+} -Ions. Im sauren Bereich bildet Th(IV) schwer lösliches Phosphat und Oxalat. Mit Sulfat-, Oxalat- und Carbonat-Ionen entstehen unterschiedlich stabile Anionen-Komplexe. Beispiele sind $\text{M}_4^I[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$, $\text{M}_4^I[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ und $\text{M}_6^I[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$ (M = Metallion). Thorium ist in Minerale eingebaut wie zum Beispiel Thorit ThSiO_4 , Thorianit $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ und in Monazitsand $(\text{Ce}, \text{Th})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$ [JaBl89] [Sie96].

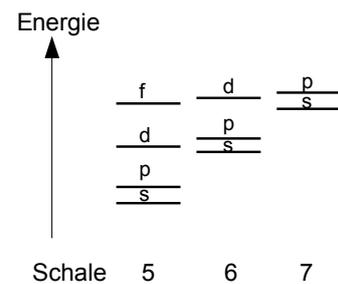


Abbildung 2.10: Lage der Energieniveaus für die Schalen 5-7, nach [Whi70].

In der Natur kommt Thorium als Reinelement in der Form von ^{232}Th vor. Fünf weitere Thorium-Isotope existieren, die aber als Mitglieder der Zerfallsreihen auftreten. Die Tabelle (2.4) zeigt sie in der Übersicht. Alle Isotope sind radioaktiv, wobei ^{232}Th die längste Halbwertszeit von $1,405 \cdot 10^{10}$ a hat. Sie zerfallen durch α - und β -Zerfall.

In der γ -Spektrometrie wurden ^{234}Th , ^{230}Th und ^{227}Th direkt über die Linien bei 63,3 keV, 67,7 keV und 236,0 keV nachgewiesen. Dies sind jeweils die Linien mit den höchsten Emissionswahrscheinlichkeiten. ^{228}Th wurde über ^{212}Pb , ^{212}Bi und ^{208}Tl bestimmt, weil seine Linien entweder durch Röntgenlinien gestört sind oder sehr kleine Emissionswahrscheinlichkeiten besitzen. ^{232}Th wurde über ^{228}Ra und ^{228}Th ausgewertet. Hier musste berücksichtigt werden, dass sich die Nuklide in Bodenproben nicht im radioaktiven Gleichgewicht befinden können. Die Tabellen (2.4) und (2.5) zeigen alle relevanten Daten in der Übersicht [Sch98] [DIN2].

Tabelle 2.4: Die natürlich vorkommenden Thorium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98]. AZA = Atomzahlanteil, p = Emissionswahrscheinlichkeit.

Isotope	$T_{1/2}$	AZA (%)	Vorkommen	E_γ (keV)	p (%)
^{232}Th	$1,405 \cdot 10^{10}$ a	100	Reinelement		
^{228}Th	1,913 a	-	^{232}Th -Reihe		
^{234}Th	24,10 d	-	^{238}U -Reihe	63,28	4,1
^{230}Th	$7,54 \cdot 10^4$ a	-	^{238}U -Reihe	67,67	0,38
^{231}Th	25,5 h	-	^{235}U -Reihe		
^{227}Th	18,72 d	-	^{235}U -Reihe	235,97	12,3

Tabelle 2.5: In der γ -Spektrometrie benutzte Linien des ^{228}Th und ^{228}Ra , nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.

Nuklid	bestimmt über	E_γ (keV)	p (%)	Störnuklid
^{228}Th	^{212}Pb	238,63	43,3	
	^{212}Bi	727,33	6,58	^{228}Ac (726,86 keV; 0,62%)
	^{208}Tl	583,19	30,4	^{228}Ac (583,41 keV; 1,11%)
		860,56	4,47	
^{228}Ra	^{228}Ac	209,25	3,89	
		338,32	11,27	^{223}Ra (338,28 keV; 2,79%)
		911,2	25,8	
		968,97	15,8	

Die Elementhäufigkeit in der Erdkruste beträgt beim Thorium etwa 0,0011 Massenprozent [JaBl89]. Damit ist es etwa dreimal häufiger als Uran [Bre90]. Da der Ionenradius des Thoriums mit dem von Uran vergleichbar ist, können sich Thorium und Uran wechselseitig in den Kristallgittern von Mineralen austauschen. In natürlichen Wässern sind Thoriumverbindungen schwer löslich. Deshalb besitzt Thorium eine geringe Mobilität. In geringem Maße geht es in wässrige Lösung über, wenn es anionische Komplexe bildet. Bindet es sich an hydroxidische oder silikatische Kolloide, kann es auch mit der kolloidalen Lösung transportiert werden. Wesentlich bedeutender ist der Transport in einer Suspension von feinkörnigen Mineral- und Gesteinspartikeln. Wegen seiner geringen Mobilität reichert es sich in den Verwitterungsresten des Ausgangsgesteins an. Thorium wird von Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden gut adsorbiert. Das führt zu Anreicherungen zum Beispiel in Mangan-Knollen. In Böden sammelt es sich in Eisen-Oxiden und Tonmineralen. Thorium bildet in Sedimentgesteinen schwer lösliche silikatische Bindungen aus. Daher kann es dort angereichert sein. Außerdem koppelt es in Sedimentgesteinen an Sulfide und Eisen-Oxide [Sie96].

2.5.3 Uran

Wie Thorium gehört auch Uran zur Gruppe der Actinoide. Da die 5f-Elektronen der Actinoide schwächer gebunden sind als die 4f-Elektronen der Lanthanoide, beteiligen sich die 5f-Elektronen im Vergleich zu den 4f-Elektronen stärker an chemischen Bindungen. Dadurch können die Actinoide kovalente Hybridbindungen eingehen und bis zu acht verschiedene Oxidationsstufen (0 - VII) annehmen. Uran besitzt die Elektronenkonfiguration $5f^3 6d^1 7s^2$. Die wichtigsten Oxidationsstufen II - VI ergeben sich daraus wie folgt: Zuerst können die beiden 7s-Elektronen in Anspruch genommen werden. Das führt zur Oxidationsstufe II. Mit dem 6d-Elektron entsteht die Oxidationsstufe III. Die drei 5f-Elektronen ermöglichen dann alle weiteren. Am stabilsten sind Uran(VI)-Verbindungen. In oxidierendem Milieu ist Uran als Uranyl-Ion UO_2^{2+} sehr gut löslich. Die Sauerstoffatome sind im Uranyl-Ion durch Doppelbindungen fest mit dem Uranatom verbunden, und es können sich vier oder sechs Liganden an das Uranatom anlagern. Abbildung (2.11) zeigt dies schematisch. Als freies Ion existiert es nur bei einem pH-Wert $pH < 4$. Deshalb bildet es in natürlichen Wässern eher Komplexe mit organischen oder anorganischen Liganden. Im Rahmen geochemischer Prozesse entstehen Komplexe mit Hydroxiden, Fluoriden, Sulfaten, Phosphaten und Carbonaten. Uran(IV) ist in der Form U^{4+} nur in reduzierendem Milieu stabil und besitzt dabei eine sehr geringe Löslichkeit. Wenn Sauerstoff anwesend ist, oxidiert es schnell zu UO_2^{2+} . U^{4+} tritt hauptsächlich in primär gebildeten Mineralien auf, weil diese unter Sauerstoffausschluss entstanden sind [Lie80] [Rie90] [Sie96] [JaBl89].

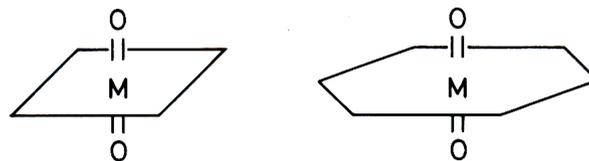


Abbildung 2.11: Uranyl-Ion mit vier oder sechs Liganden, aus [Lie80].

Natürlicherweise gibt es drei Uran-Isotope: ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U . Sie alle sind radioaktiv und zerfallen primär über den α -Zerfall. ^{234}U ist dabei ein Tochternuklid des ^{238}U . Ein vergleichbarer genetischer Zusammenhang besteht zwischen ^{232}Th und ^{228}Th . Weil die Halbwertszeit von ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,913$ a) gegenüber der von ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ a) sehr kurz ist, werden sie nicht als Isotopengemisch behandelt. Da sich die Halbwertszeiten von ^{238}U und ^{234}U aber nicht derart stark unterscheiden, zählt ^{234}U zum Isotopengemisch des Urans. Die Elementhäufigkeiten und Halbwertszeiten der Uran-Isotope sind in Tabelle (2.6) zusammengefasst. Das natürliche Aktivitätsverhältnis $a(^{238}\text{U})/a(^{235}\text{U})$ liegt bei 21,7 und ist als konstant anzusehen [DIN2].

Tabelle 2.6: Die natürlich vorkommenden Uran-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98]. AZA = Atomzahlanteil.

Isotope	$T_{1/2}$ (a)	AZA (%)
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$	99,2745
^{235}U	$7,308 \cdot 10^8$	0,7200
^{234}U	$2,455 \cdot 10^5$	0,0055

Um ^{238}U mittels γ -Spektrometrie nachzuweisen, wurden die Linien seiner Folgeprodukte ^{234}Th und ^{234}Pa benutzt. Seine beiden Linien bei 49,55 keV und 113,5 keV sind insbesondere wegen der geringen Emissionswahrscheinlichkeiten von 0,062 % und 0,0102 % ungeeignet. Außerdem ist die zweite Linie durch eine Linie des ^{234}Th gestört. ^{235}U lässt sich dagegen über eigene Linien bestimmen. Ein Problem stellt nur die Linie bei 185,7 keV dar, weil sie durch eine Linie des ^{226}Ra gestört ist. Die Tabelle (2.7) fasst die für beide Isotope benutzten Liniendaten zusammen.

Tabelle 2.7: Zum Nachweis von ^{238}U und ^{235}U benutzte Linien in der γ -Spektrometrie, nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.

Nuklid	bestimmt über	E_γ (keV)	p (%)	Störnuklid
^{238}U	^{234}Th	63,28	4,1	
	^{234}Pa	766,37	0,316	^{214}Bi (768,36 keV; 4,76 %)
			1001,03	0,839
^{235}U		143,76	10,96	
		163,33	5,08	
		185,72	57,2	
		205,31	5,01	

Uran ist in der Erdkruste zu etwa 0,00029 % vertreten [JaBl89]. Damit tritt es häufiger auf als Blei, Silber und Gold. Obwohl sich die Uranvorkommen auf wenige Lagerstätten konzentrieren, hat sich Uran aufgrund seiner Mobilität in der gesamten Umwelt verteilt. Deshalb kann sich der Mensch der radioökologischen und toxikologischen Wirkung des Urans nicht entziehen.

Uranminerale sind oft mit Thorium und Lanthanoiden vergesellschaftet [Bre90]. Von besonderer radioökologischer Bedeutung ist sein Zerfallsprodukt ^{226}Ra . Dessen Tochternuklide ^{214}Pb und ^{214}Bi sind als die wichtigsten γ -Strahler in der ^{238}U -Reihe anzusehen. So gehen etwa 11 % der Strahlung auf das ^{214}Pb und 89 % auf das ^{214}Bi zurück [Sie96]. In gesteinsbildenden Mineralen ist Uran nicht in das Kristallgitter eingebaut, sondern befindet sich an Korngrenzen und entlang von Rissen. Besonders hohe Urankonzentrationen mit bis zu 20 ppm wurden zum Beispiel im Kirchberger Granit in Sachsen gefunden. Da Granit aus vielen kleinen Kristallen besteht, gibt es viele Korngrenzen, an die sich Uran anlagern kann.

Inwieweit Uran bei Verwitterungsprozessen von Gesteinen und Böden freigesetzt wird, hängt davon ab, wo es im Kornverband lokalisiert ist und in welcher Bindungsform und Mineralisation es vorliegt. Wenn es als Uraninit (UO_2) auftritt oder sich in äußeren Minerallagen befindet, kann es leicht von natürlichen Wässern herausgelöst werden. Verwitterungsresistente Minerale wie Zirkon halten es dagegen zurück.

Wenn sich das chemische Milieu ändert, kann in Wasser gelöstes Uran ausfallen und sich in der geologischen Umgebung anreichern. Das passiert zum Beispiel, wenn U(VI) zu U(IV) reduziert wird. Auch Änderungen des pH-Werts und der Temperatur können zu demselben Ergebnis führen. Allerdings wird vermutet, dass Katalysatoren wie zum Beispiel Fe^{2+} -Ionen anwesend sein müssen.

Die großen Ionenradien und hohen Ladungen von UO_2^{2+} und U^{4+} sind der Grund dafür, dass sie von Eisen-, Mangan- und Aluminiumhydroxidgelen sowie von Kieselsäuregelen, Tonmineralen und Phosphaten gut adsorbiert werden. Mit organischen Substanzen wie Kohlenwasserstoffen und inkohltem Pflanzenmaterial bildet UO_2^{2+} lösliche Komplexe. Inkohltes Pflanzenmaterial entsteht, wenn sich Pflanzenreste unter Luftabschluss bei hohem Druck und hoher Temperatur in Kohle umwandeln. Anzumerken ist, dass der Urangehalt von der Korngröße abhängt. Mit abnehmender Korngröße wächst der Urangehalt. Das liegt einerseits daran, dass die Gesamtoberfläche zunimmt und deshalb mehr Oberflächengrenzen zur Verfügung stehen, an die sich Uran anlagern kann, und andererseits weil kleine Korngrößen oft bei Tonmineralen und Eisenhydroxiden auftreten, die Uran gut adsorbieren. Die Urankonzentrationen in Kalken sind gering, weil Uran als Carbonat-Komplex in Lösung geht [Sie96].

Uran kann partikelgebunden durch Inhalation und durch Ingestion in den menschlichen Körper gelangen. Auch eine Aufnahme über die Haut und durch Wunden ist möglich. Mit Staubpartikeln eingeatmetes Uran vermag die Zellmembranen in der Lunge zu durchdringen. Die Absorption hängt davon ab, wie gut es sich in den Körperflüssigkeiten löst. Untersuchungen an berufsbedingt exponierten Personen ergaben, dass schätzungsweise 0,76 bis 5 % des eingeatmeten Urans absorbiert werden. Eine umfassende Prüfung der verfügbaren Daten für ein pharmakokinetisches Modell ergab Absorptionsfaktoren von 2 bis 4 % für drei Monate alte Kinder und 0,2 bis 2 % für Erwachsene. Im Magen-Darmtrakt können bis zu 6 % des in dem Nahrungsbrei mitgeführten Urans absorbiert werden. Auch hier bestimmt die Löslichkeit der Uranverbindungen, wie stark es aufgenommen wird. Untersuchungen an Freiwilligen ergaben, dass etwa 2 % des Urans aus Trinkwasser und Nahrung in den Körper übergehen. Im Weiteren konnte spezifiziert werden, dass mit einer Absorption von 0,2 % bei schwerlöslichen

Uranverbindungen und 2,0 % bei leicht löslichen U(VI)-Verbindungen zu rechnen ist. Daten zur Aufnahme über die Haut sind nicht bekannt. Jedoch zeigten Tierversuche, dass Uran aus wasserlöslichen Uranverbindungen am leichtesten absorbiert wird.

Im Blut liegt das Uran als Urany-Ion UO_2^{2+} vor und bildet anionische Komplexe mit Zitraten und Bikarbonaten. Etwa 67 % des aufgenommenen Urans filtern die Nieren aus dem Blut. Innerhalb von 24 h erfolgt die Ausscheidung über den Urin. Der Rest verteilt sich im Körper, wobei es sich bevorzugt in den Knochen, der Leber und in den Nieren anreichert [ATS99]. Die Gesamtmenge an Uran im Körper eines Menschen verteilt sich schätzungsweise zu 66 % auf das Skelett, zu 16 % auf die Leber, zu 8 % auf die Nieren und zu 10 % auf die restlichen Organe. Dabei sind die Nieren von der toxischen Wirkung des Urans besonders betroffen, weil das Uran direkt in die chemischen Umsetzungen im Rahmen der Ausscheidungsprozesse verwickelt ist und dort agiert. Der menschliche Körper reagiert daher oft zuerst mit einer Nierenentzündung auf eine erhöhte Uranaufnahme.

An Keimzellen von Mäusen beobachtete Chromosomenaberrationen sind möglicherweise eine Folge der strahlenbiologischen Wirkung des Urans. Dennoch wird davon ausgegangen, dass die Aufnahme von Uran in Mengen, wie sie natürlicherweise in der Nahrung vorkommen, sehr wahrscheinlich nicht zu Krebs führt. Humandaten über eine mögliche Schädigung des Fötus liegen nicht vor. Aus Tierversuchen ist bekannt, dass es zu Missbildungen und vermehrt zum Tode des Fötus kommen kann, wenn hohe Dosen an Uran über das Trinkwasser appliziert worden sind [ATS99].

2.5.4 Radium

Radium gehört zu den Erdalkalimetallen und besitzt daher die Elektronenkonfiguration $5f^0 6d^0 7s^2$. Als Ra^{2+} erreicht es die Edelgaskonfiguration, in der es in gelöstem und festem Zustand stabil ist. Radium ist sehr reaktionsfähig und besitzt elektropositiven Charakter. Seine chemischen Eigenschaften ähneln denen von Barium. Als Sulfat und Carbonat fällt es leicht aus, während es als Chlorid gut löslich ist. Im Vergleich mit anderen Erdalkalimetallen neigt es nur wenig dazu, Komplexe zu bilden. Am häufigsten treten Sulfat- und Carbonat-Komplexe auf. Wenn Sulfate und Oxide in oxidierendem Milieu ausfallen, kann Radium dadurch aus der Lösung entfernt werden. Dabei ersetzt es isomorph andere Ionen in Kristallgittern oder es wird von den Oxiden und Hydroxiden des Eisens und Mangans mitgefällt. Ionenaustauschvorgänge sind die Ursache dafür, dass Radium von organischem Material, Eisenoxid und Tonmineralen adsorbiert wird.

Von den 25 bekannten Radium-Isotopen kommen in der Natur nur vier im Rahmen der natürlichen Zerfallsreihen vor. Dies sind die Isotope ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra und ^{223}Ra . Alle Radium-Isotope sind radioaktiv. ^{226}Ra , ^{224}Ra und ^{223}Ra zerfallen durch den α -Zerfall. ^{228}Ra bildet eine Ausnahme, weil es sich über einen β^- -Zerfall umwandelt. Die Halbwertszeiten der natürlich vorkommenden Radiumisotope liegen zwischen 3,66 d beim ^{224}Ra und 1600 a beim ^{226}Ra . Geologisch ist nur das langlebigste Isotop ^{226}Ra relevant. Auch aus radioökologischer Sicht ist es wichtig, weil seine Folgeprodukte ^{214}Pb und ^{214}Bi einen entscheidenden Beitrag zur terrestrischen Strahlung leisten. Die Tabelle (2.8) gibt eine kurze Übersicht über die Nuklidaten.

In der γ -Spektrometrie wurde ^{228}Ra über sein Folgeprodukt ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,13$ h) nachgewiesen, mit dem es sich im radioaktiven Gleichgewicht befindet. Von den vier benutzten Linien des ^{228}Ac ist die bei 338,3 keV gestört und musste korrigiert werden. ^{226}Ra konnte dagegen direkt anhand seiner stärksten γ -Linie bei 186,1 keV gemessen werden. Voraussetzung war, dass der Beitrag von der Linie des ^{235}U bei 185,7 keV abgezogen werden konnte. Ansonsten waren die γ -Linien von ^{214}Pb und ^{214}Bi dazu geeignet, die Aktivität von ^{226}Ra zu bestimmen. Dabei musste sichergestellt sein, dass sich die Nuklide im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{226}Ra befinden. ^{223}Ra ließ sich direkt messen. Allerdings war in wenigen Fällen nicht möglich, die Linie bei 270 keV zu entfalten. Dann wurde auf sie verzichtet. Daten zu den verwendeten Linien sind in Tabelle (2.9) zusammengestellt.

Tabelle 2.8: Die natürlich vorkommenden Radium-Isotope in der Übersicht, nach [KaNu98].

Isotope	$T_{1/2}$	Vorkommen
^{228}Ra	5,75 a	^{232}Th -Reihe
^{226}Ra	1600 a	^{238}U -Reihe
^{224}Ra	3,66 d	^{232}Th -Reihe
^{223}Ra	11,43 d	^{235}U -Reihe

Radium ist ein sehr seltenes Metall. Mit nur $7 \cdot 10^{-12}$ Massenprozent kommt es in der Erdkruste vor [Bre90]. Als Zerfallsprodukt von ^{238}U ist es in der Pechblende enthalten. Der Anteil an der Pechblende liegt etwa bei 0,34 g pro t Uran [Rie90]. In Gesteinen liegt in der Regel ein radioaktives Gleichgewicht zwischen Radium und seinem Mutternuklid vor. Für Böden gilt das allerdings nicht mehr, weil geochemische Prozesse Fraktionierungen der Radionuklide verursachen können. Das ist zum Beispiel dann zu bedenken, wenn ^{232}Th über ^{228}Ra bestimmt werden soll. Die Löslichkeit von bestimmten Radiumverbindungen kann dazu führen, dass das Radium von seinem jeweiligen Mutternuklid abgetrennt wird [Sie96].

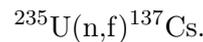
Tabelle 2.9: In der γ -Spektrometrie benutzte Linien zum Nachweis der natürlichen Radium-Isotope, nach [Sch98] [DIN2]. p = Emissionswahrscheinlichkeit.

Nuklid	bestimmt über	E_γ (keV)	p (%)	Störnuklid
^{228}Ra	^{228}Ac	209,25	3,89	
		338,32	11,27	^{223}Ra (338,28 keV; 2,79%)
		911,2	25,8	
		968,97	15,8	
^{226}Ra		186,10	3,51	^{235}U (185,72 keV; 57,2 %)
^{223}Ra		154,21	5,62	^{228}Ac (153,98 keV; 0,722 %)
		269,46	13,7	^{228}Ac (270,25 keV; 3,46 %)

2.5.5 Cäsium

Cäsium gehört wie Kalium zur Gruppe der Alkalimetalle und besitzt die Elektronenkonfiguration $6s^1$. Das s-Elektron wird leicht abgespalten [Rie90]. Daher nimmt es die Oxidationsstufe I an. Der Radius seines Kations Cs^+ beträgt 147 pm [JaBl89]. Cäsium ist ein sehr reaktives Metall und wirkt stark reduzierend. Deshalb tritt es in der Natur nur in gebundener Form auf. Mit den Halogeniden bildet Cäsium stabile, wasserlösliche Verbindungen wie zum Beispiel CsCl . Weitere Verbindungen sind das Cäsiumcarbonat Cs_2CO_3 und das Cäsiumhydroxid CsOH , die ebenfalls wasserlöslich sind. Insbesondere kaliumhaltige Minerale enthalten spurenmäßig Cäsium. Das wichtigste cäsiumhaltige Mineral ist Pollux: $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [Rie90]. Genauer betrachtet tritt es hierin als Hyperoxid auf: CsO_2 [ATS04]. Ein weiteres Mineral, das Cäsium enthält, ist zum Beispiel Lepidolith: $(\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\{\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ [JaBl89].

Insgesamt sind 38 Isotope des Cäsiums bekannt. Von diesen ist nur das ^{133}Cs stabil und kommt als Reinelement in der Natur vor. Von radioökologischer Bedeutung sind die Isotope ^{137}Cs und ^{134}Cs . In der Vergangenheit wurden sie bei Kernwaffenexplosionen und beim Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzt. ^{137}Cs ist wegen seiner längeren Halbwertszeit von 30,17 a gegenüber 2,06 a beim ^{134}Cs von größerer radioökologischer Bedeutung. Es entsteht bei der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen. Wenn ein ^{235}U -Kern ein thermisches Neutron eingefangen hat, geht daraus der Compoundkern ^{236}U hervor. Dieser kann über mehrere Kanäle zerfallen, von denen einer zum ^{137}Cs führt [Lie80]:



^{137}Cs zerfällt mit einer Halbwertszeit von 30,17 a über einen β^- -Zerfall zu ^{137}Ba [KaNu98]. In 94 % der Fälle entsteht der angeregte Tochterkern $^{137\text{m}}\text{Ba}$, der den größten Teil seiner Anregungsenergie als γ -Quant abgibt [Ann98]:



Das γ -Quant besitzt eine Energie von 661,66 keV und wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 85,00 % emittiert [Sch98]. Über diese Linie erfolgte in der γ -Spektrometrie der Nachweis von ^{137}Cs .

Die Elementhäufigkeit von stabilem ^{133}Cs beträgt $2,9 \cdot 10^{-4}$ %. Die Konzentrationen von ^{133}Cs in Böden und Wirtsmineralen lassen vermuten, dass es im Boden angereichert wird. Die von einem Boden aufgenommene Menge an Cäsium hängt mit dessen Mineralgehalt zusammen. Desweiteren werden die Kationen der Isotope ^{133}Cs und ^{137}Cs von Tonmineralen aufgenommen und in Zwischenschichten durch Kationenaustausch fixiert [ATS04]. Außerdem kann es vorkommen, dass Cäsium an den Oberflächen von glimmerhaltigen Mineralen im Boden gefällt wird. Dadurch ist der Boden in der Lage, mehr Cäsium aufzunehmen, als es im Zuge der Kationenaustauschfähigkeit möglich wäre. Wenn ^{137}Cs einem Boden in gelöster Form zugeführt wird, so ist davon auszugehen, dass etwa 85 % des Cäsiums schnell an den Boden gebunden werden und nur etwa 15 % pflanzenverfügbar sind. Tonminerale adsorbieren das Cäsium dabei stark und organisches Material reichert es in sich an [Cou83]. CLINE und RICKARD [Caw80] untersuchten die Verteilung von ^{137}Cs in Ackerböden über einen Zeitraum von acht Jahren, nachdem sie es in wässriger Lösung aufgetragen hatten. Bei unbearbeiteten Böden verblieb es in den oberen 2,5 cm, während es sich in einer Tiefe von 12,5 - 15 cm sammelte,

wenn die Böden bearbeitet wurden. Ein ähnliches Experiment führten SQUIRE und MIDDELTON [Squ66] durch. Sie stellten fest, dass Cäsium in kalkhaltigen Böden am schnellsten nach unten wandert, während es in Böden mit hohem Tonanteil am längsten braucht, um auf die gleiche Tiefe zu kommen. Im Weiteren gibt es Hinweise darauf, dass ^{137}Cs von Mikroben aufgenommen und zurückgehalten wird. Für den Fall, dass Cäsium stark an die Bodenpartikel gebunden ist und daher nur langsam durch den Boden wandern würde, können Verwitterung und Resuspension der cäsiumhaltigen Bodenpartikel einen erheblichen Beitrag zum schnelleren Weitertransport leisten. Wie das Cäsium im Boden verteilt ist, hängt natürlich auch davon ab, ob der Boden bearbeitet wird [Cou83].

2.6 Radioaktive Ungleichgewichte in natürlichen Zerfallsreihen

Da die Biosphäre ein offenes System darstellt, können die radioaktiven Gleichgewichte der Zerfallsreihen auf natürliche Weise durch Verwitterungsprozesse gestört werden. Dazu gehören alle Veränderungen, die Gesteine und Minerale erfahren, wenn sie mit der Hydrosphäre und Atmosphäre in Kontakt treten. Wenn Verwitterungsprodukte dort liegen bleiben, wo sie entstanden sind, bilden sie Böden. Werden sie abtransportiert, entstehen aus ihnen Sedimente. Die Auenböden stellen eine Besonderheit dar, weil sie nicht nur durch Verwitterung sondern auch durch Überschwemmungsereignisse beeinflusst sind. Flusssediment kann in horizontaler Richtung auf- und wieder abgetragen werden. Die variierenden Wasserstände transportieren gelöste Stoffe und suspendiertes Material in vertikaler Richtung. Der Grund dafür, weshalb die Verwitterung die radioaktiven Gleichgewichte stört, liegt in den unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Radionuklide. Von entscheidender Bedeutung ist, wie stark sich die in der Biosphäre auftretenden Verbindungen der Radionuklide in natürlichen Wässern lösen und wie groß ihre Affinität zu Partikeln ist.

Neben der natürlichen Verwitterung oder dem Einfluss von Hochwasserereignisse werden die Radionuklidverhältnisse in Sedimenten und Böden auch durch menschliche Tätigkeiten verändert. So haben beispielsweise der Uran-Bergbau und die Urananreicherung in Sachsen zu massiven Einträgen von Radionukliden in das Muldesystem geführt. Hochwasser haben belastete Sedimente auf die größtenteils landwirtschaftlich genutzten Auen getragen, wo sich die Radionuklide aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften anreichern können und pflanzenverfügbar sind.

Die absolute Größe der Radionuklidkonzentrationen und die Aktivitätsverhältnisse können Aufschluss darüber geben, ob ein untersuchter Boden einem anthropogenen Einfluss unterliegt. Es können drei Szenarien unterschieden werden:

1. Zwischen ^{238}U und ^{226}Ra herrscht radioaktives Gleichgewicht. Sind die spezifischen Aktivitäten beider Nuklide gegenüber dem geogenen Hintergrund erhöht, kann davon ausgegangen werden, dass ein partikulärer Eintrag von natürlichem Gestein oder erzhaltigem Material stattgefunden hat.
2. Uran ist gegenüber Radium angereichert. Der Überschuss an Uran kann durch dessen Mobilisation als U(VI) in oxidierendem Milieu und anschließender Bindung an Partikel oder Fällung als U(IV) erklärt werden.

3. Uran ist gegenüber Radium abgereichert. Wenn Uran aus erzhaltigem Material extrahiert wird, verbleibt das Radium im Tailingmaterial und ist relativ zum verbliebenen Uran angereichert.

In der wässrigen Phase bestimmen die Löslichkeiten der Radium- und Uranverbindungen darüber, in welchem Maße die beiden Nuklide getrennt werden. Radium ist in pH-neutralem Wasser praktisch unlöslich. Unter oxidierenden Bedingungen wird Radium bei Anwesenheit von Barium und Sulfat-Ionen vollständig als $(\text{Ba, Ra})\text{SO}_4$ mitgefällt. Dagegen bleibt Uran als Uranyl-Ion in Lösung. Um einen anthropogenen Einfluss zu untersuchen, wurde das Verhältnis zwischen ^{228}Ra und ^{238}U ausgewertet [Mic05]. Wenn bei einer Probe der Fall $a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U}) < 0,5$ auftritt, wird die Ursache dafür in einer anthropogen erhöhten Urankonzentration gesehen. ^{228}Ra als Bezugsgröße zu wählen, ist deshalb sinnvoll, weil seine spezifische Aktivität von den Geschehnissen in der Uran-Radium-Reihe praktisch nicht beeinflusst wird.

Für die Dateninterpretation wurden so genannte *3-Nuklid-Plots* angefertigt. Sie entstehen, wenn die Aktivitätsverhältnisse von drei Nukliden gegeneinander aufgetragen werden. Für folgende Verhältnisse geschah dies:

$$\begin{aligned} a(^{226}\text{Ra})/a(^{238}\text{U}) & \quad \text{gegen} \quad a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U}) \\ a(^{210}\text{Pb})/a(^{226}\text{Ra}) & \quad \text{gegen} \quad a(^{238}\text{U})/a(^{226}\text{Ra}) \end{aligned}$$

Bei der Interpretation der Plots traten vier wichtige Fälle auf:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{a(^{210}\text{Pb})}{a(^{226}\text{Ra})} = 1; \frac{a(^{226}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} = 1; \frac{a(^{228}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} > 0,5 \right) & \quad \text{Natürliche geochemische Verhältnisse} \\ \left(\frac{a(^{210}\text{Pb})}{a(^{226}\text{Ra})} = 1; \frac{a(^{226}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} = 1; \frac{a(^{228}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} < 0,5 \right) & \quad \text{Eintrag von erzhaltigem Material} \\ \left(\frac{a(^{210}\text{Pb})}{a(^{226}\text{Ra})} = 1; \frac{a(^{226}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} < 1; \right) & \quad \text{Uran-Mobilisation} \\ \left(\frac{a(^{210}\text{Pb})}{a(^{226}\text{Ra})} < 1; \frac{a(^{226}\text{Ra})}{a(^{238}\text{U})} > 1; \right) & \quad \text{Eintrag von Tailingmaterial,} \\ & \quad \text{Fällung von Radium} \end{aligned} \right\}$$

Darüber hinaus erlaubte das Verhältnis zwischen ^{230}Th und ^{238}U einzuschätzen, wie viel Uran ursprünglich einmal vorhanden war, bevor es infolge seiner größeren Löslichkeit ausgewaschen wurde.

Kapitel 3

Auswerten von Messdaten

Die Aufgabenstellungen in dieser Arbeit erforderten es, einzelne Messgrößen durch einmalige und mehrmalige Messung zu bestimmen, indirekte Messungen durchzuführen und Messreihen auszugleichen. Im Falle einer einzigen Messung wurde der Messwert als Schätzwert für den wahren Wert der Messgröße angesetzt. Seine Unsicherheit folgte entweder aus dem Prozess des Rundens am digitalen Messgerät oder basierte auf Erfahrungswerten. Wenn es möglich war, wurde der wahre Wert einer Messgröße und ihre zugehörige Unsicherheit durch wiederholtes Messen abgeschätzt. Das Auswerten indirekter Messungen geschah nach den Empfehlungen der DIN 1319-3 [DIN1]. Ausgehend von einem mathematischen Modell wurden die Messwerte in das als Funktion gegebene Modell eingesetzt und der Wert der interessierenden Messgröße berechnet. Seine Unsicherheit folgte aus der Gaußschen-Varianzenfortpflanzung. Messreihen wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadratsumme ausgeglichen.

3.1 Einzelmessung

Ein großer Teil der Laborarbeit bestand darin, den Wert x einer Messgröße X durch eine einzige Messung zu bestimmen und seine Unsicherheit $u(x)$ anzugeben. Dies war insbesondere dann der Fall, wenn die Messung mit einem Gerät durchgeführt wurde, das eine digitale Anzeige besaß. Wenn x_A die digitale Anzeige bezeichnet und δx die Auflösung der Anzeigeeinheit wiedergibt, dann kann der Messwert x in einem Bereich zwischen $x_A - \frac{\delta x}{2}$ und $x_A + \frac{\delta x}{2}$ liegen. In Anlehnung an den *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) [GUMd] wurde deshalb eine rechteckige Wahrscheinlichkeitsdichte für die Messgröße X angenommen. δx ist dabei die Breite der Dichtefunktion. Die Varianz einer Einzelmessung berechnet sich nach

$$u^2(x) = \frac{(\delta x)^2}{12}. \quad (3.1)$$

Ihre Standardunsicherheit lautet auf zwei signifikante Stellen aufgerundet:

$$u(x) = 0,29 \cdot \delta x. \quad (3.2)$$

Für einige Waagen wurden Kalibriergeraden ermittelt, weil die angezeigten Werte nicht vernachlässigbar von den Werten der Kalibriermassen abwichen. Die Kalibriergeraden gingen

aus einer Ausgleichsrechnung mit der Methode der kleinsten Quadratsumme hervor. In dieser wurden die nach obigem Verfahren berechneten Unsicherheiten der Anzeigewerte und die Unsicherheiten der Kalibriermassen verarbeitet.

3.2 Mehrfachmessung

Wenn eine Messgröße X n -fach gemessen wurde, repräsentierten die Messwerte x_1, x_2, \dots, x_n eine Stichprobe aus der Grundgesamtheit aller möglichen Messwerte ($n \in \mathbb{N}$). Dabei lag der Grundgesamtheit eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsverteilung zu Grunde, die jedoch unbekannt blieb. Deshalb wurde ihre Dichtefunktion aus der Messwerteverteilung geschätzt, um anschließend die besten Schätzer der Verteilungs-Parameter berechnen zu können. Das sind im Falle der Normalverteilung und der logarithmischen Normalverteilung die entsprechenden Mittelwerte \bar{x} und die empirischen Standardabweichungen s . Die Unsicherheit der Messgröße X wurde gleich der einfachen empirischen Standardabweichung gesetzt: $u(x) = s$. Neben der Poisson-Verteilung sind die Normalverteilung und die logarithmische Normalverteilung die beiden wichtigsten Verteilungen in der radioökologischen Messpraxis.

Normalverteilung und zufällige Messabweichungen: Wird eine Messgröße an einem Messobjekt beobachtet, dann setzt dies voraus,

1. dass ein Modell existiert, in dem die Messgröße eindeutig definiert ist,
2. dass das Messobjekt hinreichend genau von dem Modell beschrieben wird.

Erst wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, hat es einen Sinn, nach dem wahren Wert der Messgröße zu fragen. Aber selbst wenn scheinbar auf die gleiche Weise unter den gleichen Bedingungen mehrfach gemessen wird, unterscheiden sich die Messwerte voneinander, so dass der wahre Wert nur geschätzt werden kann. Die Messabweichungen lassen sich nicht kontrollieren und werden zum Beispiel vom Experimentator beim Bedienen, Ablesen und Justieren der Messgeräte ungewollt verursacht. Auch sich ändernde Umgebungsbedingungen können die Messung unkontrolliert beeinflussen, beispielsweise Änderungen der Temperatur, des Drucks oder der Luftfeuchtigkeit [Cas07]. In der Regel werden sich diese Einflüsse überlagern und das Messergebnis einmal mehr in die eine, ein anderes Mal mehr in die andere Richtung treiben. Die Messabweichungen kommen also zufällig zustande. Oft liegt den Messwerten dann eine Normalverteilung zu Grunde [Mic99; Hoff02]. Probenbeeinflussungen können dazu führen, dass die Messwerte auf andere Weise verteilt sind.

Logarithmische Normalverteilung - Verteilung über Verteilungen: Wird eine Messgröße mit dem gleichen Messverfahren an unterschiedlichen Messobjekten gemessen, in denen sie selbst wieder eine Verteilung besitzt, so ist ihr wahrer Wert nicht mehr wohl definiert. Es ergibt sich eine logarithmische Normalverteilung für die Messwerte, wenn Probenbeeinflussungen vernachlässigbar sind. Sie kann nach SACHS [Sa92] darauf zurückgeführt werden,

„... dass viele Zufallsgrößen MULTIPLIKATIV zusammenwirken, die Wirkung einer Zufallsänderung also jeweils der zuvor bestehenden Größe proportional ist.“

Im Zusammenhang mit Umweltproben, die auf Radionuklide untersucht werden, stellen MICHEL und KIRCHHOF [Mic99] fest:

„Man beobachtet die logarithmische Normalverteilung immer dann, wenn eine Messgröße in verschiedenen Proben durch mehrere Prozesse beeinflusst wird, die

multiplikativ auf die Messgröße einwirken, mit Parametern, die ihrerseits normalverteilt sind.“

Wie sind die Verteilungs-Parameter zu berechnen? Um zu entscheiden, welcher Wahrscheinlichkeitsverteilung die beobachteten Messwerte folgen, müsste in aller Strenge ein Hypothesentest durchgeführt werden. Zum Beispiel könnte mit einem χ^2 -Anpassungstest die Nullhypothese überprüft werden, ob eine beobachtete Messwerteverteilung mit einer Normalverteilung im Rahmen des festgesetzten Signifikanzniveaus übereinstimmt [Sa92]. Ließe sich die Hypothese, dass es sich um eine Normalverteilung handelt, nicht ablehnen, so wären der arithmetische Mittelwert und die empirische Varianz des Mittelwerts als Verteilungsparameter zu berechnen.

In manchen Fällen ist es einfacher, wenn auch weniger stringent, zu kontrollieren, ob bestimmte Anzeichen vorliegen, die für oder gegen eine vermutete Verteilung sprechen. Wenn zum Beispiel der Median vom arithmetischen Mittelwert der Messwerteverteilung abweicht und die empirische Standardabweichung der Messwerte gegenüber dem arithmetischen Mittel verhältnismäßig groß ausfällt, so spricht das weniger für eine Normalverteilung als vielmehr für eine logarithmische Normalverteilung [Mic99]. Die Ursache liegt darin, dass die logarithmische Normalverteilung asymmetrisch ist und zu großen Argumenten hin schwächer abfällt, Abbildung (3.2).

Wenn es beispielsweise nur darum geht festzustellen, ob eine Normalverteilung angenommen werden kann oder nicht, so genügt es, die so genannte *3s-Bedingung* und die Glockenform der Histogrammdarstellung der Messwerte [Matt07] zu überprüfen. Um die 3s-Bedingung auszuwerten, werden der arithmetische Mittelwert \bar{x} und die empirische Standardabweichung der Messwerte s_x berechnet. Daraus folgt das 3s-Intervall $[\bar{x} - 3 \cdot s_x; \bar{x} + 3 \cdot s_x]$. Bei einer Normalverteilung $N(\bar{x}, s_x^2)$ liegen etwa 99,7 % der Werte innerhalb des 3s-Intervalls. Nun wird der Anteil der Messwerte bestimmt, der sich innerhalb des 3s-Intervalls befindet. Wenn dieser dicht bei 99,7 % liegt, kann in Verbindung mit der Glockenform des Histogramms von einer Normalverteilung ausgegangen werden.

Um sich einen ersten Überblick über eine beobachtete Messwerteverteilung zu verschaffen, wurden die in Tabelle (3.1) aufgeführten Kennwerte berechnet und ein Histogramm erstellt.

Tabelle 3.1: Berechnete Kennwerte einer Messwerteverteilung

Anzahl	n
Arithmetischer Mittelwert	\bar{x}
Standardabweichung der Messwerte	s_x
Geometrischer Mittelwert	\bar{x}_g
Geometrische Standardabweichung	s_g
Minimum	x_{\min}
10 %-Quantil	x_{10}
Median	x_M
90 %-Quantil	x_{90}
Maximum	x_{\max}

Bei Messgrößen von untergeordneter Bedeutung genügte es, wenn die Kennwerte und die 3s-Bedingung klar auf normalverteilte Messwerte hindeuteten, um eine Normalverteilung anzu-

nehmen. Wenn es aber darum ging, den zufälligen Charakter einer entscheidenden Messgröße zu überprüfen, wurde zusätzlich ein t -Test am Mittelwert der beobachteten Verteilung oder ein χ^2 -Anpassungstest durchgeführt.

Die folgenden Abschnitte geben das Formelwerk wider, das einerseits benutzt wurde, um den Typ der Wahrscheinlichkeitsverteilung festzulegen, als auch den vollständigen Satz der zugehörigen Verteilungs-Parameter zu berechnen. Nicht aufgeführt werden die speziellen Rechenvorschriften und Prozeduren für das Bestimmen der Anzahl, des Minimums und Maximums eines Datensatzes. Hierfür wurden die in Excel implementierten Funktionen ANZAHL(), MIN() und MAX() verwendet.

3.2.1 Parameterschätzung einer Normalverteilung

Die Normalverteilung $N(\mu, \sigma^2)$ einer Zufallsvariablen X besitzt zwei Parameter - den Lageparameter μ und den Streuungsparameter σ , Gleichung (3.3) [Cas07]. Sie liegt symmetrisch um μ mit einer Breite 2σ bei einem Funktionswert von $1/(\sigma\sqrt{2\pi}e)$.

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

Für den Erwartungswert und die Varianz der Normalverteilung gilt:

$$E(X) = \mu \quad (3.4)$$

$$Var(X) = \sigma^2 \quad (3.5)$$

In Abbildung (3.1) ist der Graph einer Normalverteilung zu sehen.

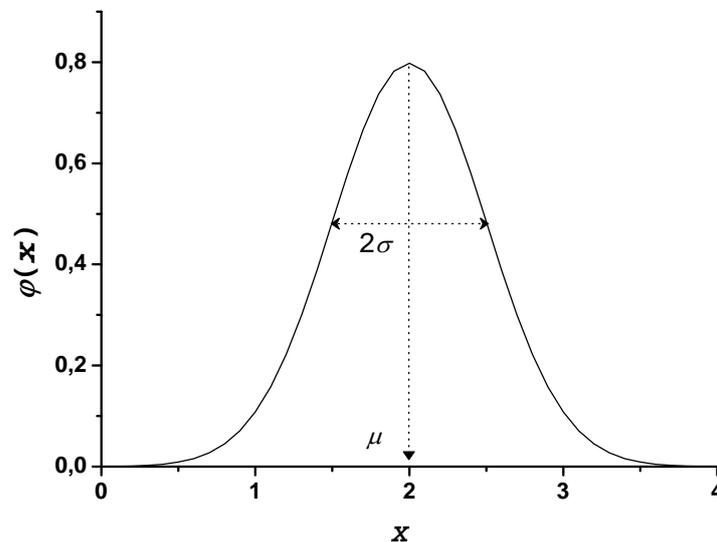


Abbildung 3.1: Normalverteilung mit $\mu = 2$ und $\sigma = 0,5$.

Die Parameter der Normalverteilung lassen sich auf der Basis von n Messwerten durch den arithmetischen Mittelwert \bar{x} und die empirische Varianz s_x^2 gemäß den Gleichungen (3.6)

und (3.7) schätzen. Sie ergeben sich als beste Schätzer aus dem Maximum-Likelihood-Prinzip und der Forderung nach der Erwartungstreue der empirischen Varianz [Blo98]. Die empirische Varianz des Mittelwerts, der nach dem Zentralen Grenzwertsatz für $n \rightarrow \infty$ ebenfalls normalverteilt ist [Blo98], berechnet sich nach Gleichung (3.8).

$$\mu \sim \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.6)$$

$$\sigma^2 \sim s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.7)$$

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_x^2}{n} \quad (3.8)$$

Streng genommen ist der Mittelwert Student- t -verteilt mit $n - 1$ Freiheitsgraden [Wol06]. Dies muss insbesondere dann berücksichtigt werden, wenn die Bedingung $n < 30$ zutrifft und ein Vertrauensbereich angegeben werden soll. Das vollständige Messergebnis kann damit folgendermaßen notiert werden:

$$x = \bar{x} \pm t_{n-1} \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad n < 30 \quad t_{n-1} = \text{Quantil der Student - Verteilung} \quad (3.9)$$

$$x = \bar{x} \pm k_p \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad n > 30 \quad k_p = \text{Quantil der Normalverteilung} \quad (3.10)$$

3.2.2 Parameterschätzung einer logarithmischen Normalverteilung

Die logarithmische Normalverteilung $LN(\mu, \sigma^2)$ einer Zufallsvariablen X besitzt zwei Parameter - den Lageparameter μ und den Streuungsparameter σ , Gleichungen (3.11)-(3.12) [Sa92]. Sie ist linkssteil und läuft nach rechts flach aus. Die Asymmetrie erklärt SACHS [Sa92] folgendermaßen:

„Eine anschauliche Erklärung dafür, dass sich ein Merkmal nicht symmetrisch-normal verteilt, ist oft dadurch gegeben, dass das Merkmal einen bestimmten Schrankenwert nicht unter- bzw. überschreiten kann und somit nach dieser Seite hin in seiner Variationsmöglichkeit gehemmt ist.“

$$\varphi_{\ln}(x) = \frac{1}{\sigma \cdot x \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \forall x > 0 \quad (3.11)$$

$$\varphi_{\ln}(x) = 0 \quad \forall x \leq 0 \quad (3.12)$$

Wie Gleichung (3.11) erkennen lässt, kann die logarithmische Normalverteilung als Normalverteilung der Zufallsvariablen $\ln(X)$ aufgefasst werden. Das erklärt die Schiefe der Verteilung durch die Art der Zufallsvariablen als Funktion. Für den Erwartungswert und die Varianz der logarithmischen Normalverteilung gilt:

$$E(X) = e^{\mu + \sigma^2/2} \quad (3.13)$$

$$Var(X) = e^{2\mu + \sigma^2} \cdot (e^{\sigma^2} - 1) \quad (3.14)$$

In Abbildung (3.2) ist der Graph einer logarithmischen Normalverteilung zu sehen.

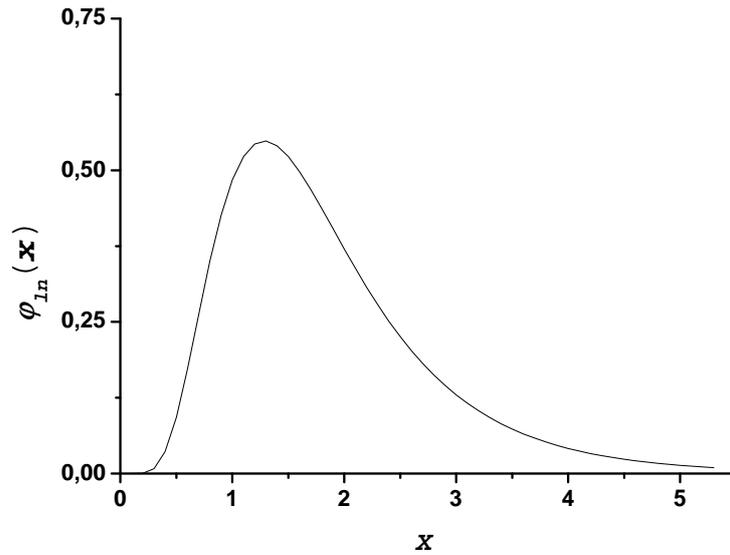


Abbildung 3.2: Logarithmische Normalverteilung mit $\mu = 0,5$ und $\sigma = 0,5$.

Die Parameter der Verteilung lassen sich durch den Logarithmus des geometrischen Mittelwerts $\ln(\bar{x}_g)$ und den Logarithmus der geometrischen Standardabweichung $\ln(s_g)$ gemäß den Gleichungen (3.15) und (3.16) abschätzen [BMU06]. Demnach gilt $\mu \sim \ln(\bar{x}_g)$ und $\sigma \sim \ln(s_g)$.

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (3.15)$$

$$s_g = \exp(a)$$

$$a = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\ln(x_i) - \ln(\bar{x}_g))^2} \quad (3.16)$$

Im vollständigen Messergebnis wird die geometrische Standardabweichung als Faktor hinter dem geometrischen Mittelwert angegeben:

$$\begin{aligned} x &= \bar{x}_g \cdot s_g^{\pm 1} \\ &= \bar{x}_g \cdot \exp(\pm a) \end{aligned} \quad (3.17)$$

3.2.3 Median

Um den Median x_M einer Messwertverteilung zu berechnen, wurden die Messwerte x_i nach aufsteigender Größe sortiert und x_M folgendermaßen selektiert [BMU06]:

$$x_M = x_{\frac{n+1}{2}} \quad n \text{ ungerade} \quad (3.18)$$

$$x_M = \frac{1}{2}(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n+2}{2}}) \quad n \text{ gerade} \quad (3.19)$$

3.2.4 Quantile

Das 10 %- und das 90 %-Quantil wurden mit $P = 10$ und $P = 90$ auf der Basis folgender Definition berechnet [BMU06] :

„Für das der Wahrscheinlichkeit P (in %) zugeordnete (verteilungsfreie) Quantil (Perzentil) x_P einer aufsteigend geordneten Folge von n Einzelmesswerten ergibt sich in Abhängigkeit davon, ob die Zahl $k = n \cdot \frac{P}{100}$ ganzzahlig ist oder nicht:“

$$x_P = \frac{1}{2} (x_k + x_{k+1}) \quad k \text{ ganzzahlig} \quad (3.20)$$

$$x_P = x_{[k]+1} \quad k \text{ nicht ganzzahlig} \quad (3.21)$$

Dabei bezeichnet $[x]$ die Gaußklammer-Funktion von x .

Definition 3.1 (Gaußklammer-Funktion) Die Gaußklammer-Funktion bildet ihr Argument auf die größte ganze Zahl ab, die kleiner oder gleich dem Argument ist [Stoe96].

$$[x] = n \quad \text{mit } n \leq x < n + 1 \quad \wedge \quad n \in \mathbb{Z} \quad (3.22)$$

Die 10%- und 90%-Quantile zu benutzen, hat den Vorteil, dass der Dezilabstand einen geringeren Stichprobenfehler aufweist als der Quartilabstand mit den 25%- und 75%-Quantilen.

3.2.5 Gewichteter Mittelwert

In der γ -Spektrometrie dieser Arbeit wurden regelmäßig mehrere Linien gleichzeitig ausgewertet, um die spezifische Aktivität eines Nuklids zu bestimmen. Die spezifischen Aktivitäten der einzelnen Linien unterschieden sich meist nur geringfügig, wohingegen ihre Unsicherheiten merklich voneinander abweichen konnten. Das lag daran, dass manche Linien gestört waren und korrigiert wurden. Die Korrektur brachten einen zusätzlichen Beitrag zur Unsicherheit. In solchen Fällen war es angebracht, den gewichteten Mittelwert \bar{x}_{gew} zu benutzen, um die mittlere spezifische Aktivität aus allen Linien zu berechnen. Werte mit großen Unsicherheiten fielen dadurch weniger ins Gewicht. Der gewichtete Mittelwert und dessen Unsicherheit wurden nach den Gleichungen (3.23) und (3.24) ermittelt. Auffällig war, dass die Unsicherheit des gewichteten Mittelwert stets kleiner ausfiel, als alle ursprünglichen Unsicherheiten, was eine Folge des zentralen Grenzwertsatzes war.

$$\bar{x}_{\text{gew}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i / u^2(x_i))}{\sum_{i=1}^n (1 / u^2(x_i))} \quad (3.23)$$

$$u(\bar{x}_{\text{gew}}) = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (1 / u^2(x_i))}} \quad (3.24)$$

3.3 Indirekte Messung

Bei der *indirekten Messung einer Messgröße* Y wird ihr Wert y aus Messwerten x_i ($i = 1, \dots, n$, $n \in \mathbb{N}$) berechnet, indem diese in eine Funktion eingesetzt werden. Die x_i sind dabei aus direkten Messungen der Messgrößen X_i hervorgegangen. Die berechnete Größe Y heißt *Ergebnisgröße*, während die direkt gemessenen Größen X_i *Eingangsgroßen* genannt werden. Die Funktion ist das Modell der Auswertung und sei geschrieben als [DIN1]:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (3.25)$$

In dieser Arbeit ließen sich die Modelle aller Auswertungen als explizite oder implizite Funktionen aufschreiben. Daher soll auch nur dieser Fall behandelt werden.

Das Vorbereiten der Eingangsdaten geschah dadurch, dass die Verfahren aus den Kapiteln 3.1 - 3.2 angewendet oder Prüfzertifikate und Datenblätter zu Rate gezogen wurden, um ein vollständiges Messergebnis für jede Eingangsgroße zu berechnen. Dieses bestand dann aus dem Messwert und seiner Unsicherheit: $(x_i, u(x_i))$.

Der Messwert y ergab sich aus den Messwerten x_i durch das Einsetzen in das Modell der Auswertung:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.26)$$

In allen praktischen Fällen konnten die Eingangsgroßen X_i als unabhängig betrachtet werden, weil die Messprozesse, durch die sie ermittelt wurden, voneinander unabhängig waren. Deshalb wurde die Varianz von Y aus der vereinfachten Gaußschen Varianzenfortpflanzung nach Gleichung (3.27) [GUMd] berechnet.

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\left. \frac{\partial f(Y)}{\partial X_i} \right|_{X_i=x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (3.27)$$

Das vollständige Messergebnis wurde abschließend als Paar $(y, u(y))$ notiert.

Prüfung auf mögliche Nichtlinearität: Wenn sich eine Modellfunktion nicht hinreichend linear um den Messwert verhält, müssen weitere Terme zur Gaußschen Varianzenfortpflanzung (3.27) addiert werden. Das sind die Glieder nächsthöherer Ordnungen aus der Taylor-Reihen-Entwicklung nach dem GUM [GUMe]. Zur Kontrolle wurden diese Beiträge für zwei Modellfunktionen berechnet, die in erweiterter Form in den meisten anderen Modellen enthalten waren. Die Beiträge der Glieder nächsthöherer Ordnungen waren aber um mehrere Größenordnungen kleiner als die der Glieder erster Ordnung. Deshalb blieben sie auch in allen anderen Modellen unberücksichtigt. Untersucht wurden folgende Funktionen:

$$f(x, y) = \frac{x}{y} \quad (3.28)$$

$$f(x, y) = x \cdot \exp(-y) \quad (3.29)$$

3.4 Datenausgleich nach der Methode der kleinsten Quadratsumme

Im Verlauf der Arbeit wurden immer wieder Messreihen aufgenommen, die aus n Wertepaaren (x_i, y_i) zweier Messgrößen X und Y bestanden, die möglicherweise voneinander abhängig waren ($i = 1, \dots, n, n \in \mathbb{N}$). Die Abhängigkeit der beiden Größen spiegelte sich darin wider, dass die graphisch dargestellten Messpunkte ein Trendverhalten zeigten. Sie lagen jedoch nicht auf einer glatten Kurve, sondern streuten zufällig um eine solche. Die Abbildung (3.3) verdeutlicht dies.

Leistungsfähigkeit der Methode: Grundsätzlich besteht eine Messreihe aus einem zufälligen und einem deterministischen Anteil. Der zufällige Anteil kommt durch die statistischen Fluktuationen beider Messgrößen in ihrer Eigenschaft als Zufallsvariablen zustande [Frue83]. Sie sind einem Trend überlagert, der durch eine Funktion beschrieben werden kann und der den deterministischen Anteil darstellt. Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme zielt darauf ab, den deterministischen Anteil zu bestimmen und das statistische Verhalten des zufälligen Anteils zu untersuchen.

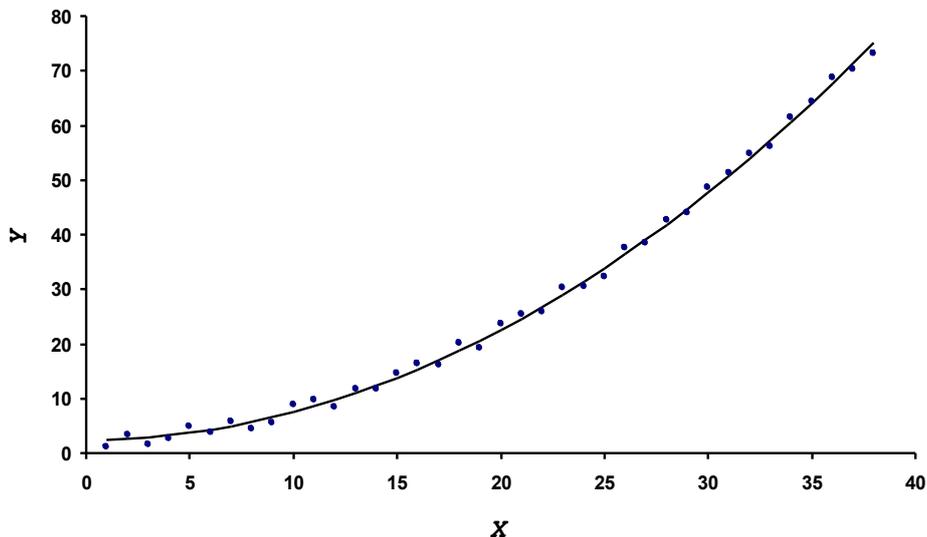


Abbildung 3.3: Ausgleichsrechnung am Beispiel simulierter Messdaten. Grundlage der Messdaten bildete die Funktion $y = 3 + 0,05 \cdot x^2$, die an willkürlich und aufsteigend sortierten Stellen x_i ausgewertet und zu der Zufallszahlen $c_{i,\text{rand}}$ addiert wurden: $y_{i,\text{rand}} = 3 + 0,05 \cdot x_i^2 + 2 \cdot c_{i,\text{rand}}$. Die Ausgleichskurve ist durchgezogen gezeichnet.

Dazu wurde den Messdaten (x_i, y_i) ein Modell für die als existierend angenommenen wahren Werte von X und Y in Form einer Funktion f zugrunde gelegt. Dabei enthielt die Funktion m Parameter a_k ($k = 1, \dots, m, m \in \mathbb{N}$), die durch das Minimieren der Summe der gewichteten Residuenquadrate S^2 so angepasst wurden, dass die Modellfunktion die Messdaten bestmöglich beschrieb. Daraus ging die Trendfunktion hervor, die sich benutzen ließ, um bei vorgegebenem x einen Wert \hat{y} vorauszusagen. Um beispielsweise Waagen zu kalibrieren, wurden ihre Anzeigen gegen die benutzten Kalibriermassen aufgetragen und auf der Grundlage eines li-

nearen Modells nach der Methode der kleinsten Quadratsumme ausgeglichen. Daraus folgten die Parameter des Modells. Mit ihnen konnte dann aus einer Anzeige der kalibrierten Waage ein verbesserter Schätzwert für den wahren Wert der gemessenen Masse berechnet werden.

Güte der Ausgleichung: Um die Güte einer Ausgleichung zu beurteilen, wurde das Bestimmtheitsmaß r^2 ermittelt und ein χ^2 -Test mit vorgewähltem Signifikanzniveau an der minimierten Quadratsumme S_{\min}^2 durchgeführt. Allerdings war beides mit Vorsicht zu betrachten [Wol06] [Blo98]. So kann es vorkommen, dass ein Modell mit hohem Bestimmtheitsmaß den χ^2 -Test nicht besteht. Deshalb wäre zusätzlich ein Fisher-Test angebracht, um das Modell zu selektieren, das die Daten am besten beschreibt. Auf diesen wurde wegen des zusätzlichen Aufwands verzichtet. An dessen Stelle trat die um die Zahl der Freiheitsgrade reduzierte Quadratsumme $S_{\min,\text{red}}^2 = S_{\min}^2/(n - m)$. Ihr Erwartungswert sollte eins sein, weil S_{\min}^2 einer χ^2 -Verteilung folgt, deren Erwartungswert die Anzahl der Freiheitsgrade $n - m$ ist. Wenn sie wesentlich kleiner als eins ist, betrachtet WOLBERG [Wol06] dies als Hinweis auf missverständene Grundlagen des Experiments. Im umgekehrten Fall, wenn die reduzierte Quadratsumme wesentlich größer als eins ist, führt er drei Gründe dafür an:

1. Das Modell beschreibt die Daten unzureichend.
2. Die Daten enthalten fehlerhafte Messwerte.
3. Die geschätzten Unsicherheiten der Messwerte sind fehlerhaft.

Zwar hängen der χ^2 -Test und das Kriterium $S_{\min,\text{red}}^2 \approx 1$ unmittelbar zusammen, für beides hält sich der Rechenaufwand aber in Grenzen und es bietet die Möglichkeit einer gegenseitigen Kontrolle. Das bestmögliche Modell wurde auf der Basis folgender Kriterien ausgewählt:

1. r^2 liegt möglichst nahe bei 100 %.
2. Das Modell besteht möglichst den χ^2 -Test.
3. $S_{\min,\text{red}}^2$ liegt möglichst nahe bei eins.
4. Die ausgeglichene Kurve liegt optisch gut passend zwischen den Messpunkten (zufällige Verteilung der Messpunkte um die Kurve).

Verwendete Modellfunktionen: Je nachdem ob die Modellfunktion linear oder nichtlinear in ihren Parametern ist, wird im Zusammenhang mit der Ausgleichung von linearen und nichtlinearen Funktionen gesprochen. Das Polynom zweiten Grades $y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2$ ist beispielsweise linear in den Parametern a_0, a_1, a_2 , während das für die Exponentialfunktion erster Ordnung $y = a_0 + a_1 \cdot \exp(a_2 \cdot x)$ nicht zutrifft, weil der Parameter a_3 in der Exponentialfunktion steht. Auf der Suche nach dem bestmöglichen Modell wurden in dieser Arbeit lineare und nichtlineare Funktionen verwendet. Dabei handelte es sich bezüglich der unabhängigen Variablen um Polynome ersten, zweiten und dritten Grades, Exponentialfunktionen erster und zweiter Ordnung, der Gauß-Funktion und der Jäckel-Westmeier-Funktion [Wes87] im Rahmen der Kalibrierung hinsichtlich der Liniennachweiswahrscheinlichkeit. Die Tabelle (B.7) im Anhang zeigt die Funktionen in der Übersicht.

Programmtechnisches Realisieren: Die Routinen zur Ausgleichsrechnung wurden mit gelegentlichem Rückgriff auf VISUAL BASIC in EXCEL programmiert. Das verwendete Formelwerk stammt aus den Arbeiten von WOLBERG [Wol67; Wol06]. Es bietet die Möglichkeit, nicht nur die Unsicherheiten der abhängigen Messgröße Y zu berücksichtigen, sondern auch die

der unabhängigen Messgröße X . Darüber hinaus lassen sich die Unsicherheiten für beliebige Modellwerte angeben.

3.4.1 Anwenden der Methode der kleinsten Quadratsumme

Gegeben waren n Messwertepaare (x_i, y_i) zweier Messgrößen X und Y , die voneinander abhängen. Zusätzlich waren ihre Unsicherheiten bekannt, so dass folgende Daten in tabellarischer Form vorlagen: $(x_i, u(x_i); y_i, u(y_i))$. Die Tabelle (3.2) verdeutlicht, wie die Daten vorbereitet wurden. Ihre graphische Darstellung vermittelte einen ersten Eindruck von dem Trendverhalten, nach dem das erste Modell der Auswertung gewählt wurde.

Tabelle 3.2: Vorbereitung der Messdaten für die Ausgleichung

Nr.	X	$u(X)$	Y	$u(Y)$
1	x_1	$u(x_1)$	y_1	$u(y_1)$
2	x_2	$u(x_2)$	y_2	$u(y_2)$
3	x_3	$u(x_3)$	y_3	$u(y_3)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
n	x_n	$u(x_n)$	y_n	$u(y_n)$

Das Modell drückte die vermutete Abhängigkeit zwischen den Messgrößen X und Y aus und enthielt mindestens einen Parameter a_k :

$$Y = f(X, a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (3.30)$$

Mit der Modellfunktion und sinnvoll vorgewählten Parameterwerten wurden Modellwerte \hat{y}_i an den Stellen der Messwerte x_i errechnet:

$$\hat{y}_i = f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m). \quad (3.31)$$

Daraus ergaben sich die *Residuen* R_i als Differenz zwischen den Messwerten y_i und den Modellwerten \hat{y}_i :

$$R_i = y_i - \hat{y}_i \quad (3.32)$$

Die bereits erwähnten *gewichteten Residuenquadrate* S_i^2 entstanden dann durch Quadrieren und Multiplizieren mit einem Gewichtungsfaktor w_i :

$$S_i^2 = w_i \cdot R_i^2. \quad (3.33)$$

In den Gewichtungsfaktor w_i gingen nach WOLBERG [Wol06] die Unsicherheiten $u(x_i)$ und $u(y_i)$ der Messwerte sowie die partielle Ableitung der Modellfunktion an der Stelle x_i ein:

$$w_i = \frac{1}{u(y_i)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \Big|_{X=x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2} \quad (3.34)$$

Die Residuenquadrate derartig zu gewichten, sorgte dafür, dass Messpunkte mit größeren Unsicherheiten einen geringeren Einfluss auf die Parameterschätzung hatten als solche mit

kleineren. Das erschien sinnvoll, weil damit alle verfügbaren Information in das Ausgleichen eingingen. Wenn die Unsicherheiten $u(x_i)$ vernachlässigbar klein waren, wurde auf den zweiten Term im Nenner von w_i , der die Unsicherheit $u(x_i)$ enthält, verzichtet.

Im nächsten Schritt wurde die ursprüngliche Tabelle (3.2) um die neuen Rechenausdrücke erweitert, Tabelle (3.3), und die Summe über alle gewichteten Residuenquadrate S^2 gebildet:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n S_i^2 = \sum_{i=1}^n w_i \cdot R_i^2 \quad (3.35)$$

Anschließend galt es, S^2 zu minimieren. Eine Möglichkeit bestand darin, S^2 partiell nach den Parametern a_k abzuleiten, null zu setzen und analytische Lösungen zu finden:

$$\frac{\partial S^2}{\partial a_k} = 0 \quad k = 1, \dots, m \quad (3.36)$$

Weil aber vorwiegend nichtlineare Funktionen als Modellfunktionen dienten und die Gewichtungsfaktoren w_i sehr komplexe Ableitungen erzeugt hätten, wurden Lösungen numerisch approximiert.

Lösungen numerisch approximieren: Das geschah mit dem SOLVER, den EXCEL bereitstellt. Er variiert die Parameter einer Funktion so lange, bis ihr Wert im Rahmen der geforderten Genauigkeit minimal ist oder Abbruchkriterien erfüllt werden. Dazu zählt das Überschreiten der Iterationsgrenze oder die ausbleibende Konvergenz der Lösung. Daneben ist auch eine Zielwertsuche möglich. Der Anwender hat die Wahl zwischen dem Newton- und dem Gradientenverfahren. Für die Ausgleichsrechnung wurde stets das Newton-Verfahren verwendet, weil es hinsichtlich Schrittgröße und Konvergenzrate des Algorithmus gegenüber dem Gradientenverfahren im Vorteil ist [Blo98]. Der Nachteil des Newton-Verfahrens liegt darin, dass die Startwerte der Parameter bereits nahe bei den Lösungen liegen müssen, weil der SOLVER sonst eines der benachbarten Minima findet, dessen Parameter ungeeignet sein können, um die Messdaten zu beschreiben. Hier hätte es helfen können, die Simplex-Methode vorzuschalten [Blo98]. Bei ihr dürfen die Startwerte weiter von den Lösungen entfernt oder weniger günstig kombiniert sein. Sie tastet sich dennoch an das Minimum heran, wenn auch nicht so genau wie das Newton-Verfahren. Mit den aus der Simplex-Methode vorjustierten Parametern hätte dann das Newton-Verfahren gestartet werden können. Wegen des deutlich größeren Programmieraufwands wurde darauf verzichtet. Stattdessen wurden die Startwerte der Parameter manuell justiert, bis der Graph der Modellwerte dicht bei den Messpunkten lag. Dann kam der SOLVER zum Einsatz.

Tabelle 3.3: Erweiterte Tabelle zur Ausgleichung

Nr.	X	$u(X)$	Y	$u(Y)$	\hat{Y}_i	R_i^2	$\partial Y / \partial X$	w_i	$w_i \cdot R_i^2$
1	x_1	$u(x_1)$	y_1	$u(y_1)$	\hat{y}_1	R_1^2	y'_1	w_1	$w_1 \cdot R_1^2$
2	x_2	$u(x_2)$	y_2	$u(y_2)$	\hat{y}_2	R_2^2	y'_2	w_2	$w_2 \cdot R_2^2$
3	x_3	$u(x_3)$	y_3	$u(y_3)$	\hat{y}_3	R_3^2	y'_3	w_3	$w_3 \cdot R_3^2$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
n	x_n	$u(x_n)$	y_n	$u(y_n)$	\hat{y}_n	R_n^2	y'_n	w_n	$w_n \cdot R_n^2$
								$S^2 =$	$\sum_{i=1}^n w_i \cdot R_i^2$

Wenn die Modellfunktion von der Form $f_0(x) = a_1 \cdot x$ oder $f_1(x) = a_0 + a_1 \cdot x$ war, wurden die Differentialgleichungen (3.36) so umgeschrieben, dass nur ein Parameter im Rahmen einer Nullstellensuche variiert werden musste. Das machte die Suche nach dem Minimum zuverlässiger, da der SOLVER in erster Linie lokale Minima findet [Mar03]. Im Falle von $f_0(x)$ ergab sich die Gleichung (3.37) für die Nullstellensuche :

$$0 = \sum_{i=1}^n w_i x_i \cdot (y_i - f_0(x_i)) + a_1 w_i^2 u^2(x_i) \cdot (y_i - f_0(x_i))^2 \quad (3.37)$$

Bei der Funktion $f_1(x)$ ließ sich a_0 durch a_1 ausdrücken und anschließend eine Nullstellensuche an der Gleichung (3.38) durchführen:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial S^2}{\partial a_0} = 2a_0 \cdot \sum_{i=1}^n w_i - 2 \sum_{i=1}^n w_i (y_i - a_1 \cdot x_i) \\ 0 &= \frac{\partial S^2}{\partial a_1} = 2 \sum_{i=1}^n w_i x_i \cdot (y_i - f_1(x_i)) + a_1 w_i^2 u^2(x_i) \cdot (y_i - f_1(x_i))^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

In allen anderen Fällen der Tabelle (B.7) wurde der SOLVER benutzt, um den Zielwert S^2 durch Variieren der Parameter a_1, \dots, a_m zu minimieren.

Unsicherheiten der Modellwerte: Die Unsicherheit eines Modellwerts \hat{y} folgte mit der invertierten Kovarianzmatrix $\mathbf{C} \in M_{n \times n}(\mathbb{R})$ und der minimierten Quadratsumme S_{\min}^2 aus Gleichung (3.39) [Wol06]:

$$u(\hat{y}) = \sqrt{\frac{S_{\min}^2}{n-m} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^m \frac{\partial f(x)}{\partial a_j} \cdot \frac{\partial f(x)}{\partial a_k} \cdot C_{jk}^{-1}} \quad (3.39)$$

Die Elemente der Kovarianzmatrix wurden nach Gleichung (3.40) berechnet [Wol06]:

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot \frac{\partial f(x_i)}{\partial a_j} \cdot \frac{\partial f(x_i)}{\partial a_k} \quad (3.40)$$

Für $\mathbf{C} \in M_{2 \times 2}(\mathbb{R})$ wurde die Inverse \mathbf{C}^{-1} nach der Gleichung (3.41) analytisch bestimmt [Ant98].

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{C}^{-1} = \frac{1}{c_{11}c_{21} - c_{12}c_{22}} \begin{pmatrix} c_{22} & -c_{12} \\ -c_{21} & c_{11} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

$$\text{mit } c_{11}c_{21} - c_{12}c_{22} \neq 0$$

Um die aufwändigen analytischen Rechenschritte beim Invertieren von Kovarianzmatrizen \mathbf{C} mit $\mathbf{C} \in M_{n \times n}(\mathbb{R})$ $n \geq 3$ zu vermeiden, gleichzeitig aber größtmögliche Rechengenauigkeit zu gewährleisten, kamen die beiden Prozeduren `ludcmp()` und `lubksb()` aus den *Numerical Recipes* zum Einsatz [NR89]. Sie basieren auf *Crout's algorithm* und zerlegen die zu invertierende Matrix in ein Produkt aus einer oberen und unteren Dreiecksmatrix. Außerdem führen sie eine partielle Pivotisierung durch, die verhindert, dass Einträge auf der Diagonalen der oberen Dreiecksmatrix null sind. Anderenfalls könnte eine Division durch null die Folge sein. Anschließend wird die inverse Matrix durch Lösen zweier linearer Gleichungssysteme bestimmt. Die beiden Prozeduren lagen als BASIC-Code [NR3] vor und wurden in ein Hauptprogramm nach den Vorgaben der *Numerical Recipes* eingebettet [NR89].

3.4.2 Das Bestimmtheitsmaß

Um die Güte einer Ausgleichung zu beurteilen, ist die abhängige Messgröße Y von besonderer Bedeutung, weil ihre Messwerte y_i die so genannte *durch das Modell aufzuklärende Varianz* s_y^2 vorgeben. Dabei wird zunächst die Abweichung zwischen einem Messwert y_i und dem arithmetischen Mittelwert \bar{y} (MW) betrachtet und eine Null in Form der Differenz des zugehörigen Modellwerts $\hat{y}_i - \hat{y}$ addiert [WiNa06]:

$$\underbrace{(y_i - \bar{y})}_{\text{Gesamtabweichung}} = (y_i + 0 - \bar{y}) = \underbrace{(y_i - \hat{y}_i)}_{\text{Modellabweichung}} + \underbrace{(\hat{y}_i - \bar{y})}_{\text{Abweichung Modell-MW}} \quad (3.42)$$

Die Abbildung (3.4) verdeutlicht diese Zerlegung.

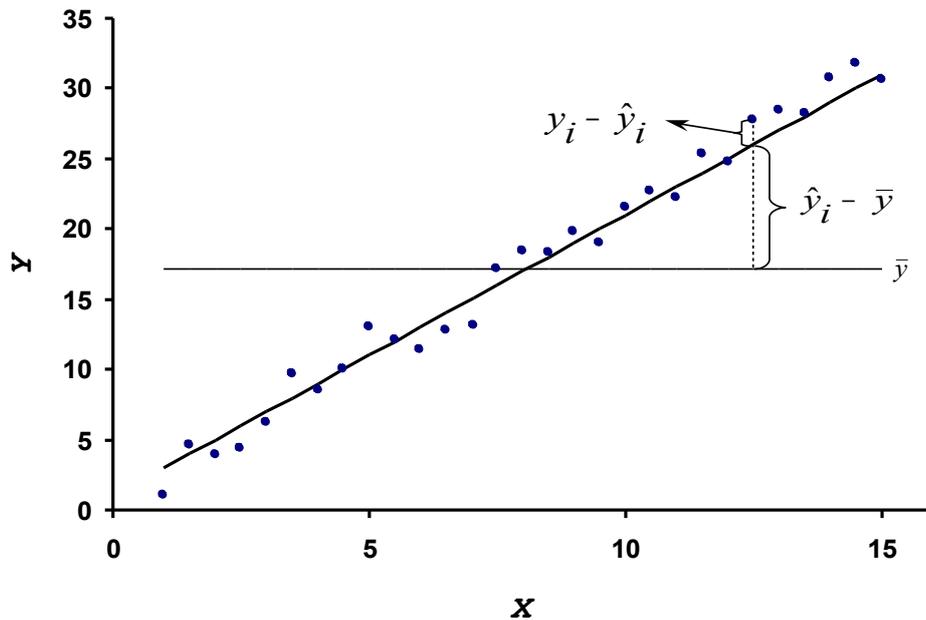


Abbildung 3.4: Die Gesamtabweichung ist die Differenz zwischen Messwert und arithmetischem Mittelwert $y_i - \bar{y}$. Sie unterteilt sich in die beiden Anteile $y_i - \hat{y}_i$ und $\hat{y}_i - \bar{y}$.

Von jedem der in Gleichung (3.42) geklammerten Terme können die Quadrate gebildet, über alle i addiert und durch die Anzahl der Messwerte $n - 1$ dividiert werden. Das definiert die *durch das Modell aufzuklärende Varianz* s_y^2 (Gesamtvarianz), die *durch das Modell erklärte Varianz* $s_{\hat{y}}^2$ (Modellvarianz) und die *durch das Modell nicht erklärte Varianz* s_{rest}^2 (Restvarianz) [WiNa06] [Wol06]:

$$s_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.43)$$

$$s_{\hat{y}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3.44)$$

$$s_{\text{rest}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.45)$$

Nun wird die Differenz zwischen der Gesamtvarianz und der Restvarianz betrachtet: $s_y^2 - s_{\text{rest}}^2$. Ihr Verhältnis zur Gesamtvarianz definiert das Bestimmtheitsmaß r^2 :

$$r^2 = \frac{s_y^2 - s_{\text{rest}}^2}{s_y^2} = 1 - \frac{s_{\text{rest}}^2}{s_y^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.46)$$

$$r^2 = 1 - \frac{\text{Restvarianz}}{\text{Gesamtvarianz}}$$

Das Bestimmtheitsmaß gibt damit an, wie groß der Teil an der Gesamtvarianz ist, der durch die Modellvarianz erklärt wird. Der unerklärte Rest steckt in der Restvarianz. Sie stellt deshalb ein Maß dafür dar, wie stark die Messwerte um die Modellwerte streuen. [WiNa06]. Je näher die Ausgleichskurve an den Messpunkten liegt, um so kleiner fällt die Restvarianz aus. An der Gesamtvarianz ändert sich nichts, so dass der zweite Term in der Wortgleichung kleiner wird. Dann aber geht r^2 gegen eins. Eine Ausgleichung ist also um so besser, je näher r^2 bei eins liegt.

3.4.3 Der χ^2 -Test

Ein weiteres Gütekriterium der Ausgleichung ist, dass S_{min}^2 einen χ^2 -Test besteht. Dieser beruht darauf, dass S_{min}^2 bei normalverteilten Residuen einer χ^2 -Verteilung folgt. Mit einem vorgegebenen Signifikanzniveau α kann deshalb ein Hypothesentest an der minimierten Quadratsumme S_{min}^2 durchgeführt werden. Zuvor sollen die Dichtefunktion der χ^2 -Verteilung und ihre Parameter kurz dargestellt werden.

χ^2 -Verteilung kurz gefasst: Die χ^2 -Verteilung ist als Quadratsumme von standardnormalverteilten Zufallsgrößen u_i definiert. Sie besitzt nur einen Parameter $p \in \mathbb{N}$, der die Anzahl der Freiheitsgrade der Verteilung darstellt. Wenn n Messpunkte ausgeglichen werden, entspricht die Anzahl der Freiheitsgrade der Differenz zwischen der Anzahl der Messpunkte und der Anzahl der Modellparameter a_k , also $p = n - m$ [Wol06].

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^p u_i^2 \quad (3.47)$$

$$u_i(x) = \frac{x - \mu_i}{\sigma_i} \sim N(0, 1) \quad (3.48)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist in Gleichung (3.49) wiedergegeben [Wol06], [Vos04]. Ihre Graphen für $p = 1, 4, 10$ zeigt die Abbildung (3.5).

$$\varphi(\chi^2(p)) = \frac{(\chi^2)^{\frac{p}{2}-1}}{2^{\frac{p}{2}} \cdot \Gamma(\frac{p}{2})} \cdot \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right) \quad (3.49)$$

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} dt \cdot t^{x-1} \cdot e^{-t} \quad x > 0 \quad (3.50)$$

Erwartungswert und Varianz ergeben sich als Funktion des Freiheitsgrades p wie folgt:

$$E(\chi^2(p)) = p \quad (3.51)$$

$$Var(\chi^2(p)) = 2p \quad (3.52)$$

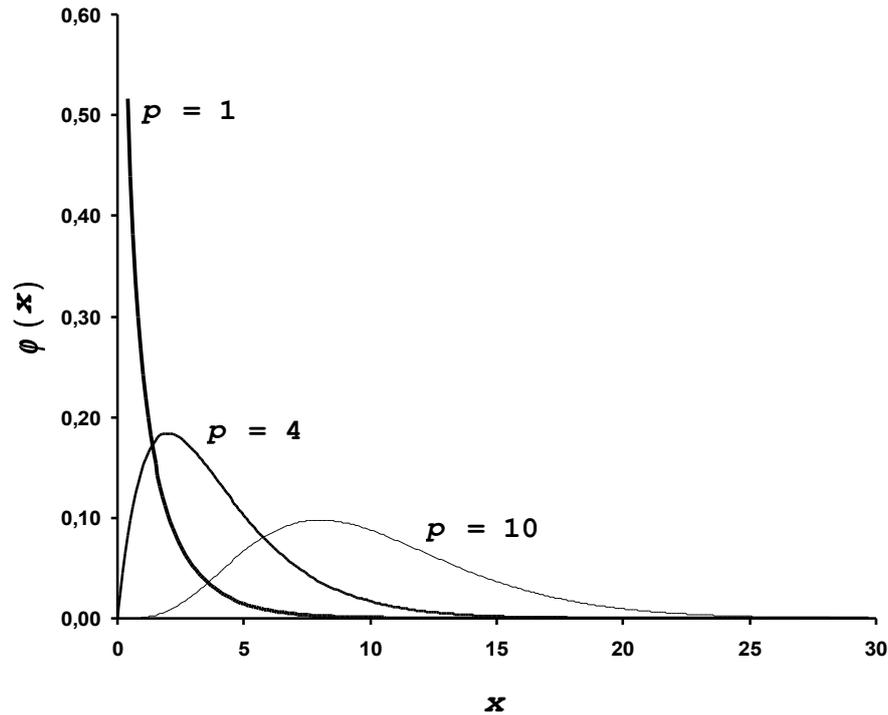


Abbildung 3.5: Dichtefunktionen der χ^2 -Verteilung für $p = 1, 4, 10$. Für $x \rightarrow 0$ geht der Graph mit $p = 1$ gegen Unendlich.

χ^2 -verteilte Quadratsumme - $S^2 \sim \chi^2(p)$: Ein Vergleich der Definitionen von S^2 und χ^2 macht die entscheidende Voraussetzung deutlich, unter der S^2 einer χ^2 -Verteilung folgt:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{u^2(y_i) + \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)^2 \cdot u^2(x_i)}} \right)^2 \quad (3.53)$$

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^p \left(\frac{x - \mu_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.54)$$

Der Vergleich zeigt, dass die gewichteten Residuen standardnormalverteilt sein müssen:

$$\frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{u^2(y_i) + \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)^2 \cdot u^2(x_i)}} \sim N(0, 1)$$

Das bedeutet: Wenn die Hypothese, dass S_{\min}^2 einer χ^2 -Verteilung folgt, nicht abgelehnt werden kann, so ist davon auszugehen, dass die gewichteten Residuen standardnormalverteilt sind und nur zufällige Abweichungen darstellen. Damit gäbe es keinen Anlass, daran zu zweifeln, dass die Modellfunktion die Daten zuverlässig beschreibt.

Hypothesentest an S_{\min}^2 : Die Nullhypothese H_0 und die Gegenhypothese H_1 des χ^2 -Tests lauteten:

$$\begin{aligned} H_0: & \quad S_{\min}^2 \text{ ist } \chi^2\text{-verteilt:} & \quad S_{\min}^2 \sim \chi^2(n - m). \\ H_1: & \quad S_{\min}^2 \text{ ist anders verteilt:} & \quad S_{\min}^2 \approx \chi^2(n - m). \end{aligned}$$

Damit handelte es sich um eine ungerichtete und unspezifische Hypothese. Aus diesem Grund und weil auch sehr kleine Werte von S_{\min}^2 auf Mängel in einer Ausgleichung hinweisen, wurde ein zweiseitiger Test mit einem Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$ durchgeführt. Obwohl durch diese kleine Irrtumswahrscheinlichkeit der Fehler 2. Art groß einzuschätzen war, wurde sie beibehalten, weil damit zu rechnen war, dass die Messpunkte insbesondere bei der durchgeführten dichteabhängigen Kalibrierung hinsichtlich der Photonennachweiswahrscheinlichkeit deutlich streuen würden. Die EXCEL-Funktion CHIINV() lieferte die Quantile $\chi_{\alpha/2}^2 = \text{CHIINV}(1-\alpha/2; n - m)$ und $\chi_{1-\alpha/2}^2 = \text{CHIINV}(\alpha/2; n - m)$, die die Grenzen der beiden Ablehnungsbereiche festlegten. Solange S_{\min}^2 im Annahmebereich lag,

$$\chi_{\alpha/2}^2 < S_{\min}^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2,$$

gab es keinen Grund, die Nullhypothese abzulehnen. Dies wurde als Indiz für die Konsistenz von Modell, Daten und ihrer Unsicherheiten gewertet.

3.4.4 Anwendbarkeit auf überbestimmte Systeme

Die Ausgleichsrechnung ist dafür gedacht, eine Lösung für ein überbestimmtes Gleichungssystem zu approximieren. Ein solches liegt vor, wenn n Messpunkte (x_i, y_i) und ein Modell $y = f(x, a_1, \dots, a_m)$ mit $m < n$ unbekanntem Parametern a_k gegeben sind und die Parameter mit Hilfe des Modells aus den Messdaten berechnet werden sollen. Als Beispiel diene die Funktion $f(x; a_0, a_1) = a_0 + a_1 \cdot x$ mit $n = 2$ und $m = 2$. Das entspricht dem folgenden Gleichungssystem mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten:

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 + a_1 \cdot x_1 \\ y_2 &= a_0 + a_1 \cdot x_2. \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem ist hier mit dem Additionsverfahren gelöst worden [Mey95, Seite 95] und hat die Lösungen:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1} \\ a_1 &= \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}. \end{aligned}$$

In diesem Zusammenhang spiegelt sich die Tatsache wider, dass eine Gerade durch genau zwei Punkte bestimmt ist. Sind mehr als zwei Punkte gegeben, müssen sie voneinander abhängig sein. Sind sie das nicht, gibt es keine analytische Lösung.

Wenn beispielsweise fünf voneinander unabhängige Messpunkte vorliegen würden, so wäre das System überbestimmt und hätte folgende Form:

$$\begin{aligned}y_1 &= a_0 + a_1 \cdot x_1 \\y_2 &= a_0 + a_1 \cdot x_2 \\y_3 &= a_0 + a_1 \cdot x_3 \\y_4 &= a_0 + a_1 \cdot x_4 \\y_5 &= a_0 + a_1 \cdot x_5.\end{aligned}$$

Dies wäre dann ein Fall für die Ausgleichsrechnung. Sie würde zwischen den Punkten vermitteln, sie ausgleichen und einen Satz von Parametern finden, der die Messdaten am besten beschreibt. Die Ausgleichsrechnung ist damit insbesondere für den Fall gedacht, dass mehr Bestimmungsgleichungen als unbekannte Parameter gegeben sind, also $n > m$.

3.5 Testen von Hypothesen

Schon bevor die Bodenproben des Muldeprojekts vorbereitet wurden, stellte sich die Frage, ob die verwendeten Ringschalen ausreichend viel ^{222}Rn zurückhalten würden, um von einem radioaktiven Gleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{214}Pb auszugehen. Das Klebesiegel der Ringschalen schien dabei die entscheidende Schwachstelle zu sein. Beim Verschließen der Ringschalen wurde deshalb sorgfältig darauf geachtet, hinreichend viel Kleber aufzutragen und die verklebten Ränder möglichst gleichmäßig aneinander zu pressen, um ein gleichmäßiges und blasenfreies Verteilen des Klebers zu gewährleisten. Unter der Annahme, dass die Klebetechnik eine hinreichend starke Barriere schaffen würde, wurde erwartet, dass die Aktivitätsverhältnisse $^{226}\text{Ra}/^{214}\text{Pb}$ zufällig um eins verteilt sein sollten. Dann hätte davon ausgegangen werden können, dass die Ringschalen radondicht waren. Um anhand der später erhobenen Daten zu entscheiden, ob die Aktivitätsverhältnisse zufällig verteilt waren oder nicht, wurden objektive Entscheidungskriterien benötigt - so genannte Hypothesen- oder Signifikanztests. Ihnen liegen eine Nullhypothese H_0 und eine Gegenhypothese H_1 zugrunde, zwischen denen zu entscheiden ist.

Die Idee des Testens: NACHTIGALL und WIRTZ [WiNa07] gliedern die Idee des Signifikanztests in drei Abschnitte: Ziel, Problem und Lösung. Ziel ist es zu überprüfen, ob bestimmte Unterschiede oder Zusammenhänge in einer Grundgesamtheit gelten. Die vermuteten Unterschiede und Zusammenhänge werden als Nullhypothese mit einer entsprechenden Gegenhypothese formuliert. Danach werden Daten stichprobenartig erhoben. Dabei stellt sich das Problem, dass sich Unterschiede oder Zusammenhänge in den Daten zufällig ergeben können, obwohl in der Grundgesamtheit keine vorliegen. Dann ist es vernünftig, danach zu fragen, wie wahrscheinlich es ist, dass die festgestellten Unterschiede oder Zusammenhänge zufällig entstehen, wenn die Nullhypothese als richtig angesehen wird. Unterschreitet diese Wahrscheinlichkeit P eine vorher festgelegte Irrtumswahrscheinlichkeit α , so wird die Nullhypothese abgelehnt und der Test als statistisch signifikant bezeichnet.

Prüfgrößen quantifizieren Unterschiede und Zusammenhänge: Um in einem Test entscheiden zu können, müssen die Unterschiede oder Zusammenhänge in Form einer Prüfgröße x quantifiziert werden. In die Prüfgröße gehen die Kennwerte der beobachteten Verteilung ein. Diese sind nach der theoretischen Wahrscheinlichkeitsverteilung zu berechnen, die der Nullhypothese zugrunde liegt. Aus dem Wert der Prüfgröße folgt die zugehörige Wahrscheinlichkeit

$P(x)$, die kleiner, gleich oder größer α sein kann und die mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Nullhypothese berechnet wird:

$$P(x) < \alpha \Rightarrow H_0 \text{ wird abgelehnt.}$$

Alternativ dazu können die zur Irrtumswahrscheinlichkeit gehörigen Grenzen (Quantile) x_{krit} berechnet werden, die einen Ablehnungs- und einen Annahmebereich für H_0 definieren. Fällt die Prüfgröße in den Ablehnungsbereich, ist H_0 zu verwerfen, und das Testergebnis heißt signifikant [Matt07]. Bei einer gerichteten Nullhypothese, wird nur ein Quantil benötigt, um Ablehnungs- und Annahmebereich voneinander zu trennen. Wenn die Nullhypothese aber ungerichtet formuliert ist, muss in der Regel ein zweiseitiger Test geführt werden. Dann gibt es zwei kritische Grenzen $x_{\text{krit,l}}$ und $x_{\text{krit,r}}$ mit folgenden Entscheidungsmöglichkeiten:

$$x \leq x_{\text{krit,l}} \Rightarrow H_0 \text{ wird abgelehnt.}$$

$$x \geq x_{\text{krit,r}} \Rightarrow H_0 \text{ wird abgelehnt.}$$

Die Abbildung (3.6) gibt diesen Zusammenhang wider.

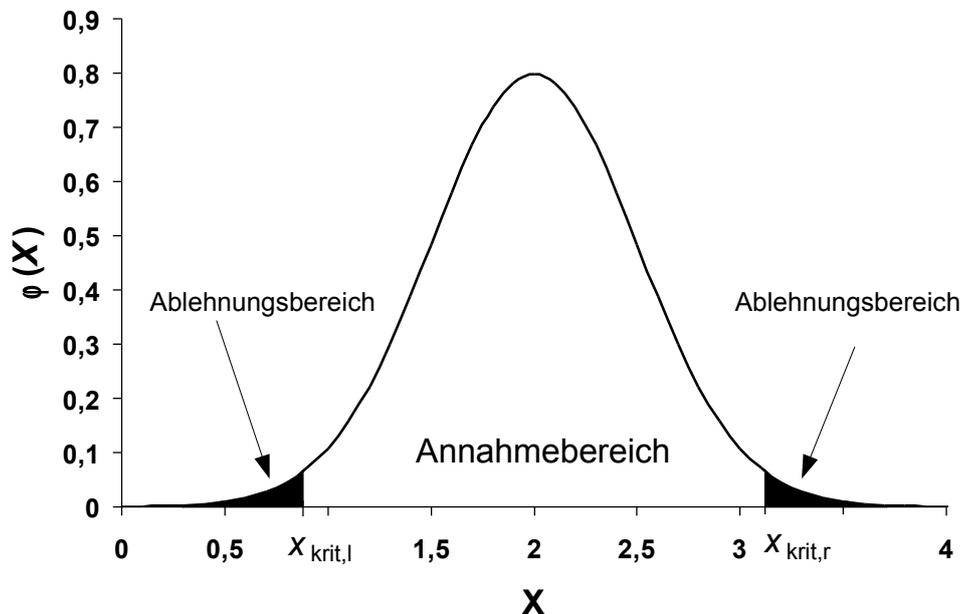


Abbildung 3.6: Die Quantile $x_{\text{krit,l}}$ und $x_{\text{krit,r}}$ einer Normal-Verteilung mit ihren Ablehnungsbereichen bei einem zweiseitigen Test.

Möglichkeit der Fehlentscheidung: Von einem sehr unbedarften Standpunkt aus betrachtet, ließe sich das Testen von Hypothesen folgendermaßen angehen: Jemand hat das Verhalten einer Zufallsgröße beobachtet und eine Nullhypothese aufgestellt. Nun will er die Nullhypothese anhand neuer Daten überprüfen. Er nimmt eine Verteilung für sie an, berechnet die Prüfgröße und ihre zugehörige Wahrscheinlichkeit. Wie soll er damit nun eine Entscheidung fällen? Zwangsläufig muss er sich eine Grenze setzen, ab der er nach unten hin die Nullhypothese ablehnt. Angenommen die beobachtete Zufallsgröße wäre normalverteilt. Die Dichtefunktion der Normalverteilung geht zwar für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen null, aber grundsätzlich hat jeder

Wert der Zufallsgröße eine Wahrscheinlichkeit ungleich null und kann daher auftreten. Sich entscheiden bedeutet damit ganz zwangsläufig, in Kauf nehmen zu müssen, auch die falsche Entscheidung zu treffen. Dann soll die Wahrscheinlichkeit für einen Irrtum wenigstens klein sein.

Falsche Entscheidungen können auf zwei Arten getroffen werden [WiNa07]:

1. H_0 wird abgelehnt, obwohl in Wahrheit richtig (Fehler 1. Art),
2. H_0 wird angenommen, obwohl in Wahrheit falsch (Fehler 2. Art).

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass H_0 abgelehnt wird, obwohl sie in Wahrheit richtig ist, heißt Irrtumswahrscheinlichkeit α :

$$P(\text{Entscheidung gegen } H_0 \mid H_0 \text{ wahr}) = \alpha$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass H_0 angenommen wird, obwohl sie in Wahrheit falsch ist, wird mit β abgekürzt:

$$P(\text{Entscheidung für } H_0 \mid H_0 \text{ falsch}) = \beta$$

Die Irrtumswahrscheinlichkeit α muss vor einem Test festgelegt werden, damit nicht nachträgliche Anpassungen zu verfälschten Aussagen führen. Dabei ist zu beachten, dass

1. β klein ist bei großen Unterschieden und groß bei kleinen Unterschieden,
2. β mit der Standardunsicherheit der Prüfgröße wächst,
3. β mit zunehmendem Stichprobenumfang abnimmt,
4. β mit abnehmendem α wächst.

Besonders die letzten beiden Punkte sind hervorzuheben. Wenn α klein gewählt wird und β im Rahmen einer unspezifischen Gegenhypothese nicht berechnet werden kann, dann ist β als groß einzuschätzen. Es ist also besser, α groß zu wählen, um β zu minimieren. SACHS [Sa92] weist darauf hin, dass α und β nur dann beliebig klein sein dürfen, wenn der Stichprobenumfang unbeschränkt wachsen kann. Er führt aus:

„Bei kleinen Stichprobenumfängen und kleinem α ist die Möglichkeit, tatsächlich vorhandene Unterschiede nachzuweisen, gering: das Ergebnis, es liege kein statistisch signifikanter Unterschied vor, muss dann mit Vorsicht beurteilt werden.“

In der vorliegenden Arbeit wurden ein t -Test zur Prüfung des Erwartungswertes bei unbekannter Varianz, ein t -Test zum Vergleich von Erwartungswerten mit unbekanntem Varianzen und ein χ^2 -Anpassungstest zur Prüfung auf Normalverteilung mit unbekanntem Parametern angewendet [Matt07]. Wenn der Wert der Prüfgröße in den Ablehnungsbereich fiel, wurde die Nullhypothese verworfen.

3.5.1 Die Prüfung des Erwartungswertes bei unbekannter Varianz

Mit dem t -Test war es möglich, die Nullhypothese zu prüfen, ob der Erwartungswert μ einer normalverteilten Grundgesamtheit einen vorgegebenen Wert μ_0 annimmt. Dabei durfte der Stichprobenumfang n klein, etwa $n < 30$ sein. Null- und Gegenhypothese lauteten:

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

$$H_1 : \mu \neq \mu_0$$

Damit handelte es sich um eine zweiseitige Fragestellung. Aus den Stichprobendaten wurden der arithmetische Mittelwert und seine Standardabweichung als Schätzer für die Verteilungsparameter der angenommenen Normalverteilung berechnet, Gleichungen (3.6) und (3.8). Aus diesen folgte die Prüfgröße t :

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s_{\bar{x}}}$$

Die EXCEL-Funktion TINV() lieferte die Quantile $t_{\text{krit,l}} = -\text{TINV}(\alpha; n-1)$ und $t_{\text{krit,r}} = \text{TINV}(\alpha; n-1)$, die zur Irrtumswahrscheinlichkeit α bei $n-1$ Freiheitsgraden gehörten. Fiel t in den Ablehnungsbereich, wurde die Nullhypothese zugunsten der Gegenhypothese verworfen.

3.5.2 Der Vergleich von Erwartungswerten bei unbekanntem Varianzen

Angenommen eine Messgröße ist in zwei unabhängigen Versuchsreihen mehrere Male gemessen worden. Die Messwerte sollen dabei normalverteilt gewesen sein. Dann kann mit einem t -Test untersucht werden, ob sich die Erwartungswerte μ_1 und μ_2 beider Verteilungen signifikant voneinander unterscheiden. Der Test wurde in der vorliegenden Arbeit auf folgende Weise angewendet. Als Schätzwerte für μ_1 und μ_2 dienten die arithmetischen Mittelwerte \bar{x}_1 und \bar{x}_2 . Dabei bezeichnen n_1 und n_2 die Stichprobenumfänge:

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \cdot \sum_{i=1}^{n_1} x_{1,i}, \quad (3.55)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \cdot \sum_{i=1}^{n_2} x_{2,i}. \quad (3.56)$$

Die Varianzen der Verteilungen wurden durch die Standardabweichungen s_1 und s_2 geschätzt:

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{n_1 - 1} \cdot \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2}, \quad (3.57)$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{1}{n_2 - 1} \cdot \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2}. \quad (3.58)$$

Die Prüfgröße ergab sich aus der folgenden Gleichung [Matt07]:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}} \quad (3.59)$$

Bei vorgegebenem Signifikanzniveau α wurden die Quantile $t_{\alpha/2}$ und $t_{1-\alpha/2}$ für $n_1 + n_2 - 2$ Freiheitsgrade wie im Abschnitt zuvor mit der EXCEL-Funktion TINV() berechnet. Lag die Prüfgröße t zwischen den Quantilen $t_{\alpha/2}$ und $t_{1-\alpha/2}$, konnte die Nullhypothese, dass die Erwartungswerte der Verteilungen übereinstimmen, nicht abgelehnt werden.

3.5.3 Der χ^2 -Anpassungstest zur Prüfung von Verteilungen

Mit dem χ^2 -Anpassungstest sollte geprüft werden, ob eine Stichprobe vom Umfang n aus einer Grundgesamtheit stammt, die einer $\phi_0(x)$ -Verteilung folgt. Null- und Gegenhypothese lauteten:

$$H_0 : \phi(x) = \phi_0(x)$$

$$H_1 : \phi(x) \neq \phi_0(x)$$

Der Test verwendet die Unterschiede zwischen den Häufigkeiten der klassierten Stichprobendaten und denjenigen Häufigkeiten, die auf der Basis der angenommenen Verteilung berechnet worden sind, als Entscheidungskriterium. Fallen die Unterschiede zu groß aus, wird die Nullhypothese abgelehnt. Da die Unterschiede im Idealfall null sind, kommt hier nur ein einseitiger Test in Frage.

Um den Test durchzuführen, wurden die Stichprobendaten zunächst in k Klassen eingeteilt ($k \in \mathbb{N}$). Die Klassengrenzen (m_i, m_{i+1}) wurden danach zusammen mit ihren beobachteten Häufigkeiten n_i nebeneinander in eine EXCEL-Tabelle eingetragen ($i = 1, \dots, k$). Die aufgrund der Verteilung erwarteten Wahrscheinlichkeiten für Ereignisse innerhalb der Klassengrenzen fanden in einer weiteren Spalte daneben Platz. Sie ergaben sich aus:

$$P(m_i \leq x < m_{i+1}) = \phi_0(m_{i+1}) - \phi_0(m_i).$$

Aus diesen folgten die erwarteten Häufigkeiten e_i gemäß:

$$e_i = n \cdot P(m_i \leq x < m_{i+1}).$$

Die Prüfgröße wurde wie folgt berechnet:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - e_i)^2}{e_i} \quad (3.60)$$

Damit erweiterte sich die EXCEL-Tabelle wie in Tabelle (3.4) zu sehen. Der Test wurde an Normalverteilungen und logarithmischen Normalverteilungen vorgenommen. Die jeweiligen Parameter wurden aus den Stichprobendaten geschätzt, Gleichungen (3.6, 3.8) und (3.15, 3.16). Das reduzierte den Freiheitsgrad p der χ^2 -Verteilung um zwei weitere Einheiten: $p = k - 3$. Bei vorgewählter Irrtumswahrscheinlichkeit α lieferte die EXCEL-Funktion $\text{CHIINV}(\alpha; k - 3)$ das gesuchte Quantil χ_{krit}^2 . Die Nullhypothese wurde abgelehnt, wenn galt:

$$\chi^2 > \chi_{\text{krit}}^2.$$

Als Voraussetzung ist zu nennen, dass die erwarteten Häufigkeiten mindestens fünf betragen müssen. Zu erwähnen ist auch, dass der *Kolmogoroff-Smirnoff-Test* bei großen Stichproben und der *Shapiro-Wilk-Test* bei kleinen Stichproben kleine Unterschiede sicherer erkennen als der χ^2 -Test. Da letzterer aber einfacher zu programmieren war, wurde er bevorzugt.

Tabelle 3.4: Aufbau einer Tabelle zur Datenauswertung beim χ^2 -Anpassungstest.

m_i	m_{i+1}	n_i	$P(m_i \leq x < m_{i+1})$	e_i	$\frac{(n_i - e_i)^2}{e_i}$
m_1	m_2	n_1	P_1	e_1	χ_1^2
m_2	m_3	n_2	P_2	e_2	χ_2^2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
m_{k-1}	m_k	n_k	P_k	e_k	χ_k^2
		n			χ^2

3.6 Verträglichkeitsprüfung von Messwerten

Angenommen zwei Experimentatoren messen unabhängig voneinander an einem Objekt die physikalische Größe Z . Die vollständigen Messergebnisse $(x_1, u(x_1))$ und $(x_2, u(x_2))$ der beiden Experimentatoren können formal als Realisierungen von zwei Zufallsvariablen X_1 und X_2 aufgefasst werden. Nach den Messungen stellt sich die Frage, ob die beiden Werte x_1 und x_2 erlauben, über die Hypothese zu entscheiden, dass sie Schätzwerte derselben Messgröße Z sind. Die Hypothese lautet daher $X_1 = X_2 = Z$. Im Rahmen der Bayesschen Theorie der Messunsicherheit existieren mehrere Kriterien, die eine Entscheidung ermöglichen, ob die Hypothese abzulehnen ist. In dieser Arbeit wird dazu das folgende Kriterium verwendet [Wei99]:

$$|x_1 - x_2| \leq \sqrt{2} \cdot \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)}. \quad (3.61)$$

Erfüllen die vollständigen Messergebnisse diese Ungleichung, kann die Hypothese nicht abgelehnt werden. Sie sind dann miteinander „verträglich“.

Im Zusammenhang mit dem Beurteilen von Aktivitätsverhältnissen tritt der Fall auf, dass ein vollständiges Messergebnis $(x_1, u(x_1))$ mit einem Grenzwert x_0 zu vergleichen ist. Dann wird die Verträglichkeitsprüfung nach Gleichung (3.61) mit dem folgenden Ansatz durchgeführt:

$$x_2 = x_0 \wedge u(x_2) \equiv 0.$$

Kapitel 4

γ -Spektrometrie mit Germanium-Detektoren

Die in der Umwelt des Menschen vorhandenen Radionuklide emittieren ionisierende Strahlung, die ein gesundheitliches Risiko für den Menschen darstellen kann. Daher ist es sinnvoll zu wissen, wie hoch die Konzentrationen der Radionuklide in der Umwelt sind. Insbesondere dann, wenn der Mensch die naturgegebene Verteilung der Radionuklide in der Geosphäre verändert hat, wird es sogar wichtig, über solche Informationen zu verfügen, um mögliche Gefahren für die Gesundheit des Menschen zu erkennen. Da solche Veränderungen zum Beispiel durch den Bergbau, aber auch durch Kernwaffentests und Unfälle in kerntechnischen Anlagen stattgefunden haben, ist es unerlässlich, Radionuklide nachweisen und ihre Konzentrationen bestimmen zu können. Unter einer Vielzahl von Detektoren, die sich dazu eignen, gehen die Halbleiterdetektoren mit dem ökonomischen Prinzip des minimalen Aufwands bei maximalen Informationsgewinn am meisten konform. Sie besitzen eine hohe Energieauflösung, die es ermöglicht, viele Radionuklide gleichzeitig in einer Probe anhand ihrer γ -Linien zu identifizieren. Dabei gestaltet sich die Probenvorbereitung sehr einfach: Zu messende Proben müssen lediglich in geeignete Messgefäße gefüllt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden hochreine Germaniumdetektoren (HRGe-Detektoren) verwendet. Ihr Ansprechvermögen ist hinreichend groß, dass Aktivitäten bis hinunter zu 1 Bq mit ausreichender Genauigkeit in vertretbarer Zeit gemessen werden können [BMU06]. Nachteilig ist die aufwändige Kühlung der Germaniumdetektoren mit flüssigem Stickstoff. Mittlerweile bietet der Markt aber auch elektrisch gekühlte Germaniumdetektoren an.

4.1 Aufbau der Messplätze für die γ -Spektrometrie

Die Messplätze, an denen die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, bestanden aus vier Komponenten:

- Germaniumdetektor
- Abschirmung
- Signal-verarbeitende Elektronik
- Rechner zur Ablage der Spektren.

Zur signalverarbeitenden Elektronik zählen eine Hochspannungsversorgung, ein Vorverstärker, ein Impulshöhenverstärker, ein Analog-Digital-Konverter und ein Vielkanalanalysator mit einem Pufferspeicher. Die Abbildung (4.1) zeigt den prinzipiellen Aufbau eines benutzten Messplatzes.

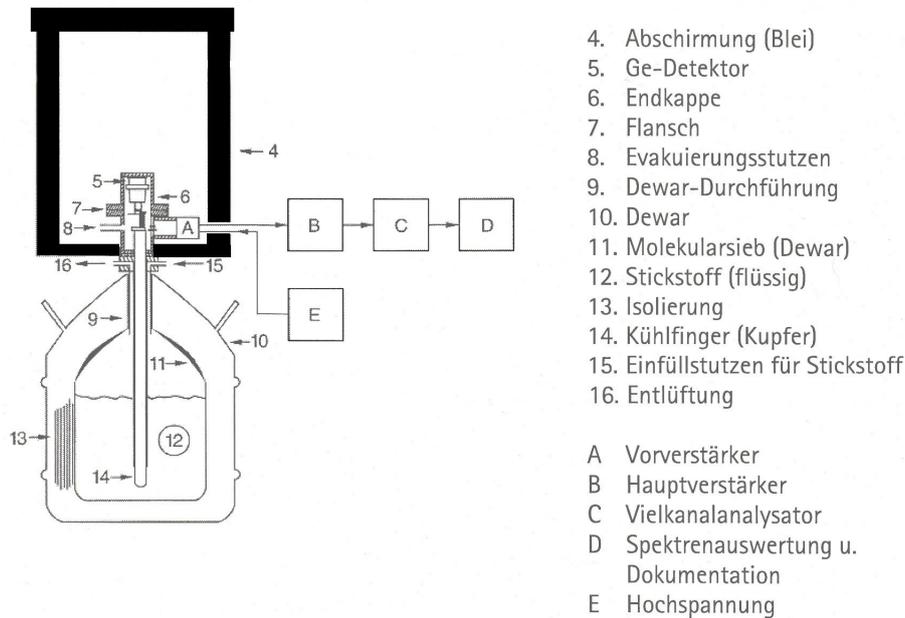


Abbildung 4.1: Aufbau eines γ -Messplatzes, aus [BMU06].

4.1.1 Der Germaniumdetektor

Aufbau und Funktionsprinzip

Ein Germaniumdetektor ist im Prinzip eine Diode mit einem PN -Übergang. Im Ersatzschaltbild wird er deshalb als ideale Diode gezeichnet, die mit einem Kondensator C parallel und mit einem Widerstand R in Reihe geschaltet ist. Das Ersatzschaltbild zeigt Abbildung (4.2). Auf der N -dotierten Seite ist das fünfte Valenzelektron eines Donatoratoms nicht an den Kristallbindungen beteiligt. Im Rahmen des Bohrschen Atommodells kreist es um den Atomrumpf, wobei sein Bohrscher Radius deutlich größer ist als die Gitterkonstanten. Außerdem schwächt der restliche Kristall das Coulombfeld zwischen Elektron und Atomrumpf. Deshalb kann das Elektron mit geringem Energieaufwand abgetrennt und ins Leitungsband gehoben werden. Schon bei Raumtemperatur stehen daher frei bewegliche Elektronen zur Verfügung, die auf die P -Seite diffundieren, um einen Ladungsungleich zu schaffen. Auf der N -Seite bleiben deshalb positiv geladene Ionen zurück, die im Kristallgitter fixiert sind. Auf der P -Seite nehmen die Akzeptoratom jeweils ein Elektron aus dem Valenzband auf, um ihre Bindungslücken zu schließen, die sie als dreiwertige Atomen in der vierbindigen Gitterstruktur aufweisen. Dadurch werden sie negativ geladen und bleiben aber an ihrem Platz. Die Folge ist, dass positiv geladene Löcher um die Akzeptoratom kreisen, die wie im Falle der Elektronen auf der N -Seite abgetrennt werden können und dann frei beweglich sind. Sie diffundieren anschlie-

ßend auf die N -Seite. In der Nähe der Grenzschicht rekombinieren Elektronen und Löcher auf beiden Seiten, so dass auf der N -Seite des Übergangs positiv geladene und auf der P -Seite negativ geladene Ionen übrig bleiben. Dadurch entsteht auf der N -Seite eine negative und auf der P -Seite eine positive *Raumladung*. Zwischen den Raumladungen herrscht ein elektrisches Feld, das der Diffusion von weiteren Ladungsträgern entgegenwirkt. Im Bereich der beiden Raumladungen ist die Konzentration an frei beweglichen Ladungen gering, weil Elektronen und Löcher dort rekombiniert haben, [Kop89]. Das rechte Bild in Abbildung (4.2) zeigt die Verteilung der Ionen und freien Ladungen um einen NP -Übergang. Eingekreiste Ladungen sind frei beweglich.

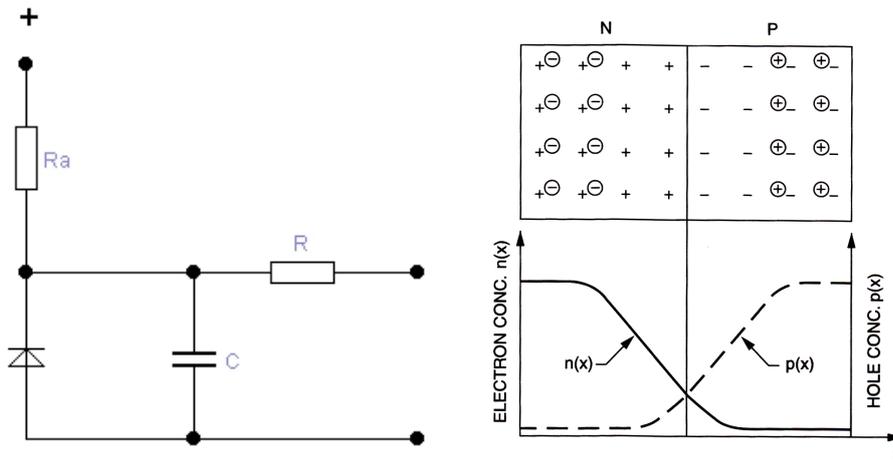


Abbildung 4.2: Links: Ersatzschaltbild eines Germaniumdetektors, R = elektrischer Widerstand, C = Kondensator, R_a = Arbeitswiderstand, nach [Abe73]. Über dem Arbeitswiderstand wird das Messsignal abgegriffen. Rechts: Ladungsverteilung über einen NP -Übergang, aus [Rou99]

Wird an die P -Seite des zusammengesetzten Halbleiters eine negative und an die N -Seite eine positive Spannung angelegt, so verbreitern sich die Raumladungszonen. Dies zeigt das linke Bild der Abbildung (4.3). Wenn ein γ -Quant in die Raumladungszonen eindringt und seine Energie an die Kristallatome entlang seines Pfades abgibt, ionisiert es diese und setzt Elektronen frei. Dabei werden die Elektronen im Bändermodell aus dem Valenzband oder einem tiefer liegenden in das Leitungsband gehoben. Da die Energie von γ -Quanten wesentlich größer ist als die Bandlücke von 2,96 eV bei Germanium, können die Elektronen in obere Bereiche des Leitungsbandes angeregt werden. Im ursprünglichen Band bleiben dann Löcher zurück, die eine positive Ladung tragen und sich durch Umladungsprozesse frei bewegen können. Elektronen und Löcher driften so lange, bis die Elektronen am unteren Rand des Leitungsbandes und die Löcher am oberen Rand des Valenzbandes angekommen sind. Dabei können die primär freigesetzten Elektronen weitere Elektronen-Loch-Paare erzeugen. Elektronen und Löcher werden vom angelegten elektrischen Feld in Richtung der Elektroden beschleunigt und abgezogen. Das ist vergleichbar mit einer Ionisationskammer. In ihr erzeugt ein γ -Quant Elektronen und Gas-Ionen, die durch die angelegte Spannung zu den Elektroden driften. Daher kann der Halbleiterdetektor auch als Festkörper-Ionisationskammer verstanden werden. Das rechte Bild in Abbildung (4.3) soll dies verdeutlichen.

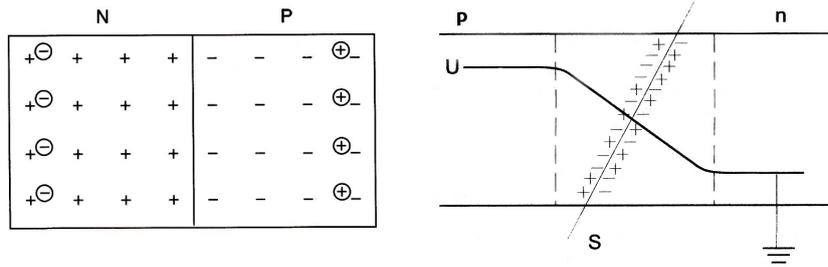


Abbildung 4.3: Links: Verbreiterte Raumladungszonen bei Betrieb in Sperrrichtung, aus [Rou99]. Rechts: Der Halbleiterdetektor als Festkörper-Ionisationskammer, S = Strahlungsquant, U = Spannung, aus [Her99].

Die Anzahl der erzeugten Elektronen-Lochpaare n hängt von der absorbierten Energie E_{abs} und der mittleren Bildungsenergie für ein Elektron-Lochpaar \bar{W} ab. Dabei ist die absorbierte Energie proportional zur Energie des einfallenden γ -Quants E_{γ} :

$$n = \frac{E_{\text{abs}}}{\bar{W}} \propto E_{\gamma}. \quad (4.1)$$

Die anliegende Spannung bestimmt die Dicke der gesamten Raumladungszone (= negative + positive Raumladungszone). Da das empfindliche Volumen eines Detektors gleich der gesamten Raumladungszone ist, sollte Letztere möglichst groß sein, damit auch die Wahrscheinlichkeit der vollständigen Energieabgabe durch ein γ -Quant möglichst groß ausfällt. Die anliegende Spannung wird etwas größer gewählt, als es nötig ist, um das empfindliche Volumen zu maximieren, weil sich dadurch die Ladungssammlung beschleunigt.

Ein Problem stellen Verunreinigungen und Fehlstellen im Kristall dar. Sie fangen erzeugte Ladungsträger ein und halten diese vorübergehend fest. Dadurch können die Ladungsträger die Elektroden nicht mehr erreichen und leisten dann auch keinen Beitrag zu dem sich aufbauenden Messsignal. Deshalb werden hochreine Germanium-Kristalle benötigt. Allerdings konnten bisher nie alle Verunreinigungen aus einem Kristall entfernt werden. KOPITZKI [Kop89] gibt an, dass die Konzentrationen von Restverunreinigungen in der Größenordnung von 10^{10} cm^{-3} liegen. Problematisch sind auch die Dunkelströme, die typisch für Germanium-Dioden sind und die als Rauschen in die Messungen eingehen. Sie haben ihre Ursache in der geringen Bandlücke des Germaniums mit etwa 0,69 eV bei 300 K. Schon bei Zimmertemperatur werden deshalb Elektronen ins Leitungsband gehoben, wodurch sich etwa $2,4 \cdot 10^{13}$ Ladungsträger in einem cm^3 des Kristalls befinden. Um die Dunkelströme zu reduzieren, muss der Germanium-Kristall während der Betriebszeit des Detektors gekühlt werden. Eine Kühlung außerhalb der Betriebszeiten ist zu empfehlen, weil die Gefahr besteht, dass Verunreinigungen aus dem Inneren des Kristall beim Erwärmen an die Oberfläche gelangen und sich beim Abkühlen dort festsetzen.

Herstellung und Detektortypen

Der Detektorkristall wird aus einem Germanium-Einkristall hergestellt. Je nachdem mit welchen Elementen der Kristall dotiert worden ist, handelt es sich um einen N-Typ- oder einen

P-Typ-Kristall. Um daraus eine „Diode“ herzustellen, das heißt einen *PN*-Übergang zu schaffen, wird eine oberflächennahe Schicht des Kristalls in den jeweils gegenteiligen Halbleitertyp umgewandelt. Liegt ein *P*-Typ-Kristall vor, wird eine dünne *N*-Typ-Schicht erzeugt, indem Lithiumatome über einen Teil der Oberfläche in den Kristall diffundieren. Die Schichtdicke beträgt etwa $700\ \mu\text{m}$. Wegen der hohen Konzentration an Lithiumatomen wird diese Schicht als N^+ -Schicht bezeichnet. Sie ist gleichzeitig der Kontakt für die positive Elektrode. In einen anderen separierten Teil der Oberfläche werden Boratome implantiert. Die borhaltige Schicht bildet den P^+ -Kontakt und ist etwa $0,3\ \mu\text{m}$ dick. Dabei signalisiert das „+“ wieder eine sehr hohe Konzentration, diesmal an Boratomen. Bei einem *N*-Typ-Kristall werden ebenfalls Schichten aus Lithium und Bor präpariert. Die Abbildung (4.4) zeigt einen *P*-Typ- und einen *N*-Typ-Kristall mit den N^+ - und P^+ -Schichten. Die N^+ -Schicht des *P*-Typ-Kristalls ist die *N*-dotierte Seite der „Detektor-Diode“, während die P^+ -Schicht des *N*-Typ-Kristalls die *P*-dotierte Seite darstellt. Um zu verdeutlichen, dass die N^+ - und die P^+ -Schicht hoch dotiert sind, wurden die Schraffuren dichter gezeichnet. Da der Kristall mit einigen Zentimetern Länge gegenüber den Dicken der N^+ - und P^+ -Schicht sehr groß ist, folgen daraus asymmetrische Raumladungszonen. Wenn γ -Quanten in den Kristall eindringen, wechselwirken sie daher zum größten Teil mit den Kristallatomen der größten Raumladungszone. Die größere Raumladungszone besitzt dabei die kleinere Konzentration an Fremdatomen.

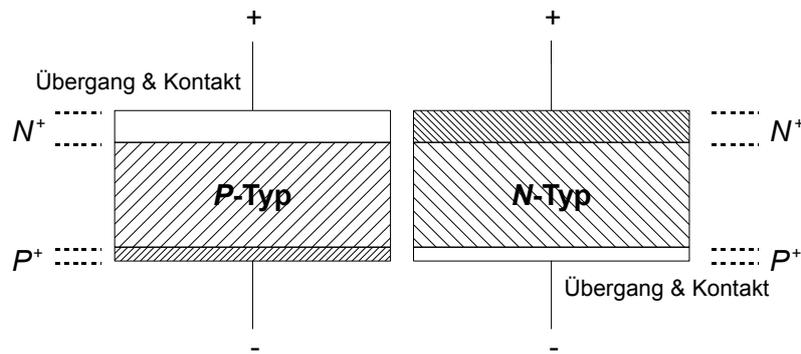


Abbildung 4.4: Mit N^+ - und P^+ -Schichten präparierte *P*-Typ- und *N*-Typ-Kristalle.

Die Art, wie die Detektorkristalle gezüchtet werden, bedingt eine zylindrische Form. Sie können dann zu koaxialen und planaren Kristallen weiterverarbeitet werden. Der Querschnitt eines koaxialen *P*-Typ-Kristalls entsteht im Prinzip dadurch, dass der *P*-Typ-Kristall aus Abbildung (4.4) so nach unten „umgebogen“ wird, wie es die Abbildung (4.5) zeigt. Dann befindet sich die N^+ -Schicht auf der Außenseite, während die P^+ -Schicht innen auf der Oberfläche einer „Bohrung“ liegt. Der reale Herstellungsprozess beinhaltet, dass der ursprüngliche Kristall auf einer Stirnseite angebohrt und anschließend die hochdotierten Schichten außen und innen präpariert werden. Auf die gleiche Weise entsteht ein koaxialer *N*-Typ-Kristall. Der Unterschied zur Prinzipskizze von Abbildung (4.5) besteht darin, dass er in die andere Richtung umgebogen wird. Dadurch befindet sich die P^+ -Schicht auf der Außenseite. Da diese Schicht dünner ist als die N^+ -Schicht, können auch mehr niederenergetische γ -Quanten über die Stirnseite in den Kristall eindringen. Aus diesem Grund besitzt ein Detektor mit einem *N*-Typ-Kristall eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit als ein Detektor mit einem *P*-Typ-Kristall. Die rechte Graphik von Abbildung (4.6) vergleicht die Nachweiswahrscheinlichkeiten beider Kristall-Typen.

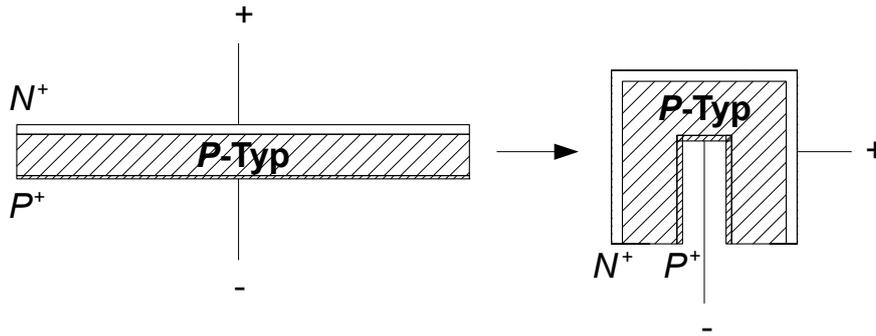


Abbildung 4.5: Durch „Umbiegen“ nach unten entsteht der koaxiale Kristall.

Ein planarer Kristall besteht aus einem flachen P - oder N -Typ-Kristall. Übliche Abmessungen sind 20 mm in der Länge und 50 mm im Durchmesser. Die hochdotierten Schichten befinden sich auf der Außenseite und in der Mitte der zweiten Stirnfläche. Dieser Kristalltyp eignet sich für die Messung von Photonen mit Energien in der Größenordnung von 3 keV und weniger. Dabei besitzt wieder der N -Typ-Kristall eine größere Nachweiswahrscheinlichkeit als der P -Typ-Kristall. Der in der Mitte der zweiten Stirnseite befindliche Kontakt besitzt einen kleinen Durchmesser, um die Eigenkapazität zu reduzieren. Das verbessert die Energieauflösung, die bei planaren Kristallen grundsätzlich besser ist als bei koaxialen. Die linke Graphik der Abbildung (4.6) zeigt einen koaxialen und einen planaren Kristall im Vergleich.

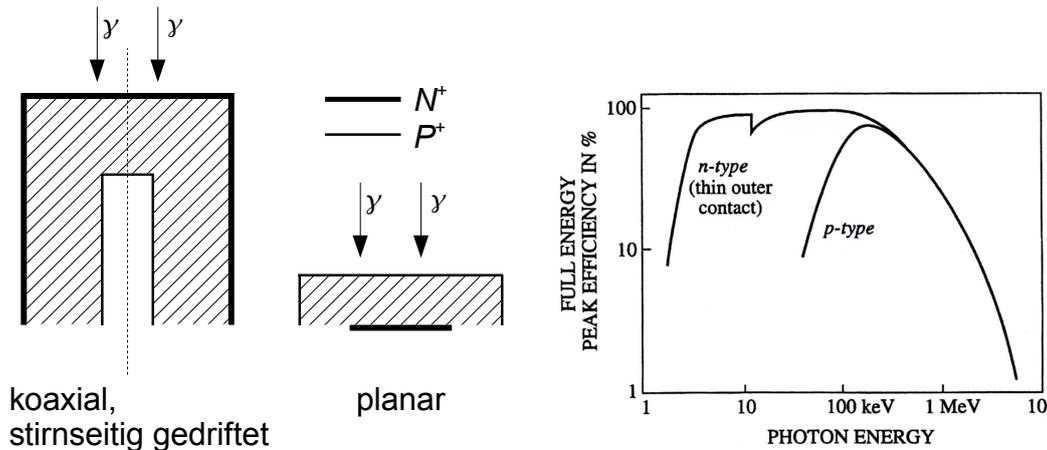


Abbildung 4.6: Links: Koaxialer und planarer Kristall, nach [Deb80]. Rechts: Mit N -Typ-Kristallen lassen sich kleinere Energien messen, weil die Totschicht dünner ist, nach [Ann98]

Nachweiswahrscheinlichkeit und minimal messbare Energie werden auch von dem Material und der Dicke der Detektorkappe beeinflusst. Dickere Kappen und Materialien mit hohen Ordnungszahlen absorbieren stärker und verringern dadurch die Nachweiswahrscheinlichkeit bei kleinen Energien. Das kann insbesondere in Verbindung mit einer dickeren Totschicht (= hoch dotierte N^+ - oder P^+ -Außenschicht) zur Folge haben, dass ein Detektor nicht geeignet ist, um kleine Energien zu messen. Das tritt zum Beispiel bei Detektoren mit P -Typ-Kristallen und Kappen aus Aluminium auf. Kappen aus Beryllium verbessern die Situation. Kunststoffkappen schwächen am wenigsten [Gil95].

Ein Germaniumdetektor wird unter anderem durch sein relatives Ansprechvermögen, sein Energieauflösungsvermögen und sein Peak-zu-Compton-Verhältnis charakterisiert.

Relatives Ansprechvermögen: Das relative Ansprechvermögen ϵ_r ist definiert als das Verhältnis aus der Nachweiswahrscheinlichkeit des Germaniumdetektors ϵ_{Ge} und der Nachweiswahrscheinlichkeit eines Na:I(Tl)-Detektors ϵ_{NaI} unter den folgenden Bedingungen:

1. Die Nachweiswahrscheinlichkeiten beziehen sich auf die ^{60}Co -Linie bei 1332,5 keV.
2. Die Strahlenquelle befindet sich 25 cm von der Kristalloberfläche entfernt.
3. Der Na:I(Tl)-Kristall ist 7,6 cm hoch und hat einen Durchmesser von 7,6 cm.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_{\text{Ge}}}{\epsilon_{\text{NaI}}} \quad (4.2)$$

für $E_\gamma = 1332,5 \text{ keV} \wedge r = 25 \text{ cm}$

Für die γ -Spektrometrie an Umweltproben reichen in der Regel Detektoren mit einem relativen Ansprechvermögen von 25 % aus. Dann beträgt das empfindliche Kristallvolumen etwa 100 cm^3 [BMU06]. Bei gleicher Kristallgeometrie wächst ϵ_r mit zunehmendem Kristallvolumen. Allerdings besteht kein eindeutiger Zusammenhang. Vielmehr hängt ϵ_r bei gleichem Volumen vom Durchmesser, von der Länge und vom Typ des Kristalls ab.

Energieauflösungsvermögen: Die Energieauflösung wird von der Halbwertsbreite der ^{60}Co -Linie bei 1332,5 keV bestimmt. Dabei ist die Halbwertsbreite einer Linie ihre volle Breite bei halber Höhe, daher kommt die englische Abkürzung FWHM (= **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum). Je kleiner die Halbwertsbreiten sind, um so leichter lassen sich nahe beieinander liegende Linien auflösen. Die Energieauflösung nimmt erfahrungsgemäß mit der Energie ab!

Peak-zu-Compton-Verhältnis: Das Peak-zu-Compton-Verhältnis (P/C) wird für die ^{60}Co -Linie bei 1332,5 keV angegeben und ist definiert als das Verhältnis aus der Impulszahl des am stärksten frequentierten Kanals aus dem Photopeak und dem Mittelwert aus den Impulszahlen der Kanäle aus der Comptonverteilung im Bereich zwischen 1040 und 1096 keV [Gil95]. P/C ist analog zum Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/N definiert. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist der Quotient aus einer Nutzsignalleistung und der mittleren Rauschleistung, in die das Signal eingebettet ist [LexPhy5]:

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{Nutzsignalleistung}}{\text{Mittlere Rauschleistung}} \quad (4.3)$$

Die Abbildung (4.7) verdeutlicht, wie ein Signal nachweisbar wird, wenn die mittlere Rauschleistung abnimmt. Ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis drückt daher aus, dass sich das Nutzsignal entsprechend stark vom Hintergrund abhebt und daher auch kleinere Signale erkennbar sind. Auf das Peak-zu-Compton-Verhältnis übertragen bedeutet das Folgendes: Wenn P/C größer ausfällt, ist der Compton-Hintergrund bei gleicher Höhe des Photopeaks kleiner. Dann aber wird ein kleinerer Photopeak, der vorher in der Comptonverteilung unterging, sichtbar. Von Bedeutung ist dies, wenn innerhalb der Comptonverteilung eines großen Photopeaks ein wesentlich kleinerer nachgewiesen werden soll [Deb80].

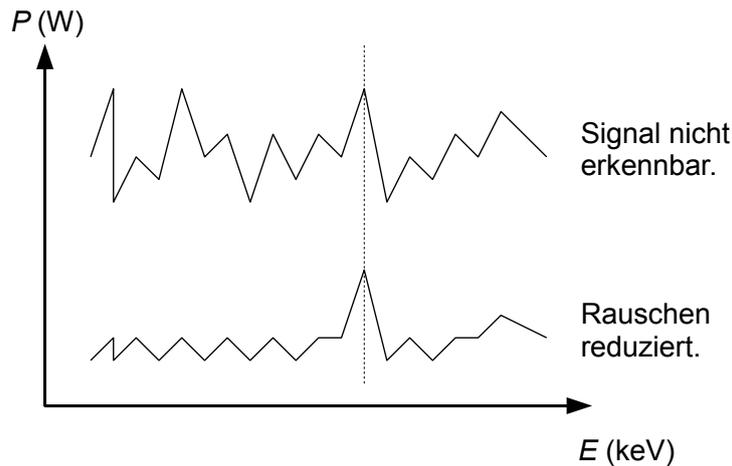


Abbildung 4.7: Ein anfangs im Rauschen untergehendes Signal wird erkennbar, wenn sich das Rauschen reduzieren lässt.

Das Peak-zu-Compton-Verhältnis wird von mehreren Faktoren beeinflusst:

- Wenn die Energieauflösung zunimmt, werden die Photopeaks schmaler. Das heißt, dass weniger Kanäle zum Peak gehören. Dann müssen aber die Impulszahlen der Kanäle größer werden, damit die Gesamtimpulszahl gleich bleibt. Dadurch wächst P/C .
- Wenn die Liniennachweiswahrscheinlichkeit ϵ zunimmt, steigt die Gesamtimpulszahl im Photopeak. Auch das vergrößert P/C .
- Wenn das Kristallvolumen wächst, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Photonen ihre gesamte Energie an den Kristall abgeben. Das führt dazu, dass mehr Impulse im Photopeak registriert werden und weniger im Compton-Hintergrund. Dadurch nimmt P/C zu.

Gemessen wurde auf vier Stickstoff gekühlten Detektoren mit hochreinen N -Typ-Kristallen. Die technischen Daten der Detektoren fasst die Tabelle (B.1) im Anhang zusammen. Das Fenstermaterial der Detektoren bestand entweder aus Beryllium oder aus Kunststoff. Die Detektoren standen auf Stoß dämpfendem Untergrund, um Mikrophonieeffekte zu reduzieren.

4.1.2 Abschirmung und Nulleffekt

Der Sinn der Abschirmung eines Detektors gegenüber der Umgebungstrahlung liegt einerseits darin, die zwangsläufig im Nulleffektspektrum auftretenden Linien zu schwächen, und andererseits das Kontinuum des Nulleffektspektrums zu reduzieren, wodurch die Nachweisgrenzen kleiner ausfallen. Das ermöglicht die Messung von geringeren Aktivitäten.

Um den störenden Einfluss der Umgebungstrahlung zu minimieren, wurden alle Messungen in Räumen mit Wänden aus Barytbeton durchgeführt. Außerdem befanden sich Detektor und Probe in einer Abschirmung aus Blei (= Bleiburg). Die Messkammern wurden nicht mit Stickstoff gespült, so dass das Radon aus der Luft und seine Folgeprodukte zum Probenspektrum beitragen konnten. Die in den Bleiziegeln enthaltenen natürlichen Radionuklide verursachten weitere Beiträge. Um die daraus hervorgegangenen Störungen der Probenlinien zu korrigieren,

wurde unmittelbar vor dem Messbeginn ein Nulleffektspektrum aufgenommen. Wiederholte Messungen des Nulleffekts zeigten bei dem Detektor LIESE einen Anstieg der Zählraten in den für die Auswertung der Probenspektren relevanten Linien. Deshalb wurde ein Nulleffektspektrum benutzt, das über einen Zeitraum von 5 d zeitnah zu den Probenmessungen aufgenommen worden war. Bei den Detektoren BENNO, JOSEF und JENÖ lagen die Messzeiten der Nulleffekte zwischen 5 und 10 Tagen. Sie wurden ebenfalls zeitnah zu den Messungen der Proben aufgenommen.

Die Größen der Bleiburgen ließen es zu, einen Mindestabstand von 10 cm zwischen Probe und den Wänden der Bleiburg einzuhalten. Damit wurde der Einfluss von Streustrahlung zu reduziert.

Die Innenseiten der Bleiburgen waren mit 5 mm dicken Kupferplatten ausgekleidet, um die Röntgenfluoreszenzstrahlung des Bleis zu absorbieren. Die Detektoren BENNO und JENÖ enthielten zusätzlich Kunststoffplatten, um die Röntgenfluoreszenz des Kupfers zu absorbieren und in Fluoreszenzstrahlung mit noch geringerer Energie umzuwandeln. Dadurch sollte die Störstrahlung auf einen Energiebereich reduziert werden, der bei der Messung von natürlichen Radionukliden mit kleinen Energien ohne Bedeutung ist.

4.1.3 Elektronik

Zur signalverarbeitenden Elektronik eines Detektors zählen eine Hochspannungsquelle, ein Vorverstärker, ein Hauptverstärker und ein Vielkanalanalysator mit Analog-Digital-Konverter und einem Pufferspeicher. Die Hochspannungsquelle liefert die Betriebsspannung des Detektors, der im Prinzip eine Diode ist, die in Sperrichtung betrieben wird. Wenn ein γ -Quant Ladungsträger erzeugt und diese im elektrischen Feld von den Elektroden abgezogen werden, entstehen am Eingang des Vorverstärkers Strompulse $I(t)$. Diese Ladungsimpulse sind jedoch nicht proportional zur Energie, die der Kristall absorbiert hat. Erst wenn der Kondensator C_f durch die Ladungspulse aufgeladen worden ist, entsteht am Ausgang des Vorverstärkers ein verstärktes Spannungssignal $U(t)$, das linear von der Energie des γ -Quants abhängt. Die Abbildung (4.8) zeigt den vereinfachten Schaltplan eines Vorverstärkers. Die Ladezeit des Kondensators C_f entspricht der Zeit, in der die Ladungen gesammelt werden. Sie liegt in der Größenordnung von 1 ns, was die steile linke Flanke im Ausgangssignal $U(t)$ erklärt. Der Kondensator entlädt sich danach über den Widerstand R_f . Die Entladezeit liegt in der Größenordnung von 50 μ s, was die weit auslaufende rechte Flanke von $U(t)$ verursacht. Die Amplitude von $U(t)$ liegt zwischen 10 und 100 mV. Vor- und Hauptverstärker sind kapazitiv gekoppelt. Mit dem Eingangswiderstand des Hauptverstärkers entsteht ein Differenzierglied, das das Signal zu einer meist asymmetrischen Glockenkurve umformt. Danach liegt seine Amplitude zwischen 0 und 10 V. Auf der rechten Seite der Glockenkurve schwingt das Signal allerdings unter die Nulllinie durch. Dadurch verschlechtert sich die Energieauflösung, weil ein unmittelbar nachfolgendes Signal dann unter der Nulllinie beginnt. Dieser Effekt kann jedoch mit weiteren regelbaren Schaltungen minimiert werden (pole-zero cancellation). Im Anschluss daran bestimmt der Analog-Digital-Konverter anhand der Amplitude des eingehenden Signals eine binäre Zahl, die eine Speicheradresse darstellt, deren Eintrag um eins erhöht wird. Vereinfacht lässt sich das Funktionsprinzip des Vielkanalanalysators mit analogen Signalen erklären, die in einen so genannten *Schmitt-Trigger* eingehen. Er erzeugt ein Spannungssignal U_T , wenn sein Eingangssignal U_0 zwischen zwei vorher justierten Schwellenwerten U_1 und U_2 liegt. Alle Signale U_0 mit $U_1 < U_0 < U_2$ erzeugen das gleiche Ausgangssignal U_T . Die-

ses kann genutzt werden, um über Addierschaltungen Ereignisse zu zählen. Immer wenn ein U_T aus dem Schmitt-Trigger in den Addierer eingespeist wird, erhöht dieser den Wert eines Speicherplatzes um eins. Eine solche Zählerschaltung heißt *Diskriminator*.

Wenn die minimale und maximale Amplitude eines Signals bekannt sind, kann der zugehörige Spannungsbereich in gleich große Intervalle $\Delta U_{k+1} = U_{k+1} - U_k$ unterteilt werden ($k = 0, 1, \dots, n$ $n \in \mathbb{N}$). Das k -te Intervall lässt sich dann einem so genannten *Kanal*, dem k -ten Kanal zuordnen. Werden die Schwellenwerte $U_1 = U_k$ und $U_2 = U_{k+1}$ gesetzt, dann zählt der Diskriminator die Ereignisse im k -ten Kanal. Hat ein Kalibrieren ergeben, dass dem k -ten Kanal die Energie E_k zuzuordnen ist, so zählt der Diskriminator Ereignisse mit der Energie E_k . Ein Vielkanalanalysator führt diese Zählungen für alle Kanäle mit $k = 0, 1, \dots, n$ durch. Bei den benutzten Detektoren standen beispielsweise $n = 4096$ Kanäle zur Verfügung. Die analoge Darstellung der Zählereignisse eines Kanals in Abhängigkeit von seiner Kanalnummer ergibt die für die γ -Spektrometrie typischen Spektren [Gil95] [Ann98] [Abe73] [Bem04].

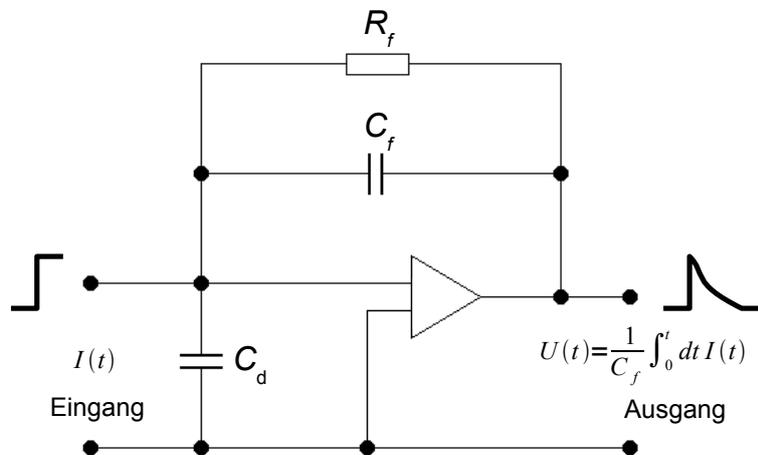


Abbildung 4.8: Der ladungsempfindliche Vorverstärker integriert die Ladungsimpulse $I(t)$ und erzeugt am Ausgang das Spannungssignal $U(t)$, nach [Gil95].

4.1.4 Wechselwirkung von γ -Strahlung mit dem Detektorkristall

Allgemein bedeutet der Begriff *Strahlung*, daß Energie durch den physikalischen Raum transportiert wird. Die Energie kann dabei an Teilchenströme oder elektromagnetische Wellen (EMW) gekoppelt sein. Wenn physikalische Objekte Energie transportieren, dann ist damit gemeint, dass sie Arbeit an anderen Objekten verrichten können. Im Falle der elektromagnetischen Wellen sind es Ladungen, die vom elektrischen Feld der Wellen beeinflusst werden und auf die Energie übertragen werden kann. Welle und Ladung gehen dann eine Wechselwirkung miteinander ein. Besonders wichtig sind die Wechselwirkungen zwischen EMW und Elektronen. Je nach Art der Wechselwirkung wird zwischen dem Photoeffekt, dem Comptoneffekt und der Rayleigh-Streuung unterschieden, wobei letztere eine Sonderstellung einnimmt, weil hier kein Energieübertrag stattfindet. EMW können auch mit einem Atomkern wechselwirken. Dann kommt es zu photonuklearen Reaktionen oder zur Paarbildung. Je nach Energie der Strahlung dominiert einer dieser fünf Effekte. Die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwir-

kung zwischen Welle und Atom ist proportional zu dem so genannten *Wirkungsquerschnitt* σ . Für jeden Effekt gibt es einen eigenen Wirkungsquerschnitt, also zum Beispiel σ_{Ph} im Falle des Photoeffekts, σ_{Co} im Falle des Comptoneffekts und σ_{Pa} im Falle der Paarbildung. Die γ -Quanten wechselwirken mit den Kristallatomen eines Germanium-Detektors vorwiegend über den Photoeffekt, den Comptoneffekt und die Paarbildung. Bei kleinen Energien dominiert der Photoeffekt, bei hohen die Paarbildung. Für Energien dazwischen spielt der Comptoneffekt die größte Rolle. Die Abbildung (4.9) verdeutlicht dies für Germanium. Jeder dieser Effekte erzeugt letztendlich Elektronen und Löcher im Halbleiterkristall, die im anliegenden elektrischen Feld zur Anode und Kathode wandern. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein γ -Quant über einen der genannten Effekte mit dem Kristall wechselwirkt, ist proportional zum effektiven Wirkungsquerschnitt, der sich aus der Summe der Wirkungsquerschnitte von Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildung ergibt:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{Ph}} + \sigma_{\text{Co}} + \sigma_{\text{Pa}} \quad (4.4)$$

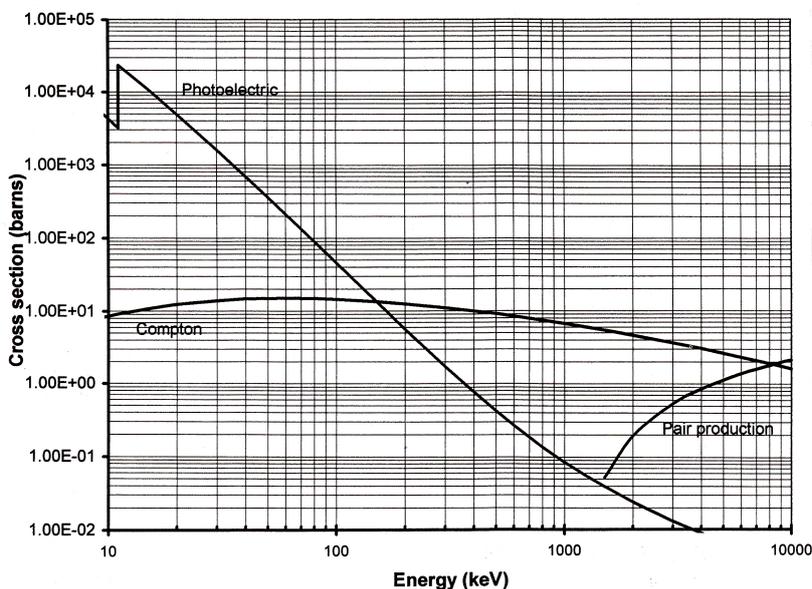


Abbildung 4.9: Wirkungsquerschnitte für Photo- und Comptoneffekt sowie für die Paarbildung in Abhängigkeit von der Energie, aus [Ann98].

Der Wirkungsquerschnitt

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Wechselwirkung zwischen einem Photon und irgendeinem Atom des Kristalls stattfindet, lässt sich anhand eines Gedankenexperiments veranschaulichen: Ein Physik-Student bereitet sich auf seine Hauptprüfung in Experimentalphysik vor. Er rechnet fest damit, zu den Grundlagen aus der Festkörperphysik befragt zu werden. Deshalb beschäftigt er sich intensiv mit Kristallstrukturen. Um sich zum Beispiel die Natriumchlorid-Struktur besser vorstellen zu können, baut er sie mit gleich großen Styroporkugeln aus dem Bastelbedarf und Zahnstochern nach. Als er senkrecht auf eine der Stirnseiten blickt, kommt ihm ein Gedanke. Er fragt sich, wie sich eine Wahrscheinlichkeit dafür angeben ließe, irgendeine der sichtbaren Styroporkugeln zu treffen, wenn er seine Luftpistole senkrecht zur Stirnfläche

zufällig abfeuert, also ohne eine bestimmte Kugel anvisiert zu haben. Da er schon einmal etwas von Wirkungsquerschnitten und geometrischen Wahrscheinlichkeiten gehört hat [May84] [Bos95], erscheint es ihm plausibel, die Querschnittsflächen σ aller N Styroporkugeln, die in Schussrichtung sichtbar sind, zu addieren und sie durch die von ihnen aufgespannte Stirnfläche A zu dividieren. Diesen Quotienten setzt er als Wahrscheinlichkeit für einen Treffer $P(\text{Treffer})$ an. Dabei ist ihm klar, dass dieses Modell nur dann einen Sinn hat, wenn der Durchmesser der Luftpistolenkugel gegenüber dem einer Styropor-Kugel vernachlässigbar ist. Er notiert:

$$P(\text{Treffer}) = \frac{N \cdot \sigma}{A}. \quad (4.5)$$

$$N \in \mathbb{N} \quad \wedge \quad \sigma, A \in \mathbb{R}^+$$

In diesem einfachen Modell stellt die Querschnittsfläche σ den so genannten *Wirkungsquerschnitt* einer Styroporkugel bei Beschuss mit einer Luftpistolenkugel dar. Bei Stoßprozessen lässt sich der Wirkungsquerschnitt als physikalische Querschnittsfläche des Targets auffassen. Viel häufiger aber hängt die Trefferfläche und damit der Wirkungsquerschnitt von verschiedenen Parametern, wie zum Beispiel der Energie des Projektils und speziellen Eigenschaften des Targets ab, sodass es nicht mehr gerechtfertigt ist, den physikalischen Querschnitt mit dem Wirkungsquerschnitt gleichzusetzen. Abbildung (4.10) verdeutlicht dies. Daher wird der Wirkungsquerschnitt allgemeiner definiert. Er ist der Quotient aus der Zahl der Wechselwirkungen (WW) pro Target und pro Sekunde und der einfallenden Teilchenstromdichte:

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der WW eines Typs pro Target und Sekunde}}{\text{einfallende Teilchenstromdichte}} \quad (4.6)$$

Als Einheit ergibt sich das Barn ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

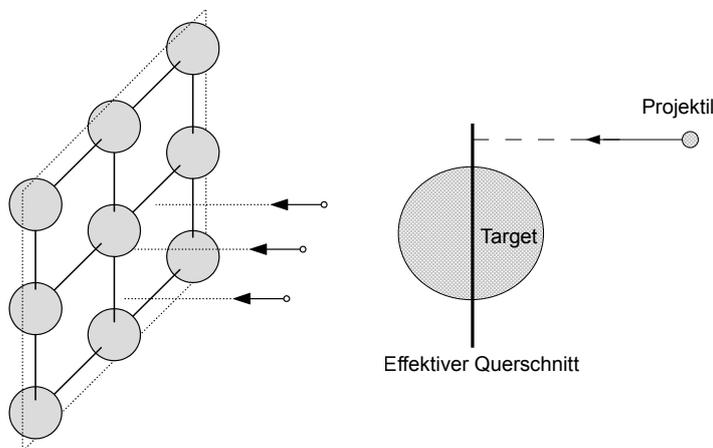


Abbildung 4.10: Links: Beschuss einer Monolage aus Atomen eines Kristallgitters. Rechts: Der effektive Querschnitt eines Atoms kann größer sein als der physikalische Querschnitt.

Photoeffekt

Beim Photoeffekt wird die gesamte Energie eines γ -Quants E_γ auf ein gebundenes Elektron übertragen, wenn die Energie mindestens genauso gross ist wie die Bindungsenergie B des

Elektrons. Ein möglicher Energieüberschuss geht ganz in die kinetische Energie des herausgelösten Elektrons über:

$$E_{\text{kin}} = E_{\gamma} - B. \quad (4.7)$$

Ein aus tieferen Schalen emittiertes Elektron hinterlässt ein Loch, das von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird. Dabei emittiert es Röntgenstrahlung, um seine Energie verringern zu können. Die Umordnung der Elektronenhülle kann aber auch durch Stöße zweiter Art und der damit verbundenen Impulserhaltung zur Emission von Auger-Elektronen führen. Der Photoeffekt findet vorwiegend bei niederenergetischen γ -Quanten und Atomen hoher Ordnungszahl statt. Der Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt ist von Potenzen der Ordnungszahl Z und der Energie E_{γ} abhängig, wobei die Potenzen m und n Funktionen der Energie sind und zwischen 3 und 5 liegen [Gil95]:

$$\sigma = \frac{Z^m}{E_{\gamma}^n} \quad (4.8)$$

Comptoneffekt

Die elastische Streuung eines γ -Quants an einem quasifreien Elektron der Atomhülle heisst Comptoneffekt. γ -Quant und Elektron fliegen nach ihrer Wechselwirkung in verschiedene Richtungen. Das γ -Quant überträgt nur einen Teil seiner Energie. Die kinetische Energie des gestossenen Elektrons wird durch Gleichung (4.9) und die Energie des gestreuten Photons durch Gleichung (4.10) beschrieben [Stol85].

$$E_e = E_{\gamma} \frac{\epsilon(1 - \cos \theta)}{1 + \epsilon(1 - \cos \theta)} \quad (4.9)$$

$$E_{\gamma'} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \epsilon(1 - \cos \theta)} \quad (4.10)$$

- θ = Winkel zwischen primärem und gestreutem γ -Quant
- $m_{0,e}$ = Ruhemasse des gestreuten Elektrons
- $\epsilon = \frac{E_{\gamma}}{m_{0,e}c^2}$

Bei einem Winkel $\theta = 180^\circ$ wird das γ -Quant zurückgestreut. Dadurch entsteht im Spektrum bei $E_{\gamma'}(\theta = 180^\circ)$ die so genannte *Comptonkante*. Da die Bindungsenergie des Elektrons verloren geht, verschmieren das Maximum und die rechte Flanke der Comptonkante etwas. Der Comptoneffekt dominiert in den Fällen:

$$\begin{aligned} 50 \text{ keV} &\leq E_{\gamma} \leq 15 \text{ MeV} && \text{bei Atomen mit kleiner Ordnungszahl } Z \\ 0,5 \text{ MeV} &\leq E_{\gamma} \leq 5 \text{ MeV} && \text{bei Atomen mit grosser Ordnungszahl } Z. \end{aligned}$$

Der Wirkungsquerschnitt des Comptoneffekts ist proportional zu Z und umgekehrt proportional zu E_{γ} :

$$\sigma \propto \frac{Z}{E_{\gamma}} \text{ für } \epsilon \gg 1. \quad (4.11)$$

Paarbildung

Wenn die Energie eines γ -Quants doppelt so groß ist wie die Ruheenergie eines Elektrons, kann es im Coulombfeld eines Kerns vernichtet werden. Aus dem γ -Quant entsteht ein Elektron-Positron-Paar. Dass dies im Feld eines Kerns geschieht, hat seine Ursache in der Energie- und

Impulserhaltung. Dabei kann der Rückstoß des Kerns wegen seiner im Vergleich zum Elektron großen Masse vernachlässigt werden. Bei einer γ -Energie größer als $2m_{0,e}c^2$ verteilt sich die überschüssige Energie auf die kinetischen Energien von Elektron und Positron:

$$E_{e^-,kin} + E_{e^+,kin} = E_\gamma - 2m_{e,0}c^2. \quad (4.12)$$

Ist das Positron praktisch zur Ruhe gekommen, vernichtet es sich mit einem Elektron. Daraus gehen zwei γ -Quanten hervor, die sich in entgegengesetzter Richtung ausbreiten und von denen jedes die Energie $m_{0,e}c^2$ hat. Eine vorzeitige Vernichtung ist unter Emission von bis zu drei Quanten möglich, aber wesentlich seltener. Die Paarbildung dominiert in den Fällen:

$$\begin{array}{ll} E_\gamma \geq 15 \text{ MeV} & \text{bei Atomen kleiner Ordnungszahl } Z \\ E_\gamma \geq 5 \text{ MeV} & \text{bei Atomen grosser Ordnungszahl } Z \end{array}$$

Der Wirkungsquerschnitt der Paarbildung ist näherungsweise proportional zu Z^2 und zum Logarithmus der γ -Energie:

$$\sigma \propto Z^2 \ln E_\gamma. \quad (4.13)$$

Er steigt bei der Schwellenenergie $2m_{0,e}c^2$ von Null aus an und erreicht bei hohen Energien ($E_\gamma \gg 137m_{e,0}c^2 Z^{-1/3}$) einen nahezu konstanten Wert. In diesem Fall ist die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Paarerzeugung $\omega_p(E_\gamma)dx$ beim Durchqueren einer Schichtdicke dx gegeben durch:

$$\omega_p(E_\gamma)dx \approx \frac{7}{9} \frac{dx}{X_0}. \quad (4.14)$$

Dabei bedeutet X_0 die Strahlungslänge in g/cm^2 und ist eine Materialkonstante. Wenn γ -Quanten die Schichtdicke von $\frac{9}{7}X_0$ durchquert haben, so hat der Anteil $(1-1/e)$ der Quanten ein Paar erzeugt [Stol85].

4.1.5 Charakteristika von γ -Emissions-Spektren

Radionuklide emittieren γ -Strahlung mit diskreten Energien, die im Spektrum als scharfe Linien auftreten sollten. Dopplereffekt und Energie-Zeit-Unschärfe verbreitern die diskreten Linien zu Lorentz-Kurven. Diese natürliche Linienverbreiterung kann von einem γ -Detektor aber nicht aufgelöst werden. Dennoch sind im Spektrum gaußförmige Linien zu sehen. Demzufolge findet eine weitere Linienverbreiterung während des Messvorgangs statt. Im Wesentlichen sind es folgende Faktoren, die die Halbwertsbreiten beeinflussen [Deb88]:

- die Statistik der Ladungsträgererzeugung im Kristall,
- die spezifischen Detektoreigenschaften, insbesondere die Vollständigkeit der Ladungsträgersammlung,
- das elektronische Rauschen.

In elektrischen Systemen treten drei Rauschquellen auf: thermisches Rauschen, Stromrauschen und Schrotrauschen. Das elektronische Rauschen entsteht durch Zufallsprozesse auf mikroskopischer Ebene, also in Bezug auf die Ladungen, die im Stromkreis Energie transportieren. Die Ursache für thermisches Rauschen liegt in den Fluktuationen der Elektronenverteilung im Leiter, die aufgrund der thermischen Bewegung der Elektronen entstehen. Das Schrot-Rauschen (auch Schottkyeffekt) ist eine Folge der Ladungsquantisierung und entsteht durch

Fluktuationen der Anzahl N an Ladungen q in einer Gesamtladung $Q = N \cdot q$. Das Stromrauschen ist ein Effekt, der in den meisten stromdurchflossenen elektronischen Bauteilen auftritt: Ein unbelasteter Kohleschichtwiderstand zeigt nur thermisches Rauschen mit einer spektralen Dichtefunktion $W(f)$ ($f = \text{Frequenz}$) und einem mittleren Rauschspannungsquadrat $\overline{U^2(t)}$. Fließt durch den Widerstand ein Gleichstrom, so kommt es zu einem verstärkten Rauschen. Der zusätzliche Effekt kann um mehrere Größenordnungen über dem thermischen Rauschen liegen und wird *Stromrauschen* genannt. Das Stromrauschen tritt in Kohleschichten, stromführenden Kontaktstellen und Halbleitern auf. Die spektrale Dichte ist dabei näherungsweise proportional zu f^{-1} [Bit71]. Das Stromrauschen kann bei dem gleichen elektronischen Bauteil variieren. Eine mögliche Ursache wird im Herstellungsprozess gesehen [Lut07]. Die vom Rauschen verursachte Linienverbreiterung lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen: Angenommen den Impulshöhenanalysator des MCA erreichen Impulse mit konstanter Höhe, wie es in der Abbildung (4.11) links oben dargestellt ist. Dann können diese einer einzigen Energie zugeordnet werden, so dass eine scharfe Linie im Spektrum entsteht, in der Abbildung links unten. Setzen die Impulse aber auf einem rauschenden Untergrund auf, dann variiert ihre resultierende Amplitude, in der Abbildung rechts oben. Das bedeutet aber, dass die Impulse verschiedenen Energien zugeordnet werden, die um einen Mittelwert streuen. Das führt letztendlich zu einer verbreiterten gaußförmigen Linie, in der Abbildung rechts unten [Nic74]. Die gaußförmigen Linien sind demnach charakteristisch für ein γ -Emissions-Spektrum.

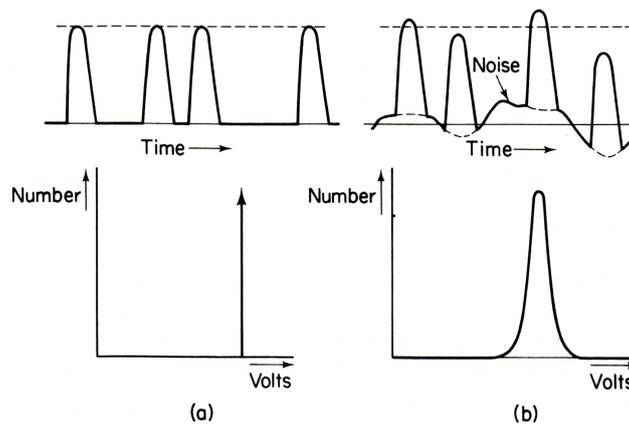


Abbildung 4.11: Elektronisches Rauschen trägt zur Linienverbreiterung bei, aus [Nic74].

Daneben gibt es weitere Ereignisse, die zu charakteristischen Erscheinungen in einem Spektrum führen: Wenn γ -Quanten an Bestandteilen des Messsystems wie zum Beispiel der Kristallhalterung oder der Abschirmung gestreut werden, verlieren sie ihre Energie und gelangen möglicherweise nicht mehr in den Detektor. Diejenigen von ihnen, die registriert werden, erzeugen den *Rückstreupeak* (*backscatter*). Wenn γ -Quanten jeweils nur einmal mit dem Kristall über den Comptoneffekt wechselwirken und wieder herausgestreut werden, entsteht das so genannte *Comptonkontinuum* (*Compton continuum*), das bei Null beginnt und mit der *Comptonkante* (*Compton edge*) endet. Dabei ist die Comptonkante die Folge davon, dass γ -Quanten an Elektronen zurückgestreut wird. Sie übertragen dann die maximal mögliche Energie auf die Elektronen ($\theta = 180^\circ$ in Gleichung (4.9)). Über *multiple Streuprozesse* (*multiple Compton*) kann ein γ -Quant eine größere Energie im Kristall deponieren, bevor es ihn wieder verlässt. Solche Ereignisse registriert der Detektor zwischen der Comptonkante und der *Gesamtabsorptionslinie* (*full energy peak*), in der alle Quanten gezählt werden, die ihre Energie

E_γ vollständig abgegeben haben. Aber selbst wenn ein γ -Quant seine gesamte Energie über viele Wechselwirkungen an den Kristall abgegeben hat, ist es immer noch möglich, dass Energie verloren geht, weil Strahlung aus Folgeprozessen den Kristall verlassen kann (Röntgen-, Vernichtungs- und Bremsstrahlung). Wenn zum Beispiel die Bedingung $E_\gamma > 2 m_{0,e} c^2$ erfüllt ist, treten im Bereich des Comptonkontinuums zwei weitere Linien auf, deren Energien um 511 und 1022 keV kleiner sind als die der Gesamtabsorptionslinie. Sie sind die Folge von Paarbildungen mit anschließender Vernichtung der Positronen. Dabei entstehen jeweils zwei Quanten mit einer Energie von 511 keV. Wenn eines der Quanten aus dem Detektor entkommt (*single escape*), gehen der Messung 511 keV verloren. Entkommen beide (*double escape*), sind es sogar 1022 keV. Dann zählt der Detektor ein Quant mit der effektiven Energie $E_{\text{eff}} = E_\gamma - 511$ keV oder $E_{\text{eff}} = E_\gamma - 1022$ keV. Auf die gleiche Art können zusätzliche Linien entstehen, wenn zum Beispiel ein Röntgenquant mit der Energie E_X aus einem Atom entkommt, das durch eine primäre Wechselwirkung angeregt worden ist. Dann ergibt sich eine Linie bei $E_{\text{eff}} = E_\gamma - E_X$.

Die γ -Strahlung aus der zu messenden Probe kann das Blei der Abschirmung über den Photoeffekt anregen, so dass es Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert. Dadurch entstehen Linien bei 75,0 und 84,9 keV. Dazu kommen weitere Röntgenlinien von Nukliden aus der Probe selbst.

In der Bleiabschirmung kann es zur Paarbildung kommen, wenn γ -Strahlung aus der Probe in die Abschirmung eindringt. Die beiden 511 keV-Quanten, die aus der Vernichtung des Positrons entstehen, entfernen sich in entgegengesetzter Richtung voneinander. Die Wahrscheinlichkeit ist groß, dass eines der beiden in die Messkammer gelangt und vom Detektor bei einer Energie von 511 keV erfasst wird (*annihilation peak*).

Besonders wichtig für die Auswertung von Spektren sind Zählverluste in Linien, die zu koinzident emittierten Quanten gehören. Die Verluste können je nach Messgeometrie bis zu 50 % der eigentlich nachweisbaren Impulszahl ausmachen, was zu erheblichen Abweichungen in den berechneten Aktivitäten führen würde. Die Ursache liegt darin, dass die zeitliche Auflösung eines Detektors, die durch die Ladungsträgersammelzeit im Vorverstärker bestimmt wird, wesentlich größer sein kann als die Lebensdauer von zwei aufeinander folgenden Kernzuständen. Wenn ein Kern zwei γ -Quanten verschiedener Energie nahezu gleichzeitig emittiert und beide den Detektor erreichen, dann ist es wahrscheinlich, dass der Detektor sie gleichzeitig registriert. Diese zählt er in einer Linie, die zur Summe der Energien der beiden Quanten gehört. Auf diese Weise entsteht die so genannte *Summenlinie*. Primär hängt dieser Effekt vom Termschema des zerfallenden Kerns ab. Ob der Detektor die emittierten Quanten dann auch tatsächlich gleichzeitig registriert, wird von dem Abstand zwischen Probe und Detektor sowie der Kristallgröße bestimmt. Je größer der Abstand zwischen Probe und Detektor ausfällt, um so kleiner ist der Raumwinkel, innerhalb dessen der Kristall getroffen werden kann und um so seltener werden zwei Quanten gleichzeitig nachgewiesen. Eines von beiden Quanten verfehlt dann noch häufiger den Kristall, als das normalerweise schon der Fall ist. Das aber bedeutet, dass ein größerer Kristalldurchmesser den Effekt zumindest teilweise wieder kompensieren kann. Für eine bestimmte Geometrie auf einem bestimmten Detektor sind die relativen Verluste konstant und können nach einer Quantifizierung korrigiert werden.

Die Abbildung (4.12) zeigt ein ^{40}K -Spektrum. Dort wurden markiert: Rückstreupeak, Comptonkontinuum, Comptonkante, Single- und Double-Escape-Linie, Vernichtungstrahlung, Gesamtabsorptionslinie und multiple Comptonstreuung.

In Abbildung (4.13) ist ein ^{60}Co -Spektrum zu sehen, in dem zusätzlich die Summenlinie der beiden Kobalt-Linien bei 1173 keV und 1333 keV sowie die Röntgenlinien markiert sind.

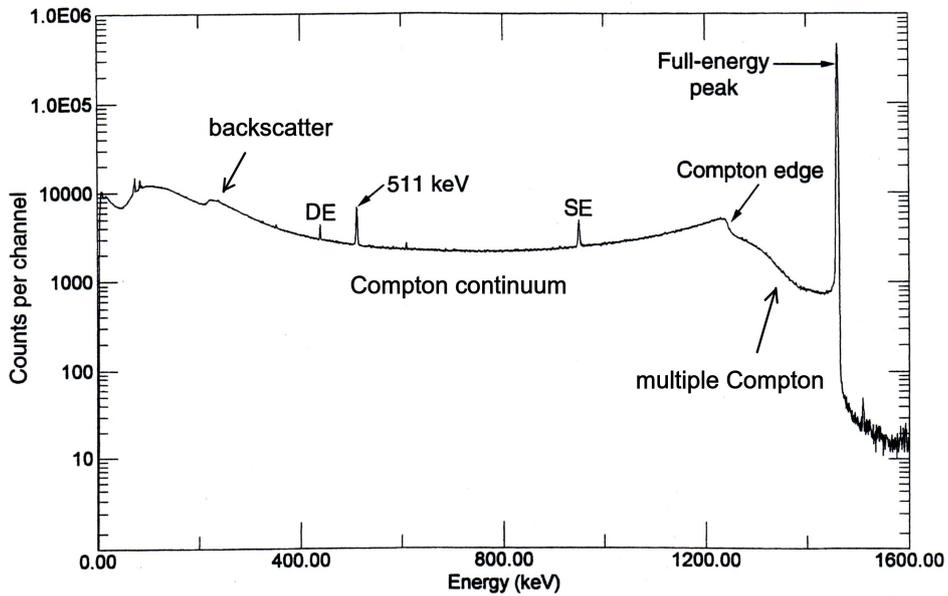


Abbildung 4.12: Charakteristische Linien im Spektrum von ^{40}K . DE = double escape, SE = single escape, aus [Kno00], digital bearbeitet.

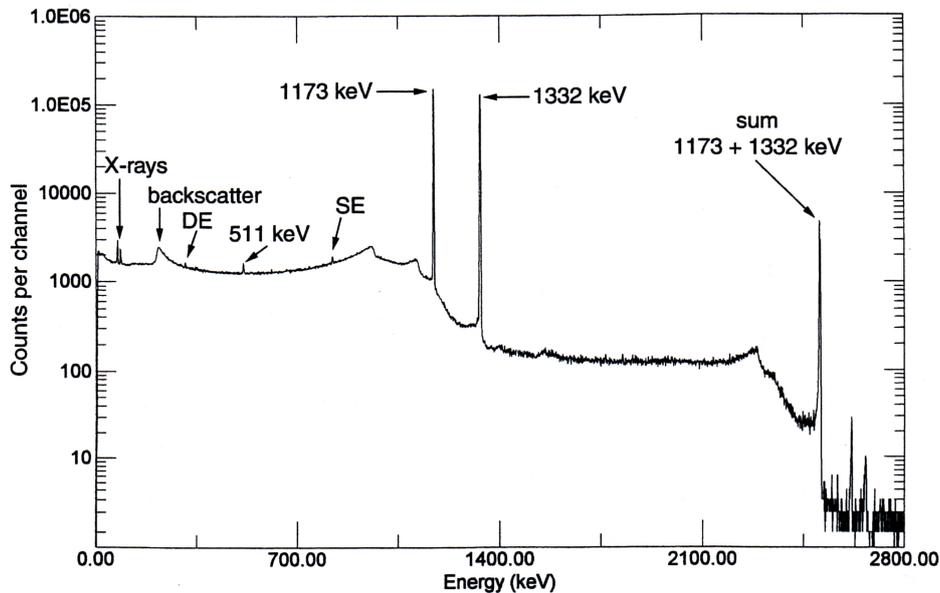


Abbildung 4.13: Charakteristische Linien im Spektrum von ^{60}Co : Zu sehen ist auch die Summenlinie bei 1505 keV. DE = double escape, SE = single escape, aus [Kno00].

4.2 Kalibrieren der Germanium-Detektoren

Die gemessenen Spektren lagen als Datendateien im Channel-Format NAME.CHN vor. Sie beinhalteten zum einen Informationen zur Messung und zum anderen die Anzahl der Zählerereignisse für jeden Kanal. Um den Kanälen Energien zuzuordnen zu können, mussten Energiekalibrierungen durchgeführt werden. Diese erfolgten wiederholt in fünf- bis siebenwöchigem Abstand, um sicherzustellen, dass keine Veränderungen am Messgerät stattgefunden hatten. Die Auswertung der Spektren geschah mit Hilfe der Analysesoftware GAMMAW Version 4.28 von Dr. Westmeier - Gesellschaft für Kernspektrometrie mbH. Die dort durchgeführten Liniennanalysen und -entfaltungen erforderten eine Halbwertsbreitenkalibrierung in Abhängigkeit von der Kanalzahl. Die Ausgleichsrechnung zur Energie- und Halbwertsbreitenkalibrierung wurde in GAMMAW automatisch durchgeführt, nachdem die Halbwertsbreiten der Kalibrierlinien ausgewertet und die Liniendaten manuell eingegeben worden waren. Darüber hinaus wurde eine dichteabhängige Kalibrierung hinsichtlich der Liniennachweiswahrscheinlichkeit für die verwendeten Ringschalen durchgeführt.

4.2.1 Energie- und Halbwertsbreitenkalibrierung

Die Energiekalibrierung begann mit einer mehrstündigen Messung eines flächenhaften Kalibrierstandards, der eine Mischung aus 10 Radionukliden mit 12 Linien hoher Emissionswahrscheinlichkeiten enthielt (QCY48). Diese sind in Tabelle (4.1) aufgeführt. Mit ihnen wurde ein Energiebereich von 60 bis 1836 keV abgedeckt. Die Impulszahlen betragen in den Kalibrierlinien mindestens 15 000, sodass sich die Linien deutlich vom Untergrund abhoben und gaußförmig waren. Ihre Halbwertsbreiten und Kanallagen wurden mit GAMMAW bestimmt und zusammen mit der zugehörigen Energie aus [Deb80] in entsprechende Analysefenster von GAMMAW eingegeben. Dort implementierte Algorithmen bestimmten die Parameter von Modellfunktionen für die Halbwertsbreite $FWHM$ und Energie E in Abhängigkeit von der Kanalzahl K . In beiden Fällen verwendete GAMMAW Polynome zweiten Grades mit reellen Koeffizienten:

$$E(K) = a_0 + a_1 \cdot K + a_2 \cdot K^2 \quad (4.15)$$

$$FWHM(K) = b_0 + b_1 \cdot K + b_2 \cdot K^2. \quad (4.16)$$

Die Parameter der Modellfunktionen wurden in GAMMAW abgespeichert und konnten geladen werden, um Spektren auszuwerten. Obwohl die Linie von ^{85}Sr mit der Linie der Vernichtungsstrahlung bei 511 keV interferierte, ließen sich beide in GAMMAW entfalten, und stellten somit kein Problem dar.

4.2.2 Kalibrieren bezüglich Liniennachweiswahrscheinlichkeit

Da die Wahrscheinlichkeit, dass ein γ -Quant im Detektorkristall absorbiert wird, mit wachsender Energie des γ -Quants abnimmt, verringert sich auch der Anteil der in einer Linie pro Sekunde gezählten Quanten relativ zu den tatsächlich emittierten. Der Quotient aus der Nettozählrate r_{reg} und der Emissionsrate r_{em} von γ -Quanten einer Energie heißt *Liniennachweiswahrscheinlichkeit* ϵ oder kurz *Nachweiswahrscheinlichkeit*.

Tabelle 4.1: Zum Kalibrieren verwendete Radionuklide des Präparats QCY48, Daten aus [Deb80]. p = Emissionswahrscheinlichkeit, $T_{1/2}$ = Halbwertszeit.

Nuklid	Kürzel	Energie (keV)	p	$u(p)$	$T_{1/2}$ (d)	$u(T_{1/2})$ (d)
²⁴¹ Am		59,54	0,359	0,004	157850	240
¹⁰⁹ Cd		88,03	0,03626	0,00020	462,1	1,4
⁵⁷ Co		122,06	0,8560	0,0017	271,83	0,08
¹³⁹ Ce		165,86	0,7990	0,0004	137,66	0,06
²⁰³ Hg		279,2	0,8146	0,0013	46,604	0,017
¹¹³ Sn		391,69	0,6489	0,0013	115,09	0,04
⁸⁵ Sr		514,01	0,984	0,004	64,849	0,004
¹³⁷ Cs		661,66	0,850	0,002	11000	90
⁸⁸ Y	⁸⁸ Y-1	898,04	0,940	0,003	106,630	0,025
⁶⁰ Co	⁶⁰ Co-1	1173,23	0,9985	0,0003	1925,3	0,4
⁶⁰ Co	⁶⁰ Co-2	1332,49	0,999826	0,000006	1925,3	0,4
⁸⁸ Y	⁸⁸ Y-2	1836,06	0,9933	0,0003	106,630	0,025

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ist aus oben genanntem Grunde energieabhängig. Demnach gilt:

$$\epsilon = \frac{r_{\text{reg}}}{r_{\text{em}}} \quad (4.17)$$

$$u(\epsilon) = \epsilon \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(r_{\text{reg}}) + u_{\text{rel}}^2(r_{\text{em}})} \quad (4.18)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit wird benötigt, um die Aktivität in der Probe zu berechnen. Ist beispielsweise bekannt, dass bei einer bestimmten Energie nur 3 % aller pro Sekunde emittierten γ -Quanten nachgewiesen werden, dann muss die aus der Linie berechnete Aktivität mit dem Faktor 1/0,03 multipliziert werden, um die Aktivität A_P in der Probe zu erhalten. Dabei sei die aus einer Linie bestimmte Aktivität A_L definiert als:

$$A_L = c(k_S, p) \cdot r_{\text{reg}} \quad (4.19)$$

c = Konstante, abhängig von Emissionswahrscheinlichkeit p
und Summationskorrektur k_S

Insgesamt ergibt sich damit für die Aktivität in der Probe:

$$A_P = \frac{A_L}{\epsilon} \quad (4.20)$$

Folienmethode

Fast alle Proben in dieser Arbeit wurden auch in Petri-Schalen gemessen. Um auf der Grundlage dieser Geometrie eine Modellfunktion für den Zusammenhang zwischen Nachweiswahrscheinlichkeit und Energie zu finden, wurde die so genannte *Folienmethode* angewendet [Val04] [Wic04]. Sie erlaubt es, am Probenmaterial selbst zu kalibrieren, ohne die Probe mit Radionukliden markieren zu müssen. Die Nachweiswahrscheinlichkeiten, die benötigt wurden, um die gesuchte Modellfunktion zu ermitteln, gingen dabei durch Mittelwertbildung aus zwei

unabhängigen Messungen mit Flächenstandardpräparaten¹ hervor. WICKE [Wic04] hat sich ausführlich mit der Leistungsfähigkeit dieser Methode auseinandergesetzt. Ihre Ergebnisse stimmen im Rahmen der Unsicherheiten mit denen aus Messungen an markierten Proben überein.

Die Folienmethode sieht vor, zuerst einen Flächenstandard alleine und anschließend die Probe mit obenauf liegenden Flächenstandard zu messen. Da die Probe zu den Zählraten der Linien des Flächenstandard beitragen kann, wenn der Standard oben liegt, muss ihr Spektrum benutzt werden, um diese Beiträge von den Zählraten der Kalibrierlinien abzuziehen. Danach werden die Liniennachweiswahrscheinlichkeiten für die Messungen mit den Flächenstandards berechnet. Das führt zu zwei Datensätzen der Form $\{(E_i, \epsilon_{u,i}, u(\epsilon_{u,i})) \mid i = 1, \dots, n \ n \in \mathbb{N}\}$ und $\{(E_i, \epsilon_{o,i}, u(\epsilon_{o,i})) \mid i = 1, \dots, n \ n \in \mathbb{N}\}$, wobei der Index „u“ für Standard unten und „o“ für Standard oben steht. Anschließend werden die gesuchten Nachweiswahrscheinlichkeiten ϵ_i aus den Nachweiswahrscheinlichkeiten $\epsilon_{u,i}$ und $\epsilon_{o,i}$ berechnet, indem für alle i die logarithmischen Mittelwerte gebildet werden:

$$\epsilon_i = \frac{\epsilon_{u,i} - \epsilon_{o,i}}{\ln(\epsilon_{u,i}) - \ln(\epsilon_{o,i})} \equiv \frac{\Delta\epsilon_i}{\Delta\ln(\epsilon_i)} \quad (4.21)$$

$$u(\epsilon_i) = \frac{\sqrt{(\epsilon_{u,i} \cdot \Delta\ln(\epsilon_i) - \Delta\epsilon_i)^2 u_{\text{rel}}^2(\epsilon_{u,i}) + (\Delta\epsilon_i - \epsilon_{o,i} \cdot \Delta\ln(\epsilon_i))^2 u_{\text{rel}}^2(\epsilon_{o,i})}}{\Delta\ln(\epsilon_i)}. \quad (4.22)$$

Daraus folgt ein weiterer Datensatz $\{(E_i, \epsilon_i, u(\epsilon_i)) \mid i = 1, \dots, n \ n \in \mathbb{N}\}$, der in der vorliegenden Arbeit auf der Basis der Jäckel-Westmeier-Funktion [Wes87] nach den Regeln von Kapitel 3 ausgeglichen wurde. Das lieferte die gesuchte Modellfunktion $\epsilon = f(E)$, mit der die Nachweiswahrscheinlichkeiten für die Linien der untersuchten Radionuklide berechnet wurden. Die Jäckel-Westmeier-Funktion lautet mit $x = \ln(E)$:

$$\epsilon = \exp\left(\frac{2}{\pi}(a_0 + a_1x + a_2x^2) \cdot \arctan\left(\exp(a_3 + a_4x + a_5x^3)\right) - 25\right) \quad (4.23)$$

Die für die Ausgleichung typische Reduktion der Varianzen führte zu relativen Unsicherheiten kleiner als 3 %. Die Erfahrungen aus der dichteabhängigen Kalibrierung ließen es dennoch sinnvoll erscheinen, die Unsicherheiten konservativ nach oben abzuschätzen, weil dort deutliche Schwankungen, teils sogar Ausreißer in den primär errechneten Nachweiswahrscheinlichkeiten aufgetreten waren. Außerdem betrogen die relativen Unsicherheiten bei kleinen Energien bis zu 10 %, was die Problematik mit Selbstabsorptionseffekten bei kleinen Energien widerspiegelt. Die relativen Unsicherheiten wurden für ausgewählte Linien einschließlich der Linie des ^{210}Pb festgelegt und mit der Modellfunktion $f(x) = a_0 + a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot x)$ ausgeglichen. Mit ihr ließen sich die Unsicherheiten zu größeren Energien hin extrapolieren. Das Modell war so gewählt, dass die Unsicherheiten bei 10 % begannen (^{210}Pb) und schnell gegen 5 % konvergierten. Die Tabelle (B.2) im Anhang zeigt die angesetzten relativen Unsicherheiten, die berechneten Parameter und Kenndaten der Ausgleichung.

Wenn der benutzte Folienstandard die Multinuklidlösung QCY48 enthielt (Datenblatt im Anhang C), mussten für ^{88}Y und ^{60}Co Summationskorrekturen ermittelt werden. Das geschah sowohl für die alleinige Messung des Folienstandards als auch für die Messung mit dem Standard auf der Probe. Die Korrekturfaktoren $k_{S,\alpha i}$ ($\alpha = u, o, i = ^{88}\text{Y-1}, ^{60}\text{Co-1}, ^{60}\text{Co-2}, ^{88}\text{Y-2}$) ergaben sich aus einer linearen Regression der logarithmierten Messwertepaare

¹Die Herstellung ist im Anhang A.1 auf Seite 181 beschrieben.

$$\begin{aligned} & \{(\ln(E_i), \ln(\epsilon_{u,i})) \mid i = {}^{203}\text{Hg}, {}^{113}\text{Sn}, {}^{85}\text{Sr}, {}^{137}\text{Cs}\} \\ & \{(\ln(E_i), \ln(\epsilon_{o,i})) \mid i = {}^{203}\text{Hg}, {}^{113}\text{Sn}, {}^{85}\text{Sr}, {}^{137}\text{Cs}\}. \end{aligned}$$

Die Modellfunktion lautete $f(x) = a_0 + a_1 \cdot x$. Aus den Modell- und Messwerten

$$\begin{aligned} & \{\hat{\epsilon}_{\alpha i} \mid i = {}^{88}\text{Y-1}, {}^{60}\text{Co-1}, {}^{60}\text{Co-2}, {}^{88}\text{Y-2}\} \\ & \{\epsilon_{\alpha i} \mid i = {}^{88}\text{Y-1}, {}^{60}\text{Co-1}, {}^{60}\text{Co-2}, {}^{88}\text{Y-2}\} \end{aligned}$$

folgten die Summationskorrekturen $k_{S,\alpha i}$:

$$k_{S,\alpha i} = \frac{\hat{\epsilon}_{\alpha i}}{\epsilon_{\alpha i}} \quad (4.24)$$

$$\alpha = \text{u, o.}$$

$$i = {}^{88}\text{Y-1}, {}^{60}\text{Co-1}, {}^{60}\text{Co-2}, {}^{88}\text{Y-2}$$

Die Abbildung (4.14) verbildlicht das Ausgleichen und zeigt, dass die Nachweiswahrscheinlichkeiten von ${}^{88}\text{Y-1}$, ${}^{60}\text{Co-1}$, ${}^{60}\text{Co-2}$, ${}^{88}\text{Y-2}$ leicht unter der Ausgleichsgeraden liegen. Dies bildete die Grundlage für die Korrekturfaktoren. Die Idee stammt aus [Deb80].

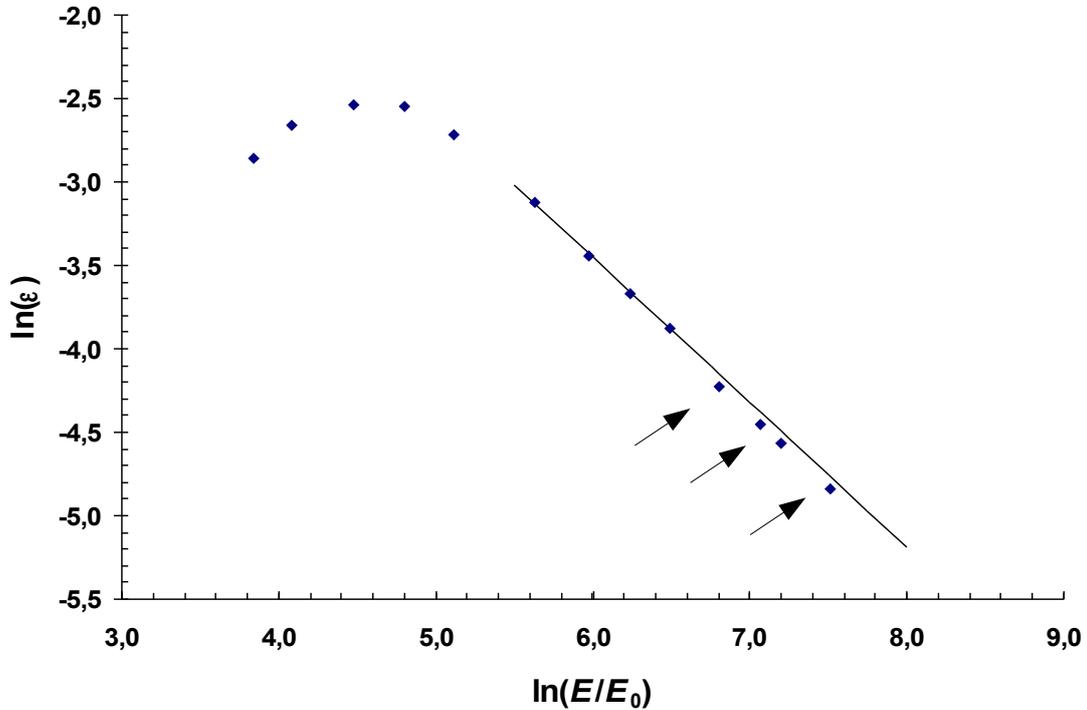


Abbildung 4.14: Bestimmen der Summationskorrekturen für ${}^{88}\text{Y}$ und ${}^{60}\text{Co}$ durch lineare Regression und Vergleich mit daraus gewonnen Modellwerten. Die Messpunkte der genannten Nuklide sind mit Pfeilen markiert.

Die Summationskorrekturen der gemessenen Proben lagen zwischen 2 und 20 %. Die Proben befanden sich in Polystyrol- oder Glas-Petrischalen, deren Abmessungen (Durchmesser \times Füllhöhe) 90 mm \times 14 mm und 94 mm \times 18 mm betrugten. Sie wurden auf einem N -Typ-Detektor mit einer relativen Nachweiswahrscheinlichkeit von 30 % gemessen. DEBERTIN und

SCHÖTZIG [Deb90] geben Summationskorrekturen zwischen 9 und 10 % für eine Dose mit $42 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$ an. Die Werte wurden für einen Germanium-Lithium-Detektor mit einer Nachweiswahrscheinlichkeit von 30 % berechnet. Die Größenordnung der Werte war damit vergleichbar, weshalb die berechneten Korrekturen auch verwendet wurden. Die Tabelle (4.2) vergleicht die Summationskorrekturen von zwei gemessenen Proben mit Werten aus [Deb90]. Die Probe mit der Kennung 13/1 75-85 zeigt, dass die Korrekturfaktoren für die Standard-unten-Messung größer waren als für die Standard-oben-Messung. Dies war zu erwarten, weil die Summationseffekte mit größer werdendem Abstand weniger ins Gewicht fallen. Bei der Probe mit der Kennung IAEA444 konnte ein solcher Zusammenhang nicht festgestellt werden. Das spricht dafür, dass hierbei nicht nur Summationseffekte eine Rolle spielten, sondern auch statistische Schwankungen der Messwerte. Nachdem die Summationskorrekturen an den Messwerten der Standard-oben- und Standard-unten-Messungen durchgeführt worden waren, wurden die logarithmischen Mittelwerte gebildet.

Tabelle 4.2: Vergleich von berechneten Summationskorrekturen mit Literaturwerten. Angegeben sind die Summationskorrekturen für Messungen an Petri-Schalen nach der Folienmethode. Die letzte Spalte enthält Daten aus [Deb90].

	E (keV)	IAEA444 ¹		13/1 75-85 ²		[Deb90] ³
		$k_{S,u}$	$k_{S,o}$	$k_{S,u}$	$k_{S,o}$	k_S
Y-88	898,04	1,09	1,04	1,16	1,02	1,09
Co-60	1173,23	1,03	1,04	1,09	1,05	1,09
Co-60	1332,49	1,02	1,05	1,08	1,05	1,10
Y-88	1836,06	1,04	1,03	1,15	1,08	1,10

1: Poly-Styrol-Petrischale $90 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$, N -Typ-Detektor $\epsilon_r = 30 \%$ (LIESE).

2: Glas-Petrischale $94 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$, N -Typ-Detektor $\epsilon_r = 30 \%$ (LIESE).

3: Dose $42 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$, Ge(Li)-Detektor mit $\epsilon_r = 30 \%$

Die Messungen an Petri-Schalen wurden durchgeführt, um ^{210}Pb mit einer größeren Nachweiswahrscheinlichkeit zu messen, als das mit Ringschalen möglich ist [BMU06]. Gleichzeitig wurden damit die Messungen an den Ringschalen verifiziert. Hierbei vereinfachte sich die Auswertung, weil mit einem ^{210}Pb -Flächenstandard nuklidspezifisch kalibriert wurde (Datenblatt im Anhang C). Die Nachweiswahrscheinlichkeit ergab sich dann aus Gleichung (4.21) mit $n = 1$. Eine Summationskorrektur wurde nicht angebracht [Deb90].

Dichteabhängige Kalibrierung

Die γ -Spektrometrie wurde in dieser Arbeit benutzt, um spezifische Aktivitäten von Bodenproben zu bestimmen. Pragmatisch betrachtet geht es darum, die Anzahl der Zerfälle eines Nuklids pro Sekunde und Kilogramm Probe zu ermitteln unabhängig davon, in welchem Material die Nuklide gelagert sind. Mit der größten Genauigkeit wäre das möglich, wenn der Probe jedes Atom eines Radionuklids entzogen und in einer optimierten Messgeometrie gesammelt würde, ähnlich wie das bei Wasseranalysen gemacht wird. Eine chemische Vorbehandlung

der Proben würde aber einen der entscheidenden Vorteile der γ -Spektrometrie zunichte machen: die einfache Probenaufbereitung. Also bleiben die Radionuklide in der Bodenmatrix, die ihre γ -Quanten über den Photo- und Comptoneffekt sowie über die Paarbildung absorbiert. Das ist die so genannte *Selbstabsorption* der Probenmatrix. Durch sie sinkt die Zahl der emittierten Quanten, die ein Detektor registrieren kann. Ohne eine Korrektur würde das zu verfälschten Aktivitäten führen. Da die Wirkungsquerschnitte der drei Absorptionsprozesse von der Kernladungszahl des absorbierenden Material abhängen, ist es plausibel, von einem Zusammenhang zwischen der Selbstabsorption und der Schüttdichte eines Material auszugehen. Dabei sollten die Kernladungszahlen der Atome des Materials nicht zu stark von einander abweichen, damit die Matrix hinsichtlich der Kernladungszahlen als weitestgehend homogen angesehen werden kann. Dann ließe sich eine mittlere Kernladungszahl definieren, die in die Gleichungen für die Wirkungsquerschnitte eingesetzt werden könnte. Von einer solchen Homogenität wurde bei den Bodenproben ausgegangen. Da die Wirkungsquerschnitte auch von der Energie der Quanten abhängen, werden Quanten unterschiedlicher Energie unterschiedlich stark absorbiert. Da ihre Energien unabhängig vom Absorber sind, sollte die Form der Absorptionskurve bei allen Materialien gleich sein. Nur die absoluten Werte sollten sich als Funktion der Schüttdichte ändern. Um die Selbstabsorption zu korrigieren, wurde deshalb eine dichteabhängige Kalibrierung hinsichtlich der Liniennachweiswahrscheinlichkeit für die benutzten Detektoren durchgeführt.

Die Schüttdichten der in Ringschalen gemessenen Proben lagen zwischen $0,8$ und $1,7 \text{ g cm}^{-3}$. Deshalb wurde versucht, Kalibrierstandards anzufertigen, deren Schüttdichten diesen Bereich abdeckten. Tatsächlich abgedeckt wurde der Bereich von 1 bis 2 g cm^{-3} . Die Nachweiswahrscheinlichkeiten für Schüttdichten bis $0,8 \text{ g cm}^{-3}$ mussten extrapoliert werden.

Kalibrierstandards wurden in Ringschalen mit Volumina von 557 und 230 ml hergestellt. Das Herstellungsprinzip beruhte darauf, Trägermatrizen mit einer verdünnten Lösung des Multinuklidpräparats QCY48 und einer verdünnten Lösung eines ^{210}Pb -Präparats zu versetzen. Von allen Trägermatrizen wurden Aliquots abgetrennt, denen die Präparate gemeinsam zugesetzt wurden. Nachdem sie an der Luft getrocknet waren, wurden sie den verbliebenen Matrizenmengen wieder zugefügt. Die Trägermatrizen wurden anschließend in Glasflaschen mit sehr glatten Oberflächen gefüllt und auf elektrischen Drehmaschinen homogenisiert. Im Anhang A.2 wird detaillierter beschrieben, wie die Standards hergestellt wurden. Als Trägermatrizen dienten Böden aus dieser Arbeit, Sedimente aus der Arbeit von LÜLLAU [Lue09], 4 molare Salzsäure und Kreideton. Eine Übersicht über die verwendeten Trägermatrizen und zugesetzten Massen an Standardlösungen befindet sich in Tabelle (B.3) des Anhangs. Die entscheidenden Auszüge aus den Datenblättern der benutzten Standardpräparate können im Anhang C nachgeschlagen werden.

Das Prinzip des Kalibrierens bestand darin, die Nachweiswahrscheinlichkeit ϵ für jede Kalibrierlinie in Abhängigkeit von der Schüttdichte ρ_S zu bestimmen. Für die k -te Linie bei der Energie E_k ergaben sich n Messpunkte, die ausgeglichen wurden ($k = 1, 2, \dots, 13$, $n \in \mathbb{N}$). Die Messpunkte waren von der Gestalt:

$$E_k : \{(\epsilon_{kl}, \rho_{S,kl}) \mid l = 1, 2, \dots, n\}.$$

Um das bestmögliche Regressionsmodell zu finden, wurden die Messpunkte mit Polynomen ersten und zweiten Grades sowie mit abfallenden Exponentialfunktionen erster und zweiter Ordnung ausgeglichen. Nachdem das Modell selektiert worden war, wurden mit ihm die Nachweiswahrscheinlichkeiten bei den Schüttdichten $0,8; 0,9; 1,1; \dots; 1,6; 1,7 \text{ g cm}^{-3}$ für jede Ener-

gie E_k berechnet. Das ergab 10 Datensätze, die jeweils mit der Jäckel-Westmeier-Funktion ausgeglichen wurden:

$$\rho_{S,j} \text{ mit } j = 1, 2, \dots, 10 : \quad \{(\epsilon_{jk}, E_{jk}) \mid k = 1, 2, \dots, 13\}.$$

Damit standen 10 Sätze von Parametern zur Verfügung. Wenn das Spektrum einer Probe ausgewertet wurde, selektierte ihre Schüttdichte einen davon. Mit ihm konnten dann die Nachweiswahrscheinlichkeiten für die untersuchten Linien der Probe berechnet werden.

Für die Kalibrierung mit großen Ringschalen (557 ml) standen sechs Kalibrierstandards mit Schüttdichten zwischen 1 und 2 g cm⁻³ zur Verfügung. Bei jedem wurden die 13 Linien der Nuklide des QCY48 und des ²¹⁰Pb ausgewertet. Damit waren pro Linie und Schüttdichte sechs Messpunkte auszugleichen. In einigen Fällen führte die lineare Regression zu Determinationskoeffizienten von 0,8. In allen anderen war die Korrelation schlechter. Die anderen Modelle verbesserten die Situation nicht. Deshalb fiel die Entscheidung auf das einfachste Modell. Allerdings streuten die Messwerte teilweise so stark, dass einige Ausgleichungen den χ^2 -Test nicht bestanden. Nachfolgend werden die Ergebnisse für die χ^2 -Tests aufgeführt. Dabei stehen die Nuklidnamen stellvertretend für die Energien ihrer verwendeten Linien:

Testergebnis	Nuklide
nicht bestanden	Pb-210, Am-241, Sn-113, Cs-137
bestanden	Cd-109, Co-57, Ce-139, Hg-203, Sr-85, Y-88, Co-60.

Um die Summationskorrekturen von ⁸⁸Y und ⁶⁰Co zu bestimmen, wurde dasselbe Verfahren wie bei der Folienmethode angewendet. Dabei trat vereinzelt das Problem auf, dass die primären Nachweiswahrscheinlichkeiten von ²⁰³Hg und ¹¹³Sn als Ausreißer behandelt werden mussten. Die lineare Regression wurde dann an den Nachweiswahrscheinlichkeiten der Linien von ¹³⁹Ce, ¹¹³Sn und ¹³⁷Cs durchgeführt. ¹³⁹Ce eignete sich deshalb noch dafür, weil die Nachweiswahrscheinlichkeiten in allen Fällen erst nach diesem Nuklid erkennbar abnahmen. Wie es bereits bei der Besprechung der Folienmethode angeklungen ist, führt diese Art, die Summationskorrekturen zu bestimmen, höchstwahrscheinlich auch dazu, dass statistische Schwankungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten nivelliert werden. Da in der Literatur kein Hinweis darauf gefunden wurde, dass der Verlauf der Nachweiswahrscheinlichkeiten bei Kalibrierungen an Umweltproben derart stark von der Jäckel-Westmeier-Funktion abweichen kann, dass er gesondert berücksichtigt werden müsste, wurden für die Ausreißer ebenfalls „Summations“-Korrekturen bestimmt und angebracht. Dabei wurde die Ansicht vertreten, dass bekannte Abweichungen zu korrigieren sind.

Für die Kalibrierung mit kleinen Ringschalen (230 ml) standen nach mehreren Versuchen nur drei Kalibrierstandards zur Verfügung. Die Schüttdichten der Standards betragen 1,07; 1,38; 1,59 g cm⁻³. Der Standard mit der Dichte 1,38 g cm⁻³ erwies sich als problematisch. Bei ihm lagen die Nachweiswahrscheinlichkeiten fast aller Linien über den entsprechenden Linien des Wasserstandards (4 M HCl, 1,07 g cm⁻³). Dies widersprach der Vorstellung, dass die Nachweiswahrscheinlichkeiten mit der Dichte abnehmen sollten. Deshalb musste der Standard von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. Die weitere Auswertung verlief danach genauso wie im Falle der großen Ringschalen. Da bei der Dichteabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeiten nur zwei Messpunkte auszugleichen waren, lag der Determinationskoeffizient verständlicherweise bei 100 % und der χ^2 -Test wurde in allen Fällen bestanden. Beides ist aber nicht aussagekräftig, weil die Voraussetzung $n > m$ für eine Ausgleichung nicht gegeben war, siehe Kapitel 3.4.4.

4.3 Bestimmen von spezifischen Aktivitäten

Die spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Umweltproben wurden aus den Nettoflächen ihrer zugehörigen Linien im Spektrum der Proben bestimmt. Besaß ein Nuklid mehr als eine Linie, wurde der gewichtete Mittelwert von den spezifischen Aktivitäten aller Linien bestimmt. Wenn zwischen mehreren Nukliden ein radioaktives Gleichgewicht angenommen werden konnte und das Mutternuklid selbst nicht messbar war, wurde der gewichtete Mittelwert von den spezifischen Aktivitäten aller Tochternuklide berechnet und dem Mutternuklid zugeordnet.

Messen von ungestörten Linien: Um die spezifische Aktivität eines Radionuklids aus einer ungestörten Linie zu berechnen, wurde zuerst ihre Bruttofläche n_b , die während der Messzeit t_m aufintegriert wurde, mit GAMMAW ermittelt. Nach Abzug des Beitrags aus dem Nulleffekt $n_{0,m} = (n_0/t_0) \cdot t_m$, wobei n_0/t_0 die Zählrate aus dem Nulleffekt und n_0 die Nettofläche der Nulleffektlinie bedeutet, ergab sich die Nettofläche n_n der Linie. Daraus folgte ihre Nettozählrate r_n mit

$$r_n = \frac{n_n}{t_m} = \frac{n_b}{t_m} - \frac{(n_0/t_0) \cdot t_m}{t_m} = \frac{n_b}{t_m} - \frac{n_0}{t_0} \quad (4.25)$$

$$u(r_n) = \sqrt{\frac{u^2(n_b)}{t_m^2} + \frac{u^2(n_0)}{t_0^2}} \quad (4.26)$$

Um hiervon ausgehend auf die Aktivität in der Probe zu schließen, musste berücksichtigt werden, dass ein angeregter Kern meist über mehrere Kanäle zerfallen kann. Deshalb ist die Emissionswahrscheinlichkeit p für ein γ -Quant in der Regel kleiner als Eins. Soll aber die gesamte Aktivität berechnet werden, müssen alle anderen Zerfallsmöglichkeiten, die gleichermaßen zur Aktivität des Radionuklids beitragen, mitgezählt werden. Deshalb musste die Nettozählrate durch p dividiert werden. Da nur ein bestimmter Teil aller emittierten γ -Quanten einer Linie vom Detektor nachgewiesen werden kann, war dieser Effekt mit einer Division durch die Liniennachweiswahrscheinlichkeit ϵ zu korrigieren. Summationskorrekturen wurden mit dem Korrekturfaktor k_S berücksichtigt. Die spezifische Aktivität ergab sich, wenn durch die Nettomasse m der Probe dividiert wurde:

$$a = \frac{k_S}{m \epsilon p} \cdot r_n \equiv w \cdot r_n \quad (4.27)$$

$$u(a) = w \cdot \sqrt{r_n^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + u^2(r_n)} \quad (4.28)$$

$$\text{mit } u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(k_S) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\epsilon) + u_{\text{rel}}^2(p)$$

Die Summationskorrekturen werden mit ihren Unsicherheiten weiter unten besprochen. Die Unsicherheiten der Massen ergaben sich entweder direkt aus der Auflösung der Digitalanzeige einer Waage oder aus ihrer Kalibrierfunktion, siehe dazu Abschnitt 4.4.1. Die Unsicherheiten von ϵ wurden, wie es bei der Folienmethode beschrieben worden ist, angesetzt. Aus [Sch98] stammen die Unsicherheiten für p . Unsicherheiten für die Messzeiten bleiben unberücksichtigt.

Gerade bei Messungen von Proben mit geringen Aktivitäten tritt das Problem auf, dass die Messwerte statistisch schwanken und dadurch vortäuschen können, es läge eine Aktivität in der Probe vor, obwohl keine vorhanden ist. Allgemein wird der Messwert a einer Probe in der Nähe des wahren Werts \tilde{a} liegen. Wann kann demnach davon ausgegangen werden,

dass der Messwert auch zu einem wahren Wert gehört, der ungleich Null ist? Diese Frage beantwortet die Erkennungsgrenze a^* . Bei vorgegebener Irrtumswahrscheinlichkeit α wird die Nullhypothese, dass der wahre Wert \tilde{a} gleich Null wäre, abgelehnt, wenn der Messwert a größer als die Erkennungsgrenze ist. Die Irrtumswahrscheinlichkeit α ist dabei die Wahrscheinlichkeit dafür, die Nullhypothese abzulehnen, obwohl sie wahr ist. Die Erkennungsgrenze wird mit dem Quantil $k_{1-\alpha}$ der Gaußverteilung und der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ des wahren Werts an der Stelle Null berechnet:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \quad (4.29)$$

Vom wahren Wert \tilde{a} wird erwartet, dass er die Gleichung $\tilde{a} = w \cdot r_n$ erfüllt. Umstellen nach r_n und Einsetzen in Gleichung (4.28) ergibt die Unsicherheit des wahren Werts:

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = w \cdot \sqrt{\left(\frac{\tilde{a}}{w}\right)^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + u^2(r_n)}. \quad (4.30)$$

Die Unsicherheiten $u^2(n_b)$ und $u^2(n_{0,n})$ lieferte GammaW. Sie beinhalteten die Unsicherheiten aus der Poisson-Statistik, dem Peak-Fit und dem Untergrundabzug. Deshalb blieben sie von der Ersetzung unberührt. Nullsetzen von \tilde{a} liefert die gesuchte Unsicherheit $\tilde{u}(0)$:

$$\tilde{u}(0) = w \cdot u(r_n) \quad (4.31)$$

$$\Rightarrow a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot u(r_n). \quad (4.32)$$

Die Erkennungsgrenze sagt etwas darüber aus, ob eine gemessene Aktivität signifikant von Null abweicht. Soll aber auf der Basis einer Irrtumswahrscheinlichkeit β sichergestellt sein, dass eine Aktivität nachgewiesen wurde, dann muss die Aktivität mindestens so groß sein wie die Nachweisgrenze a^\sharp . Sie ist größer als die Erkennungsgrenze und wird definiert als:

$$a^\sharp = a^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a^\sharp). \quad (4.33)$$

Dabei ergibt sich $\tilde{u}(a^\sharp)$, indem a^\sharp in Gleichung (4.30) eingesetzt wird. Die Definition der Nachweisgrenze bedeutet, dass die Nullhypothese, es wäre keine Aktivität vorhanden, mit der Wahrscheinlichkeit β angenommen wird, obwohl Aktivität vorhanden ist. Die Abbildung (4.15) verdeutlicht diese Zusammenhänge. Wenn eine gemessene Aktivität a gleich der Erkennungsgrenze a^* ist, dann liegen 50 % der Fälle, in denen die Probe wiederholt gemessen wird, im Annahmehbereich der Nullhypothese, das heißt, es wird entschieden, dass keine Aktivität vorliegt. Wird die Erkennungsgrenze geringfügig überschritten, kann dies aber immer noch bedeuten, dass in $100 \cdot \alpha$ % der Fälle, eine Aktivität erkannt wird, obwohl keine vorhanden ist. Die gestrichelte Verteilung zwischen (a) und (b) macht dies klar. Wenn a gleich der Nachweisgrenze a^\sharp ist, dann soll nur in $100 \cdot \beta$ % der Fälle angenommen werden, es gäbe keine Aktivität, obwohl sie existiert. Die Fläche β muss also links von a^* liegen.

Wird a^\sharp in Gleichung (4.30) eingesetzt und a^* aus Gleichung (4.32) benutzt, so folgt:

$$\begin{aligned} a^\sharp &= a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{(a^\sharp)^2 u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 u^2(r_n)} \\ &= a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{(a^\sharp)^2 u_{\text{rel}}^2(w) + \left(\frac{a^*}{k_{1-\alpha}}\right)^2}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Mit $k_{1-\beta} = k_{1-\alpha} \equiv k$ ergibt sich durch Auflösen nach a^\sharp :

$$a^\sharp = \frac{2 a^*}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)}. \quad (4.35)$$

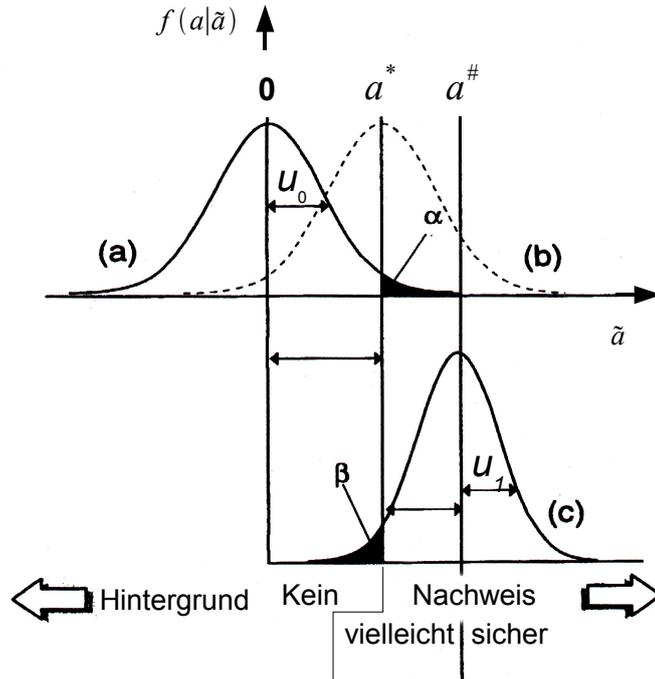


Abbildung 4.15: Definition der charakteristischen Grenzen mit $u_0 = \tilde{u}(0)$ und $u_1 = \tilde{u}(a^\#)$, aus [Gil95], digital bearbeitet.

Der Fall, dass $1 - k_{1-\beta}^2 u_{\text{rel}}^2(w) < 0$ war, wurde nicht beobachtet.

Wenn eine Probe wiederholt gemessen wird, streuen die Messwerte a_1, a_2, \dots, a_n mit $n \in \mathbb{N}$ um einen Mittelwert \bar{a} . Als ein Maß dafür, wie stark die Messwerte streuen, dient die empirische Standardunsicherheit $u(a)$. In der Regel ist zu erwarten, dass der Mittelwert von dem wahren Wert \tilde{a} abweicht. Dies gilt auch für jede Einzelmessung aus a_1, a_2, \dots, a_n . Da die spezifischen Aktivitäten in dieser Arbeit alle aus Einzelmessungen hervorgingen, stellte sich die Frage, was sich über die zugehörigen wahren Werte aussagen lässt. Möglich sind nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über untere und obere Grenzen ($a^<, a^>$) für die wahren Werte. Sie sind die so genannten *Konfidenzgrenzen*, die ein *Konfidenz-* oder *Vertrauensintervall* aufspannen. Die Grenzen sind Funktionen der zufällig schwankenden Messgröße und daher selbst Zufallsgrößen. Daher variieren die Konfidenzintervalle von Stichprobe zu Stichprobe. In der frequentistischen Statistik gibt die so genannte *Überdeckungswahrscheinlichkeit* $1-\gamma$ an, dass das zugehörige Konfidenzintervall in $100 \cdot (1-\gamma)$ % der Fälle den wahren Wert \tilde{a} , der keine Zufallsgröße darstellt, *überdeckt* [Hel08] [Blo98]. Daher gilt:

$$P(a^< \leq \tilde{a} \leq a^>) = 1 - \gamma \quad (4.36)$$

In der Bayesschen Statistik treten so genannte *Kredibilitätsintervalle* an die Stelle der Konfidenzintervalle. Im Zusammenhang mit Kredibilitätsintervallen darf formuliert werden, dass sie den wahren Wert mit dem *Glaubwürdigkeitsgrad* $1-\gamma$ **enthalten**.

Die Konfidenzgrenzen wurden in dieser Arbeit als die Quantile $a_{\gamma/2}$ und $a_{1-\gamma/2}$ einer Normalverteilung bestimmt:

$$a^{\triangleleft} = a_{\gamma/2} = a - k_p \cdot u(a) \text{ mit } p = \eta \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \quad (4.37)$$

$$a^{\triangleright} = a_{1-\gamma/2} = a + k_q \cdot u(a) \text{ mit } q = 1 - \eta \cdot \frac{\gamma}{2} \quad (4.38)$$

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a/u(a)} dz \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right).$$

Wenn die spezifische Aktivität eines Nuklid über der Erkennungsgrenze lag, wurde der zugehörige beste Schätzer z mit seiner Unsicherheit $u(z)$ nach den Gleichungen (4.39) und (4.40) berechnet [Mic99].

$$z = a + \frac{u(a)}{\eta\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{a^2}{2u^2(a)}\right) \quad (4.39)$$

$$u(z) = \sqrt{u^2(a) - (z - a) \cdot z} \quad (4.40)$$

Messen von gestörten Linien: Wenn eine Linie eines Nuklids ausgewertet wurde, konnte diese nicht nur einen Beitrag aus dem Nulleffekt enthalten, sondern auch Beiträge von Linien anderer Nuklide aus der gleichen Probe. Sollte die spezifische Aktivität des Nuklids dennoch über diese Linie bestimmt werden, mussten neben dem Beitrag aus dem Nulleffekt auch die Beiträge der störenden Linien herausgerechnet werden. Wenn mehrere Linien störten, wurde in dieser Arbeit immer nur die Störlinie mit der größten Emissionswahrscheinlichkeit berücksichtigt. Die nachfolgenden Gleichungen behandeln den Fall, dass genau eine Störlinie vorliegt. Folgende neue Abkürzungen werden verwendet:

- a = aus einer Linie berechnete spezifische Aktivität bezogen auf die Nukliddaten des interessierenden Nuklids,
- a' = spezifische Aktivität des Nuklids mit der störenden Linie,
- a_c = spezifische Aktivität des interessierenden Nuklids nach Korrektur durch die störende Linie,
- n'_n = Nettoimpulszahl in der störenden Linie,
- w' = Faktor aus Gleichung (4.27) bezogen auf die störende Linie.

Die korrigierte spezifische Aktivität des interessierenden Nuklids wurde wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} a_c &= w \cdot \left(\left(\frac{n_b}{t_m} - \frac{n_0}{t_0} \right) - \frac{n'_n}{t_m} \right) = w \cdot \left(\left(\frac{n_b}{t_m} - \frac{n_0}{t_0} \right) - \frac{a' \cdot t_m}{w'} \right) \\ &= w \cdot \left(\frac{n_b}{t_m} - \frac{n_0}{t_0} \right) - \frac{w}{w'} \cdot a' \\ &= a - \frac{w}{w'} \cdot a'. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Die zugehörige Unsicherheit lautete:

$$u^2(a_c) = u^2(a) + u^2\left(\frac{w}{w'} a'\right). \quad (4.42)$$

Mit $u^2(a) = r_n^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n)$ nach Gleichung (4.28) folgt:

$$u^2(a_c) = r_n^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n) + u^2\left(\frac{w}{w'} a'\right). \quad (4.43)$$

Nun wurde gefordert, dass der wahre Wert \tilde{a}_c die Gleichung (4.41) erfüllt. Dann folgte mit $a = w \cdot r_n$:

$$r_n = \frac{\tilde{a}_c}{w} + \frac{a'}{w'}. \quad (4.44)$$

Durch Einsetzen in die Gleichung für $u^2(a_c)$ ergab sich:

$$\tilde{u}^2(\tilde{a}_c) = \left(\frac{\tilde{a}_c}{w} + \frac{a'}{w'}\right)^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n) + u^2\left(\frac{w}{w'} a'\right). \quad (4.45)$$

Daraus folgten mit $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ die Erkennungs- und Nachweisgrenze:

$$a_c^* = k \cdot \sqrt{\left(\frac{a'}{w'}\right)^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n) + u^2\left(\frac{w}{w'} a'\right)} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} a_c^\# &= a_c^* + k \cdot \sqrt{\left(\frac{a_c^\#}{w} + \frac{a'}{w'}\right)^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n) + u^2\left(\frac{w}{w'} a'\right)} \\ &= a_c^* + k \cdot \sqrt{(a_c^\#)^2 u_{\text{rel}}^2(w) + 2 \frac{w}{w'} a' u_{\text{rel}}^2(w) a_c^\# + \left(\frac{a_c^*}{k}\right)^2}. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Die implizite Gleichung für $a_c^\#$ wurde umgestellt, quadriert und nach $a_c^\#$ aufgelöst:

$$a_c^\# = 2 \frac{a_c^* + \frac{w}{w'} a' k^2 u_{\text{rel}}^2(w)}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)}. \quad (4.48)$$

Konfidenzgrenzen, bester Schätzer und dessen Unsicherheit wurden wie im Falle einer ungestörten Linie mit den entsprechenden Daten der korrigierten Linie berechnet.

Untersuchte Nuklide: Die Nuklide, die in dieser Arbeit an Umweltproben gemessen wurden, sind in Tabelle (4.3) aufgeführt. Die ausgewerteten Linien befinden sich mit Ausnahme der ^{210}Pb -Linie in Kapitel 2.5.1 (S. 23). Die Auswertung von ^{210}Pb erfolgte über seine γ -Linie bei 46,54 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 4,24 %. Wenn mehrere Linien in die spezifische Aktivität eingingen, wurde nur über diejenigen gemittelt, die über der Nachweisgrenze lagen. Da die spezifischen Aktivitäten der Linien des ^{235}U stets gut übereinstimmten, fand ihr gewichteter Mittelwert Verwendung, um das Ergebnis für ^{238}U so zu trimmen, dass das Aktivitätsverhältnis $a(^{238}\text{U})/a(^{235}\text{U})$ möglichst nahe bei 21,7 lag. Das bedeutet, dass von den Linien des ^{234}Th und $^{234\text{m}}\text{Pa}$ nur diejenigen benutzt wurden, die das Aktivitätsverhältnis optimierten. In wenigen Fällen konnte die Linie des ^{223}Ra bei 270 keV nicht entfaltet werden. Sie blieben dann von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Für die Diskussion der Ergebnisse aus dem Auenbodenprojekt wurde grundsätzlich diejenige spezifische Aktivität des ^{226}Ra benutzt, die sich aus der korrigierten Linie bei 186 keV ergab. In drei Fällen lagen die spezifischen Aktivitäten aber unter der Nachweisgrenze. Dann wurden die gewichteten Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten von ^{214}Pb und ^{214}Bi verwendet. Obwohl die Korrektur der ^{226}Ra -Linie zu einer deutlich größeren Unsicherheit der spezifischen Aktivität führte, als das bei dem gewichteten Mittelwert von ^{214}Pb und ^{214}Bi der Fall war, wurde die direkte Auswertung über diese Linie bevorzugt.

Tabelle 4.3: In dieser Arbeit untersuchte Nuklide.

Nuklid	bestimmt über
^{238}U	^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$
^{230}Th	
^{226}Ra	186,1 keV-Linie und ^{214}Pb , ^{214}Bi
^{210}Pb	
^{235}U	
^{227}Ac	^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn
^{228}Ra	^{228}Ac
^{228}Th	^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl
^{137}Cs	
^{40}K	

Summationskorrekturen: Die für die großen Ringschalen (557 ml) verwendeten Summationskorrekturfaktoren stammen aus der Arbeit von DEBERTIN und SCHÖTZIG [Deb90]. Die dort angegebenen Korrekturen wurden für einen Germanium-Lithium-Detektor mit einer relativen Nachweiswahrscheinlichkeit von 30 % berechnet. Dabei hatten die Ringschalen ein Volumen von 560 ml. Für die Linien bei 609, 1120, 583 und 860 keV wurden zusätzlich Korrekturen nach einem Verfahren von LÜLLAU [Lue09] ermittelt. Dieses sieht vor, Korrekturfaktoren für den jeweils benutzten Detektor und für die genannten Linien zu bestimmen, indem die unkorrigierten spezifischen Aktivitäten der Linien bei 583 und 860 keV gegen die spezifischen Aktivitäten der nach [Deb90] korrekturfreien Linie bei 238 keV aufgetragen werden. Dabei kommen die Liniendaten aller verfügbaren Proben zum Einsatz, die auf diesem Detektor in der gleichen Geometrie gemessen worden sind. Aus einem Datenausgleich mit Ursprungsgeraden folgen dann die Summationskorrekturfaktoren für die Linien bei 583 und 860 keV. Sie sind die Steigungen der Ausgleichsgeraden. Nach dem gleichen Verfahren wurden die Linien bei 609 und 1120 gegen den Mittelwert der Linien bei 295 und 1764 keV aufgetragen und ausgewertet. Die Tabelle (4.4) vergleicht die empirisch bestimmten Korrekturen für den Detektor LIESE mit den entsprechenden Werten aus [Deb90]. Die Werte unterscheiden sich um 1, 3 und 8 %, wobei die Korrektur mit der stärksten Abweichung von 8 % aus der Ausgleichung mit dem kleinsten Deteminationskoeffizienten hervorging. Da die Werte der ersten drei Linien bei 609, 1120 und 583 keV nur wenig voneinander abwichen, wurden weiterhin die Korrekturen aus [Deb90] verwendet. Auch die empirische Korrektur bei 860 keV blieb unberücksichtigt, da sie mit einer verhältnismäßig hohen Unsicherheit behaftet war.

Bei den kleinen Ringschalen (230 ml) standen nicht für alle Linien geeignete Korrekturfaktoren zur Verfügung. Für die Linien bei 352, 609, 1120, 163, 186, 205, 236, 911, 969, 727 und 583 keV wurden die Korrekturen aus [Gar01] benutzt. Dort sind die Korrekturen für Ringschalen mit einem Volumen von 250 ml und für einen *N*-Typ-Reinstgermaniumdetektor mit einer relativen Nachweiswahrscheinlichkeit von 28,3 % angegeben. Für alle übrigen Linien stammen die Korrekturfaktoren aus [Deb90].

Tabelle 4.4: Empirisch bestimmte Summationskorrekturen für den Detektor LIESE, Δ_{rel} = relative Abweichung, r^2 = Determinationskoeffizient.

Nuklid	E (keV)	[Deb90]		ZSR		Δ_{rel} (%)	r^2 (%)
		k	$u(k)$	k	$u(k)$		
Bi-214	609,31	1,08	0,11	1,11	0,002	2,7	100,00
	1120,29	1,09	0,11	1,06	0,003	2,7	99,99
Tl-208	583,19	1,10	0,11	1,09	0,003	0,9	99,00
	860,56	1,04	0,10	0,96	0,008	7,7	89,10

Da diese aber für Ringschalen mit einem Volumen von 560 ml gelten, muss davon ausgegangen werden, dass die meisten Summationskorrekturen etwas zu klein sind.

Im Falle der Petrischalen wurden wie bei den kleinen Ringschalen die entsprechenden Korrekturfaktoren aus beiden Arbeiten verwendet. Die Korrekturen aus [Deb90] gelten für Dosen mit einem Durchmesser von 42 mm und einer Füllhöhe von 24 mm. Im Falle der Korrekturen aus [Gar01] hatten die Petrischalen einen Durchmesser von 6 cm, was besser zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm passte. Eine Füllhöhe ist dort nicht angegeben. Da die Korrekturfaktoren in [Deb90] ohne Unsicherheiten aufgeführt sind, wurden die relativen Unsicherheiten konservativ mit 10 % angesetzt. Die Unsicherheiten der Korrekturen aus [Gar01] sind dort angegeben und hier verwendet worden. Es fällt auf, dass die relativen Unsicherheiten aus [Gar01] wesentlich kleiner als 10 % sind. Die Korrekturfaktoren wurden dort mit Monte-Carlo-Methoden berechnet. Die konservative Abschätzung mit 10 % führt dazu, dass die Korrekturfaktoren einen großen Beitrag zur Gesamtunsicherheit leisten. Dieser ließe sich durch eine genauere Bestimmung der Korrekturen reduzieren. Im Anhang B.10 auf der Seite 192 befindet sich eine Übersicht zu allen verwendeten Korrekturfaktoren.

Auswerten der ^{210}Pb -Linie: Bei der Messung von ^{210}Pb mit der Folienmethode wich die Linienform deutlich vom Gaußprofil ab, wenn sich der Kalibrierstandard auf der Probe befand. Auf der niederenergetischen Seite der Linie befand sich ein Ausläufer, der auf einem gegenüber der höherenergetischen Seite erhöhten Untergrund saß. Die Abbildung (4.16) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Nach DEBERTIN [Deb80] wird der Ausläufer durch unvollständige Ladungssammlung und Randeffekte im Kristall verursacht. Seine Größe hängt von der Kristallqualität, der Kristallgröße und der Energie der γ -Quanten ab. DEBERTIN empfiehlt bei einer derartigen Linienasymmetrie, den Kanalbereich beim Peak-Fit nicht zu klein zu wählen. Die Mehrzahl der Petrischalen wurde auf dem Detektor BENNO gemessen, der bei der Energie von 46,5 keV eine Halbwertsbreite von acht Kanälen besaß. Hier war es besonders schwierig eine gaußförmige Kurve an die Linie anzupassen. Um sich Klarheit darüber zu verschaffen, wie sich der Ausläufer auf der niederenergetischen Seite in Abhängigkeit von der Zählrate verhält, wurden die ^{210}Pb -Linien von vier Standard-unten- und Standard-oben-Messungen manuell gefittet. Dazu wurde ein Anpassungsprogramm in EXCEL geschrieben, das den Ausläufer mit einem Polynom dritten Grades und die eigentliche Linie mit einer symmetrischen Gaußfunktion anpasste. Eine Stufenfunktion legte den Untergrund fest. Die Gaußfunktion wurde über den Kanälen gefittet, die der Ausläufer augenscheinlich nicht beeinflusste. Die Randkanäle rechts und links von der gesamten Linie wurden aus dem Gesamtlinienverlauf geschätzt. Polynom und Gaußfunktion waren so angepasst worden, dass sie nahezu stetig aneinander grenzten. Die Abbildung (4.17) auf der Seite 91 zeigt dies in der Übersicht. Mit

dieser Anpassung ließ sich der Ausläufer aus der Linie herausrechnen und seine Verteilung bestimmen. Die Abbildung (4.18) verdeutlicht dies. Die Verteilungen von vier Ausläufern, die zu verschiedenen Messungen mit Folienstandards gehörten, sind in Abbildung (4.19) gezeigt. Die Nettozählraten ihrer gaußförmig angepassten Linien lagen zwischen 16 und 83 s^{-1} . Die Lagen der Verteilungen deuteten darauf hin, dass ihre Maxima mit abnehmender Zählrate kleiner ausfallen. Eine Ausnahme bildete die Verteilung mit dem größten Maximum und einer Zählrate von 74 s^{-1} . Die Ausläufer der Linien in den Probenspektren konnten nicht angepasst werden, weil ihr Bereich nicht definierbar war. In Verbindung mit den Erfahrungen beim Fitten von kleinen Linien mit GAMMAW veranlaßte dies dazu, davon auszugehen, dass die Ausläufer mit abnehmender Zählrate vernachlässigbar werden. Deshalb wurden die kleinen Linien der Proben über einen kleineren Bereich gefittet als die Linien der Standard-oben-Messungen. Für letztere musste der Bereich größer gewählt werden, damit eine gaußförmige Kurve an die Linie angepasst werden konnte. Der Ausläufer wurde bei der weiteren Auswertung vernachlässigt. Erst dieses Vorgehen führte zu einem befriedigendem Ergebnis, als der Ringversuch PTB VII 2006 gemessen und ausgewertet wurde. Wenige Proben wurden auch auf den anderen Detektoren gemessen. Die Linienform des Detektors LIESE ließ es zu, eine Stufe anzupassen, wie es von DEBERTIN vorgeschlagen wird, siehe Abbildung (4.16). Die ^{210}Pb -Linie des Detektors JENÖ musste hingegen wie beim Detektor BENNO angepasst werden.

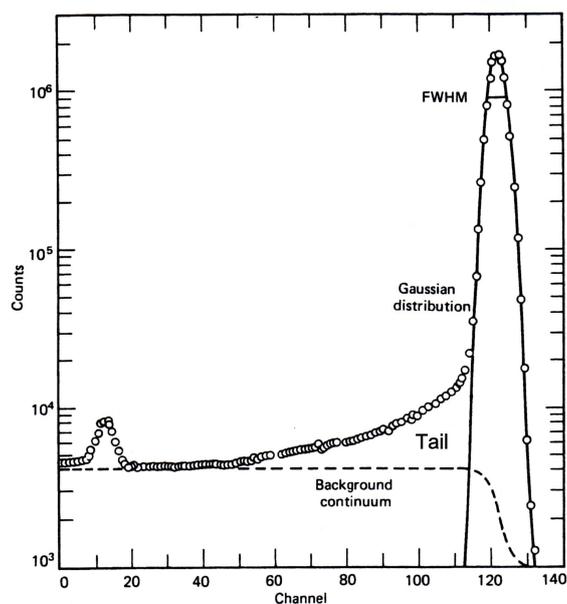


Abbildung 4.16: Die Linie des ^{210}Pb bei $46,5 \text{ keV}$ wies eine deutliche Linienasymmetrie auf, wenn mit einem Flächenstandard kalibriert wurde. Bei ihrer Auswertung wurde darauf geachtet, den Linienbereich nicht zu klein zu wählen und die Stufe im Untergrund zu berücksichtigen, [Deb88], digital bearbeitet.

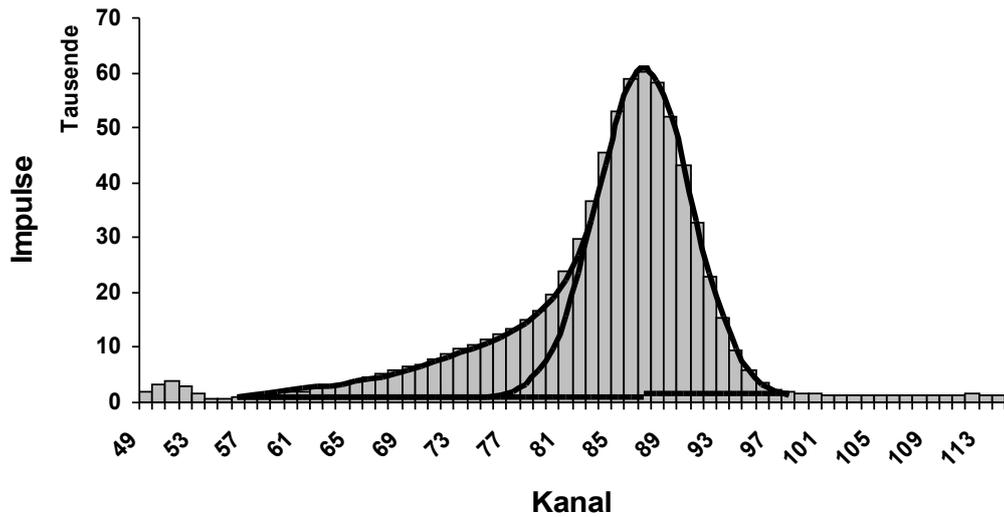


Abbildung 4.17: Manuelle Linienanpassung mit einer Sprungfunktion als Untergrund für den Detektor BENNO. Gezeigt ist die ^{210}Pb -Linie als Ausschnitt aus einem Spektrum mit einer Standard-oben-Messung.

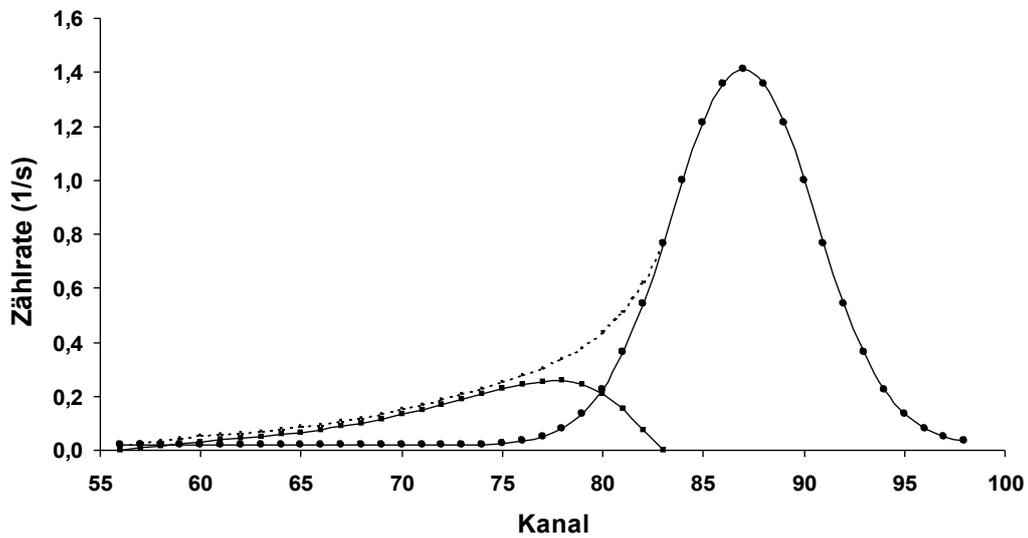


Abbildung 4.18: Verteilungen von Ausläufer und Linie. Die Rohdaten des Ausläufers wurden mit der Funktion $f(K) = c_1 K (K - c_2)^{c_3} \exp\left(-\frac{(K - c_4)^2}{2 c_5^2}\right)$ geglättet, K = relative Kanallage zum linken Randkanal, c = Konstanten.

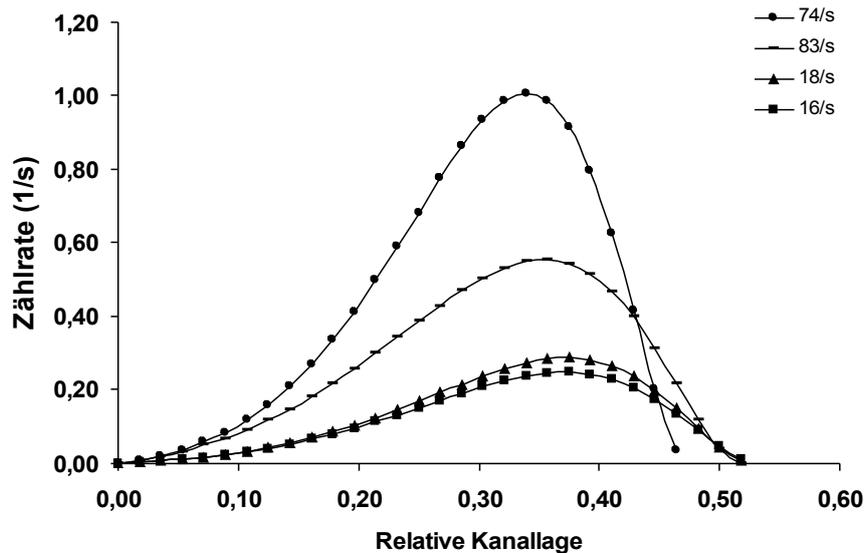


Abbildung 4.19: Die Verteilungen von Ausläufern in Abhängigkeit von der Zählrate.

4.4 Qualitätssicherung

Um sicherzustellen, dass die letztendlich angestrebten spezifischen Aktivitäten mit größtmöglicher Genauigkeit und Zuverlässigkeit bestimmt werden konnten, wurde besonders darauf geachtet, Messgeräte zu kalibrieren, Volumenmessungen auf das Messen von Massen zurückzuführen, Hilfsgeräte zum Zentrieren von Proben zu verwenden und neue Lösungen von Standardpräparaten anzusetzen. Dazu zählte auch, die in EXCEL entworfenen Auswertblätter und die Fit-Technik mit GAMMAW an Ringversuchen zu überprüfen.

4.4.1 Kalibrieren von Waagen

Die verwendeten Waagen wurden mit bis zu sechs Prüfgewichten kalibriert. Um die Anzahl der Messpunkte zu erhöhen, wurden die Gewichte miteinander kombiniert. Dabei stand das Gewicht mit der größten Masse in der Mitte der Wägefläche. Die Tabelle (B.4) im Anhang auf Seite 188 zeigt die Daten der benutzten Gewichte. Die von einer Waage angezeigten Massen wurden über den Kalibriermassen aufgetragen und mit einer Ursprungsgeraden nach $f(x) = a_1 \cdot x$ ausgeglichen. Wenn die Kalibrierung ergab, dass $a_1 = 1$ war, wurden die Unsicherheiten von gewogenen Massen m mit $u(m) = 0,29 \cdot \delta m$ berechnet, wobei δm die Auflösung der Waage bedeutet. In allen anderen Fällen wurde die Kalibrierfunktion benutzt, um die von der Anzeige der Waage abgelesenen Werte zu korrigieren.

4.4.2 Volumenbestimmung der Ring- und Petrischalen

Als Messgeometrien dienten Petrischalen (PS) aus Polystyrol (P) und Glas (G) und Ringschalen (RS). Da die Abmessungen der Messgefäße produktionsbedingt schwanken können, wurden die Volumina von 23 großen und 10 kleinen Ringschalen bestimmt, die zufällig aus

der Verpackung des Herstellers entnommen worden waren. Aus den Volumina wurde ein Mittelwert berechnet, der in den Auswertungen der Proben benutzt wurde, um die Schüttdichten zu ermitteln. Lediglich im Falle der Ringschalen, die bei der dichteabhängigen Kalibrierung verwendet wurden, gingen die tatsächlichen Volumina in die Schüttdichten ein. Die Volumenmessungen sind im Anhang A.5 beschrieben. Auch für die PS-Petrischalen wurde ein mittleres Volumen aus Messungen an 10 Petrischalen bestimmt. Nur das Volumen der G-Petrischale ist kein Mittelwert, sondern das Ergebnis einer Einzelmessung. Die Tabelle (4.5) zeigt die gemessenen Volumina.

Tabelle 4.5: Volumina verwendeter Messgeometrien.

Geometrie	V (ml)	u(V) (ml)	Typ der Messung
große RS	556,90	5,90	wdh., indirekt
kleine RS	230,39	8,73	wdh., indirekt
PS-P	83,83	0,66	wdh., indirekt
PS-G	111,60	0,30	1×, indirekt

4.4.3 Prüfen auf gasdichten Verschluss der Ringschalen

Da das Radonisotop ^{222}Rn eine Halbwertszeit von 3,8 d hat, wurde überprüft, ob die Ringschalen (557 ml) hinreichend gasdicht waren, um den größten Teil des Radons lange genug zurückzuhalten. Das Klebesiegel schien dabei die Hauptschwachstelle zu sein, weil bei älteren Ringschalen beobachtet wurde, dass es sich verfärbte und Blasen enthielt. Die Blasenbildung kam wahrscheinlich daher, dass der Behälterinhalt unter Druck stand, nachdem er verschlossen worden war. Der Druck könnte Luftblasen in den noch nicht ausgehärteten Kleber getrieben haben. Deshalb wurden Deckel und Schale mit Klemmen aneinander gepresst, um die Blasenbildung zu verringern. Dünne Flacheisen verbreiterten die Auflagefläche der Klemmen, sodass nahezu der gesamte Deckel erfasst wurde.

Um zu überprüfen, ob die Ringschalen als radondicht bezeichnet werden können, wurde das Verhältnis zwischen der spezifischen Aktivität von ^{226}Ra und dem gewichteten Mittelwert der spezifischen Aktivitäten von ^{214}Pb und ^{214}Bi berechnet. Dies geschah für alle Proben des Auenbödenprojekts aus dieser Arbeit. Alle Ringschalen waren nach dem gleichen Prinzip verschlossen worden. Insgesamt standen die Daten von 40 Ringschalen zur Verfügung. Drei weitere konnten nicht benutzt werden, weil die spezifische Aktivität des ^{226}Ra unter der Nachweisgrenze gelegen hatte. Erwartet wurde, dass die Aktivitätsverhältnisse zufällig um Eins streuen, wenn die Ringschalen gasdicht sind. Der arithmetische Mittelwert lag bei $(0,999 \pm 0,087)$, der geometrische bei $(0,995 \pm 1,095)$. Hier fand sich ein erster Hinweis auf normalverteilte Werte. Die Tabelle (4.6) gibt alle berechneten Kennwerte der Verteilung wieder.

Ein t -Test zur Prüfung des Erwartungswertes bei unbekannter Standardabweichung konnte zugunsten der Hypothese $a(^{226}\text{Ra})/a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi}) = 1$ entschieden werden. Da die Anzahl der Werte größer als 30 war, konnte beim t -Test eine Normalverteilung angenommen werden. Darüber hinaus wurde $a(^{226}\text{Ra})$ gegen $a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$ aufgetragen und mit einer Ursprungsgeraden ausgeglichen. Die Steigung der Geraden entsprach dem gesuchten Aktivitätsverhältnis. Sie betrug $(1,001 \pm 0,013)$ mit einem Determinationskoeffizienten von 99,69 %. Die Abbildung (4.20) zeigt die Ausgleichsgerade. Des Weiteren wurde der 95 %-Vertrauensbereich um

den arithmetischen Mittelwert der Aktivitätsverhältnisse in die Graphik gezeichnet, in der alle Verhältnisse über ihrem Probenamen aufgetragen worden waren, siehe Abbildung (4.21) auf Seite 95. Nur ein Wert lag außerhalb des Vertrauensbereichs. Die Eingangsdaten dieser Messung wurden überprüft und für richtig befunden. Entweder war hier tatsächlich ein sehr unwahrscheinliches Ereignis eingetreten oder die spezifische Aktivität des ^{235}U , die in die Korrektur des ^{226}Ra einging, fiel aus unersichtlichen Gründen zu groß aus. Insgesamt wurde die Abweichung des Aktivitätsverhältnisses von der Eins als vernachlässigbar angesehen und die Ringschalen daher als gasdicht befunden. Allerdings wies die Auswertung eines Ringsversuchs gerade beim ^{226}Ra auf eine mögliche Überschätzung der Nachweiswahrscheinlichkeit hin.

Tabelle 4.6: Kennwerte der Verteilung des Aktivitätsverhältnisses $a(^{226}\text{Ra})/a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$.

Anzahl	40
Arithmetisches Mittel	0,999
Standardabweichung	0,087
Geometrisches Mittel	0,995
Standardabweichung	1,095
Minimum	0,74
10 %-Quantil	0,91
Median	1,00
90 %-Quantil	1,11
Maximum	1,15

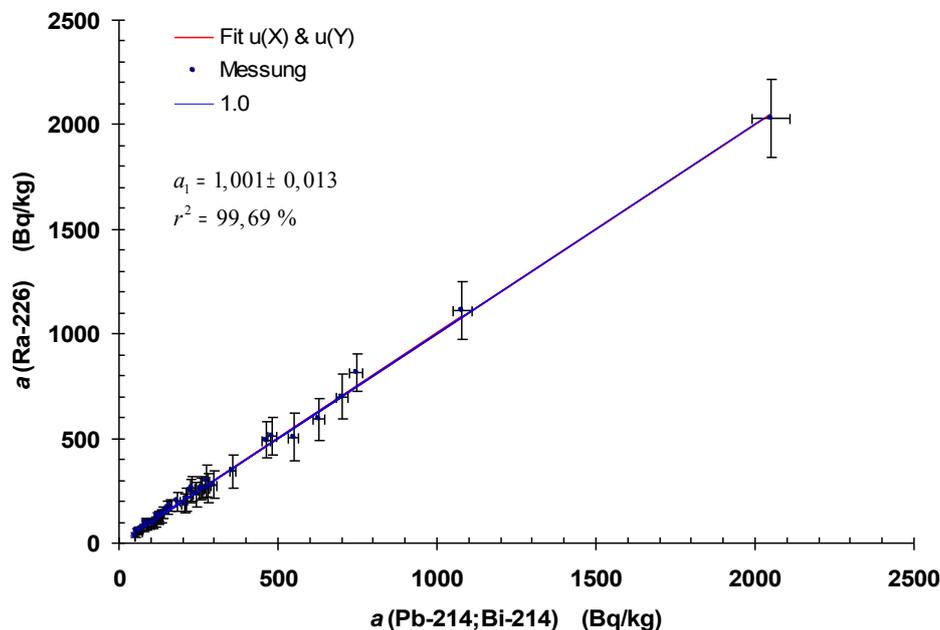


Abbildung 4.20: Für 40 Proben wurde $a(^{226}\text{Ra})$ gegen $a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$ aufgetragen. Der Radonverlust ergab sich aus der Steigung der Ursprungsgeraden, die durch Ausgleichen der Messpunkte entstand.

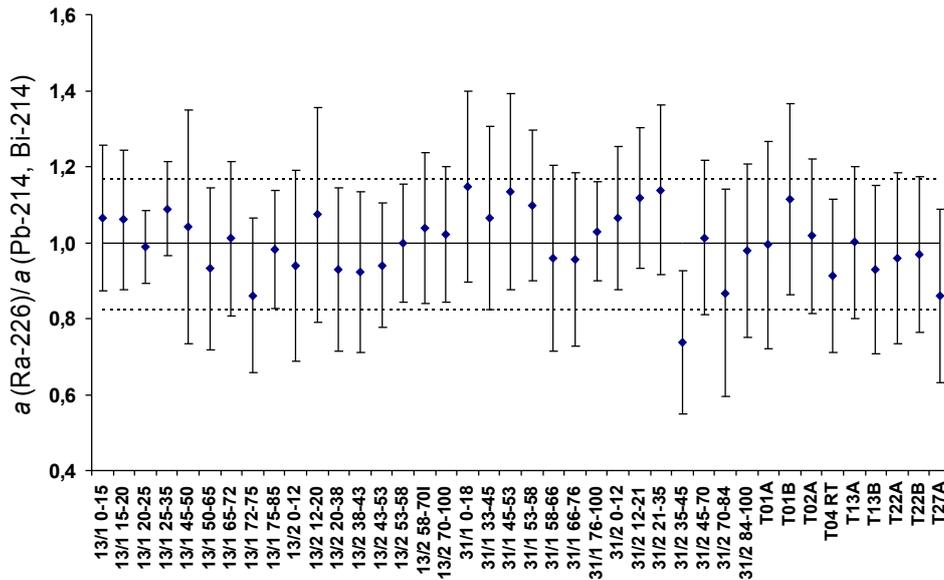


Abbildung 4.21: Die Aktivitätsverhältnisse $a(^{226}\text{Ra})/a(^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi})$ von 40 gleichartig in Ringschalen verschlossenen Proben streuen zufällig um den arithmetischen Mittelwert. Ein-gezeichnet ist das 95 %-Vertrauensband auf der Basis einer Normalverteilung.

4.4.4 Reproduzierbarkeit der Probenpositionen

Da die größeren Ringschalen (557 ml) nach innen konisch zuliefen und der Innendurchmesser merklich größer war als der Durchmesser der Detektorkappe, wurde ein Überwurfring für die Detektorkappe benutzt, um die Ringschalen zu zentrieren. Er bestand aus zwei Teilen, die über eine Verzahnung ineinander gesteckt werden konnten. Der Innendurchmesser des Ringes entsprach genau dem Außendurchmesser der Detektorkappe. Sein Außendurchmesser war so groß, dass er sich bis zur Hälfte des konischen Teils der Ringschale schieben ließ. Die beiden Hälften wurden unterhalb der Ringschale um die Detektorkappe zusammengesetzt und nach oben in die Ringschale geschoben. Diese wurde dann justiert, bis sie beim Heraus- und Her-einfahren des Ringes nicht mehr verkippte. Danach wurde der Ring nach unten herausgezogen und wieder entfernt. Der Überwurfring stand nicht für die Messungen des Muldeprofils T131 zur Verfügung. Hier musste ohne Justierhilfe zentriert werden. Die kleineren Ringschalen (230 ml) passten dagegen genau auf die Detektorkappe, sodass ein manuelles Zentrieren entfiel. Bei den Petrischalen wurde kein Hilfsmittel benutzt, um sie auf der Detektorkappe zu zentrieren. Sie wurden per Augenmaß zentriert, was bei den Detektoren LIESE und JENÖ besonders einfach war, weil die Durchmesser der Petrischalen und der Detektorkappe praktisch übereinstimmten. DEBERTIN [Deb80] weist zumindest bei Punktquellen darauf hin, dass seitliche Verschiebungen nur einen geringen Einfluss auf die Zählstatistik haben.

4.4.5 Herstellen von verdünnten Standardlösungen

In [Deb80] ist der Hinweis zu finden, dass sich die energieabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeiten im Laufe der Zeit ändern können. Daher schien es angemessen, die benutzten Detektoren neu zu kalibrieren. Da die höheren Aktivitäten frischer Standardpräparate von Vorteil sind, um genau und in kürzerer Zeit zu kalibrieren, wurden verdünnte Lösungen von neuen Standardpräparaten angesetzt. Bei den Standardpräparaten handelte es sich um die Multinuklidlösung QCY48 und ein ^{210}Pb -Aktivitätsnormal. Die wichtigsten Auszüge aus den Datenblättern befinden sich im Anhang C (S. 214). Es wurde darauf geachtet, die Präparate mit dem gleichen Solvens zu verdünnen, in dem die Radionuklide im Präparat gelöst waren. Beim QCY48 war dies eine 4 molare Salzsäure, beim Blei-Aktivitätsnormal eine 1,5 molare Salpetersäure, die Blei- und Bismutnitrat in einer Konzentration von 30 mg l^{-1} enthielt. Um Adsorptionseffekte an Gefäßwänden zu verringern, wurde dem QCY48 ein vom Hersteller mitgelieferter Träger hinzugefügt. Beim Blei-Aktivitätsnormal war das Solvens bereits der Träger. In den Anhängen A.3 und A.4 (S. 182-184) befinden sich detaillierte Beschreibungen der Herstellungsprozesse.

4.4.6 Messen von Ringversuchen

Ein wesentlicher Bestandteil der Qualitätssicherung war es, die Fit-Technik in GAMMAW und die Zuverlässigkeit der entworfenen Auswertblätter zu kontrollieren. Das geschah dadurch, dass ältere Ringversuche, deren Ergebnisse bekannt waren, gemessen und ausgewertet wurden. Benutzt wurden die Bodenproben folgender Ringversuche in den angegebenen Messgeometrien:

Ringversuch	Kürzel	Messgeometrie
IAEA-CU-2007-03 ¹	IAEA444	Petrischale (\varnothing 9 cm)
7. Vergleichsanalyse „Boden“, BfS ²	PTB VII 2006	Petrischale (\varnothing 9 cm), Ringschale (557 ml).

1: IAEA, World-wide open proficiency test

2: Bundesamt für Strahlenschutz, Leitstelle für Fragen der Radioaktivitätsüberwachung bei erhöhter natürlicher Radioaktivität

Da alle Ringschalen des Auenbodenprojekts auf dem Detektor LIESE gemessen worden waren, erfolgte die Kontrolle mit dem Ringversuch PTB VII 2006 in einer Ringschale. Mit dem Ringversuch IAEA444 wurden auf LIESE künstliche Radionuklide erfasst. Die ^{210}Pb -Messungen mit den Petrischalen fanden vorwiegend auf dem Detektor BENNO statt. Daher wurde auf ihm der Ringversuch PTB VII 2006 in einer Petrischale gemessen, ebenso auf dem Detektor JENÖ.

Messergebnisse IAEA444: Mit der Folienmethode und einem QCY48-Flächenstandard wurden die Nuklide ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{137}Cs und ^{241}Am ausgewertet. Auf ^{109}Cd wurde verzichtet, weil seine Linie bei 88,03 keV durch Röntgenlinien gestört wird. Summationskorrekturen wurden [Deb90] entnommen. Die Tabelle (B.5) im Anhang auf Seite 189 zeigt die benutzten Linien und Tabelle (4.7) die Ergebnisse der Messungen im Vergleich mit den Referenzwerten. Die Aktivitäten der IAEA-Probe wurden auf den Messbeginn korrigiert, ebenso die zugehörigen Unsicherheiten. Die Gleichungen (4.49) und (4.50) geben die verwendeten Formeln wieder. Eine Messzeitkorrektur wurde nicht angebracht. Die mittlere relative Abweichung der gemessenen Werte von den korrigierten IAEA-Werten beträgt $(3,7 \pm 2,9) \%$. Auffällig

ist die größere Abweichung beim ^{60}Co . Im Rahmen der Unsicherheiten stimmen die Werte aber überein, so dass die eigenen als verifiziert angesehen werden. In Abbildung (4.22) werden die Messdaten graphisch miteinander verglichen.

$$a = a_0 \cdot e^{-\frac{\ln(2)}{T_{1/2}}t} \quad (4.49)$$

$$u(a) = a \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_0) + \left(\frac{t \cdot \ln(2)}{T_{1/2}}\right)^2 u_{\text{rel}}^2(T_{1/2})} \quad (4.50)$$

- a = momentane spezifische Aktivität
 a_0 = spezifische Aktivität beim Referenzdatum
 t = Zerfallszeit
 $T_{1/2}$ = Halbwertszeit

Tabelle 4.7: Validierung der Auswertverfahren an der Probe IAEA444 für den Detektor LIESE.

	ZSR		IAEA		Δ_{rel}^2 (%)
	Start	15.04.2008	Ref.Dat. ¹	15.10.2007	
	a	u(a)	a	u(a)	
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	
^{60}Co	81,3	8,6	77,3	1,9	5,1
^{54}Mn	42,4	2,5	40,6	0,9	4,4
^{65}Zn	18,8	1,5	17,4	1,0	8,2
^{134}Cs	51,0	2,9	50,2	1,5	1,6
^{137}Cs	68,0	1,8	67,7	1,4	0,4
^{241}Am	54,3	2,0	55,6	1,6	2,3

- 1: Referenzdatum
 2: Relative Abweichung

Messergebnisse PTB VII 2006: Um sicherzustellen, dass die Auswertverfahren auch bei den natürlichen Radionukliden, insbesondere in der Ringschalengeometrie, zuverlässige Ergebnisse liefern, wurde der Ringversuch PTB VII 2006 mehrfach ausgewertet. Zuerst geschah dies anhand einer eigenen Messung mit der Kalibrierung aus dieser Arbeit. Die Messung fand 2,9 Jahre nach dem Referenzdatum statt. Sie ergab eine mittlere relative Abweichung $\bar{\Delta}_{\text{rel}}$ von $(5,7 \pm 3,4) \%$ bezogen auf die Referenzwerte der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig. Die Referenzwerte wurden auf das Messdatum zeitkorrigiert. Die erforderlichen Daten konnten mit dem Programm NUCLIDES 2000 [Nuc00] berechnet werden. Bei gegebener Anfangsaktivität eines Mutternuklids bestimmte dieses die Aktivitäten aller Folgeprodukte als Funktion der Zeit. Dabei wurde von einem radioaktiven Gleichgewicht zwischen ^{235}U und ^{231}Pa sowie zwischen ^{232}Th und ^{228}Ra ausgegangen. Allerdings war es mit dem Programm nicht möglich, die Unsicherheiten der korrigierten Werte zu ermitteln. Daher wurden die Unsicherheiten der unkorrigierten Werte verwendet. Die Ausnahme bildete das ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,3$ a). Zur Kontrolle der Berechnung mit NUCLIDES 2000 wurde seine spezifische Aktivität in Anlehnung an Gleichung (2.8) bestimmt:

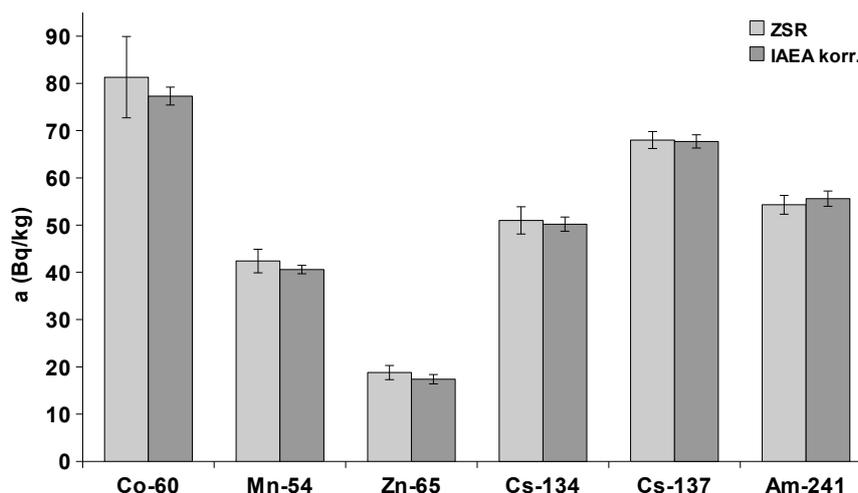


Abbildung 4.22: Vergleich zwischen Mess- und Referenzwerten der Probe IAEA444 für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte wurden zeitkorrigiert.

$$a_{\text{Pb}}(t_0) = a_{\text{Pb}}(0) e^{-\lambda_{\text{Pb}} t_0} + a_{\text{Ra}}(0) \left(1 - e^{-(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Ra}}) t_0}\right). \quad (4.51)$$

- t_0 = Zerfallszeit zwischen Referenz- und Messdatum,
- $a_{\text{Pb}}(0)$ = spezifische Aktivität von ^{210}Pb zum Referenzdatum,
- $a_{\text{Ra}}(0)$ = spezifische Aktivität von ^{226}Ra zum Referenzdatum,
- λ = Zerfallskonstanten

Daraus ergab sich ein korrigierter Referenzwert von (884 ± 24) Bq/kg. Diesem lag die Annahme zugrunde, dass die Radonverluste der Ringschale in der Zeit zwischen Verschluss der Probe bis zum Messdatum vernachlässigbar waren. Die größten relativen Abweichungen zwischen Mess- und Referenzwert traten beim ^{226}Ra (7,8 %), ^{210}Pb (10,1 %) und ^{227}Ac (11,1 %) auf. Auffällig waren außerdem die gleichgerichteten Abweichungen beim ^{238}U , ^{226}Ra und ^{210}Pb . Diese veranlassten dazu, dasselbe Spektrum mit einer älteren Kalibrierung aus [Wan04] auszuwerten. Hier betrug die mittlere relative Abweichung $(4,0 \pm 2,7)$ %. Nur beim ^{227}Ac trat eine vergleichbar große Abweichung von 10,0 % auf. Die Tabellen (4.8) und (4.9) auf der Seite 99 zeigen die Mess- und Referenzwerte in der Übersicht. In den Abbildungen (4.23)-(4.24) (S. 100) sind die Mess- und Referenzwerte graphisch dargestellt. Wenngleich die Werte der zweiten Auswertung mit den Referenzwerten in höherem Maß konform gingen, wurde an der Dichtekalibrierung dieser Arbeit festgehalten, weil sie im Rahmen der Unsicherheiten noch vertretbar und die ältere Kalibrierung bereits mehr als vier Jahre alt war. Darüberhinaus stellte auch das Alter der Ringversuche eine zusätzliche Quelle für Unsicherheiten dar. Dem ^{210}Pb wurde durch die Messung der Proben in Petrischalen noch einmal besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Damit bot sich eine weitere Kontrollmöglichkeit für die entsprechenden Werte der Ringschalenmessungen. Der Ringvergleich wurde daher auch auf den für die Petrischalen benutzten Detektoren BENNO und JENÖ gemessen. Dies führte zu den folgenden Werten, die deutlich näher beim Referenzwert lagen:

$$\begin{aligned} \text{BENNO:} & \quad (829 \pm 27) \text{ Bq/kg} \\ \text{JENÖ:} & \quad (863 \pm 72) \text{ Bq/kg} \end{aligned}$$

Gerade bei den Petrischalen war davon auszugehen, dass der Referenzwert tiefer liegt, da eine nicht vernachlässigbare Menge an Radon verloren gegangen sein konnte. Um sicherzustellen, dass die Ursache für die Abweichungen bei den Ringschalen nicht in der Fit-Technik lag, wurde zusätzlich ein älteres Spektrum desselben Ringversuchs mit der zugehörigen Kalibrierung aus [Wan04] auszuwerten. Das Spektrum war 0,28 a nach dem Referenzdatum aufgenommen worden. Die mittleren relativen Abweichungen dieser Auswertung betragen $(3,3 \pm 2,6) \%$. Die Abweichungen zwischen den Werten von ^{226}Ra und ^{210}Pb fielen hinreichend klein aus, um die Fit-Technik bestätigt zu sehen. Die Daten sind in Tabelle (4.10) zusammengefasst und in der Abbildung (4.25) (S. 101) visualisiert.

Tabelle 4.8: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 Jahre nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus dieser Arbeit für den Detektor LIESE.

	ZSR		PTB zeitkorrigiert		Δ_{rel} (%)
	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	
U-238	611,8	57,3	628,0	19,0	2,6
Ra-226	1133,2	111,1	1228,5	40,0	7,8
Pb-210	795,0	87,3	884,4	24,0	10,1
U-235	27,9	2,7	29,6	1,4	5,8
Ac-227	50,0	4,1	45,0	1,4	11,1
Ra-228	85,2	6,3	87,5	2,7	2,7
Th-228	81,5	3,9	86,5	2,6	5,8
Cs-137	27,3	1,6	28,0	0,9	2,5
K-40	816,4	43,0	795,0	24,0	2,7

Tabelle 4.9: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 Jahre nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE.

	ZSR		PTB zeitkorrigiert		Δ_{rel} (%)
	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	
U-238	654,6	70,2	628,0	19,0	4,2
Ra-226	1200,6	117,5	1228,5	40,0	2,3
Pb-210	874,0	96,0	884,4	0,0	1,2
U-235	28,6	2,9	29,6	1,4	3,4
Ac-227	49,5	2,6	45,0	1,4	10,0
Ra-228	83,1	6,1	87,5	2,7	5,0
Th-228	83,2	4,0	86,5	2,6	3,8
Cs-137	28,3	1,5	28,0	0,9	1,1
K-40	754,6	39,8	795,0	24,0	5,1

Tabelle 4.10: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 anhand eines Spektrums 0,28 Jahre nach dem Referenzdatum mit alter Kaibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind nicht zeitkorrigiert.

	ZSR		PTB		Δ_{rel} (%)
	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	
U-238	628,5	44,5	628,0	19,0	0,1
Ra-226	1219,2	114,1	1230,0	40,0	0,9
Pb-210	863,4	91,6	853,0	26,0	1,2
U-235	28,6	2,8	29,6	1,4	3,4
Ac-227	49,9	2,5	46,5	1,4	7,3
Ra-228	81,8	5,8	87,5	2,7	6,5
Th-228	83,5	3,8	84,8	2,6	1,5
Cs-137	28,3	1,5	29,7	0,9	4,7
K-40	759,4	43,2	795,0	24,0	4,5

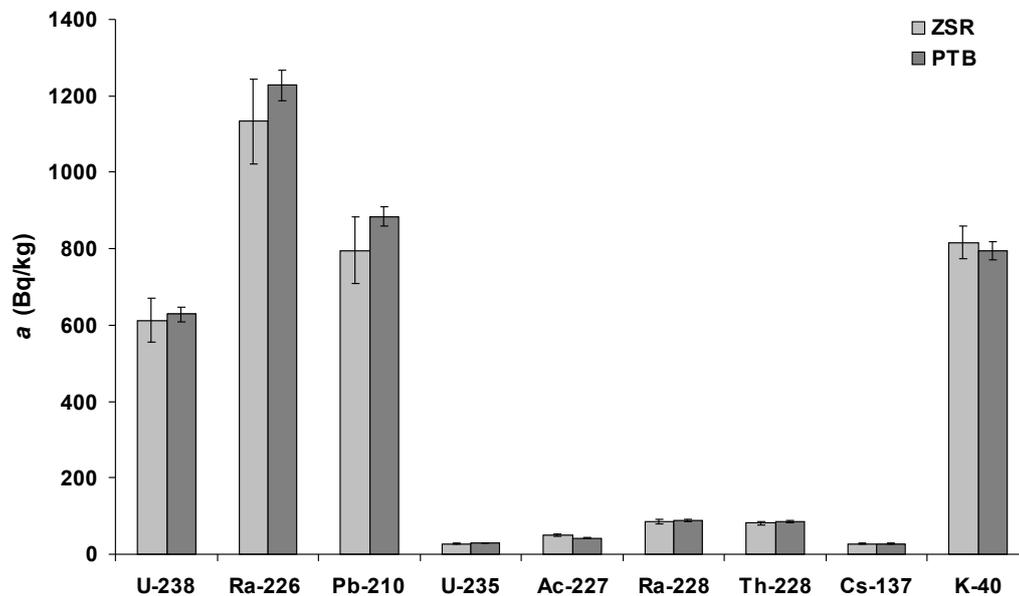


Abbildung 4.23: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 a nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus dieser Arbeit für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind zeitkorrigiert.

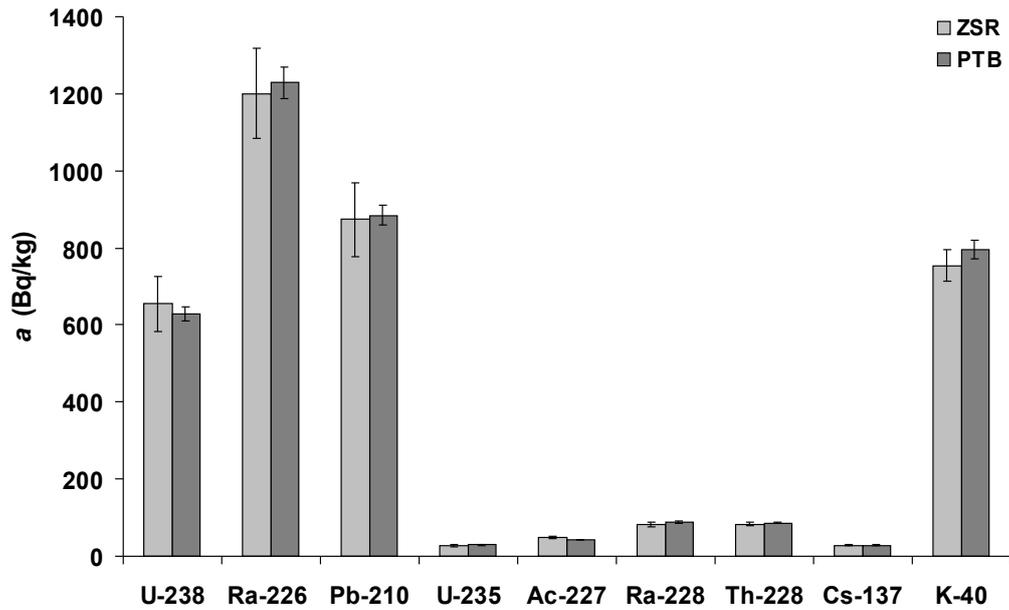


Abbildung 4.24: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 2,9 a nach dem Referenzdatum mit der Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind zeitkorrigiert.

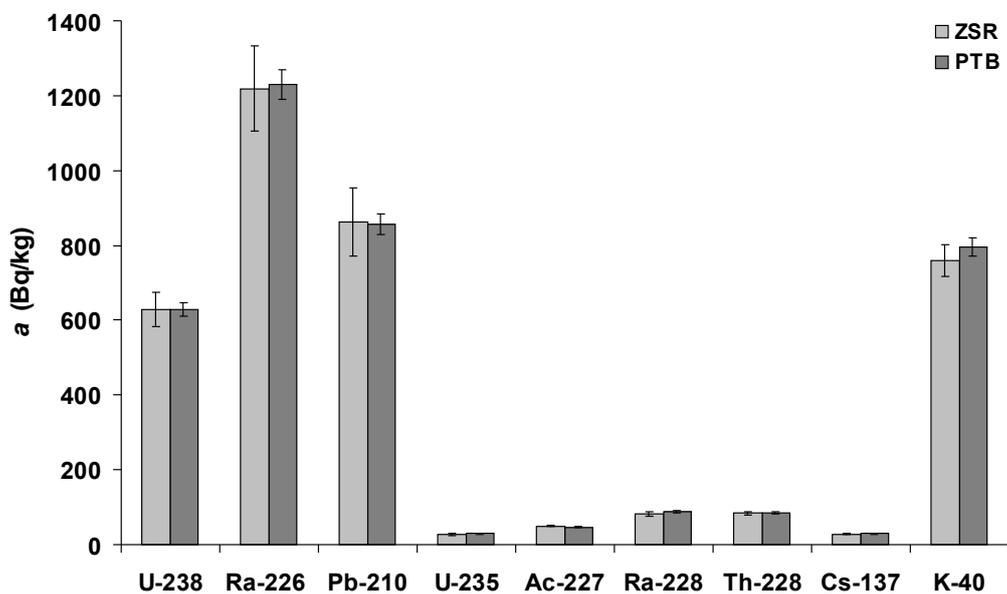


Abbildung 4.25: Auswertung des Ringversuchs PTB VII 2006 anhand eines Spektrums 0,28 a nach dem Referenzdatum mit alter Kalibrierung aus [Wan04] für den Detektor LIESE. Die Referenzwerte sind nicht zeitkorrigiert.

Vergleich der ^{210}Pb -Messungen: Um die Messungen des ^{210}Pb der Proben in Ringschalen (rs, 557 ml) zu kontrollieren, wurden die gleichen Proben auch in Petrischalen (ps) γ -spektrometrisch untersucht. Für jede Probe i ergab sich ein Messwertepaar $(a_{\text{rs},i}, a_{\text{ps},i})$ mit $i = 1, \dots, n$, $n \in \mathbb{N}$, das nach der Bayesschen Theorie der Messunsicherheit auf Verträglichkeit untersucht wurde. Die benutzte Verträglichkeitsbedingung lautet [Wei99]:

$$\kappa \equiv \frac{|a_{\text{rs},i} - a_{\text{ps},i}|}{\sqrt{u^2(a_{\text{rs},i}) + u^2(a_{\text{ps},i})}} \leq \sqrt{2}. \quad (4.52)$$

Für fast alle Proben galt $0,03 \leq \kappa \leq 3,60$. Nur bei der Probe 13/1 0-15 betrug $\kappa = 6,30$. Hierbei handelte es sich offenbar um einen Ausreißer, was in der Abbildung (4.26) deutlich wird. Dort ist $a_{\text{rs},i}$ gegen $a_{\text{ps},i}$ aufgetragen und mit einer Ursprungsgeraden ausgeglichen worden. Die Steigung der Ursprungsgeraden betrug $(1,18 \pm 0,04)$ mit einem Determinationskoeffizienten von 96,58 %. In 21 Fällen erfüllten die Messwertepaare die Bedingung $\kappa \leq \sqrt{2}$ und waren daher verträglich. Die restlichen 22 Paare wiesen erneut auf eine systematische Abweichung hin, die durch die Ausgleichung bereits quantifiziert worden war. Obwohl etwa die Hälfte der Messwertepaare im Rahmen ihrer Unsicherheiten nicht übereinstimmten, wurde in der weiteren Auswertung kein Gebrauch von den Werten der Petrischalenmessungen gemacht, weil die Gefahr bestanden hätte, die durch die dichteabhängige Kalibrierung erzeugten Korrelationen zwischen den Liniennachweiswahrscheinlichkeiten zu stören und damit verzerrte Aktivitätsverhältnisse zu erhalten. Die Abbildungen (4.28)-(4.27) zeigen die graphischen Vergleiche der Messungen. Neben den bereits erwähnten Abweichungen ist zu erkennen, dass die Kurvenformen weitestgehend übereinstimmen.

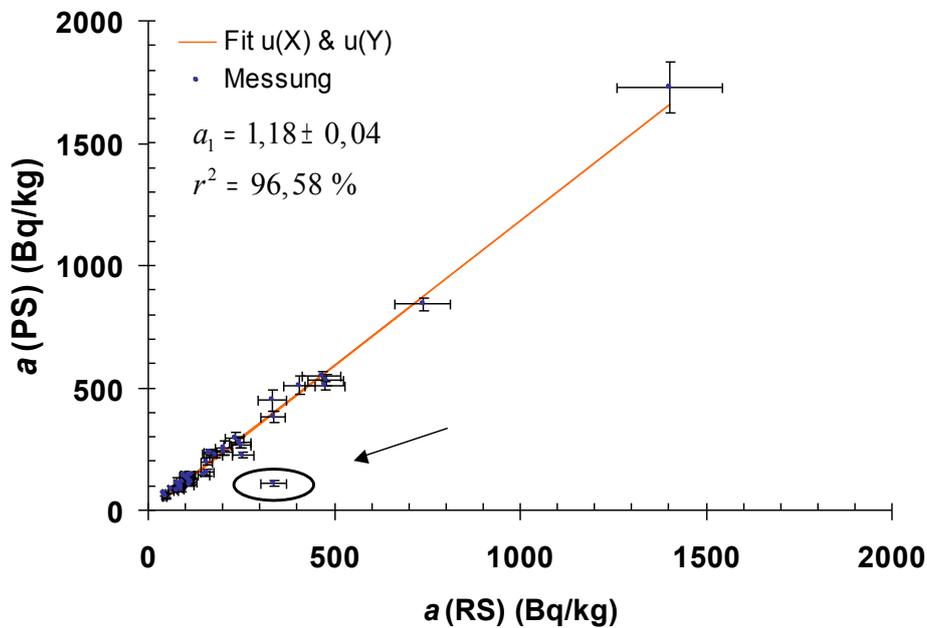


Abbildung 4.26: Die Messungen an Ring- und Petrischalen sind hoch korreliert und weisen auf eine systematische Abweichung hin. Der Ausreißer ist markiert.

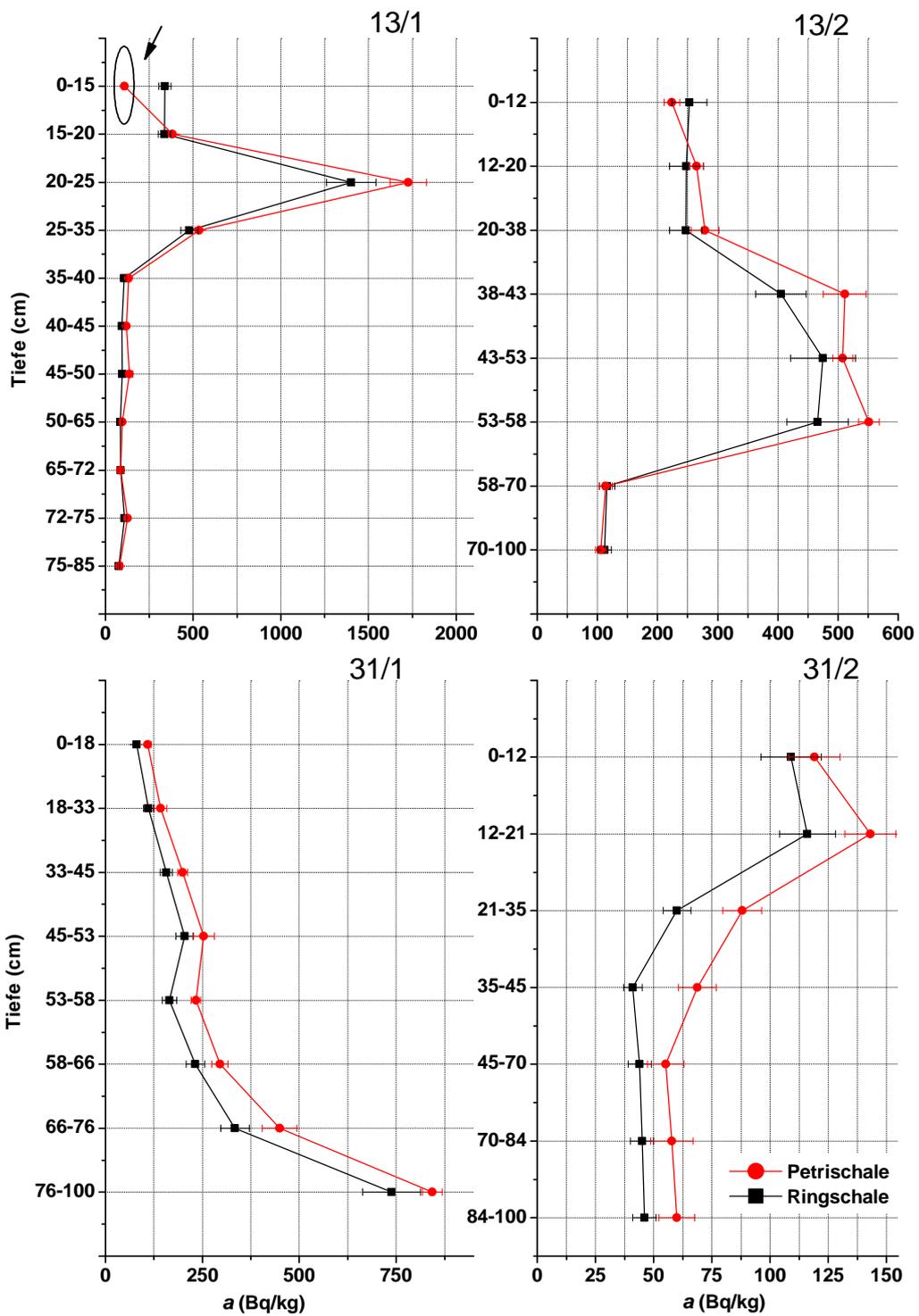


Abbildung 4.27: Vergleich der Messungen des ^{210}Pb in Ring- und Petrischalen. Hier wurden alle Profilproben des Auenbodenprojekts aufgetragen. Oben links ist der Ausreißer makriert.

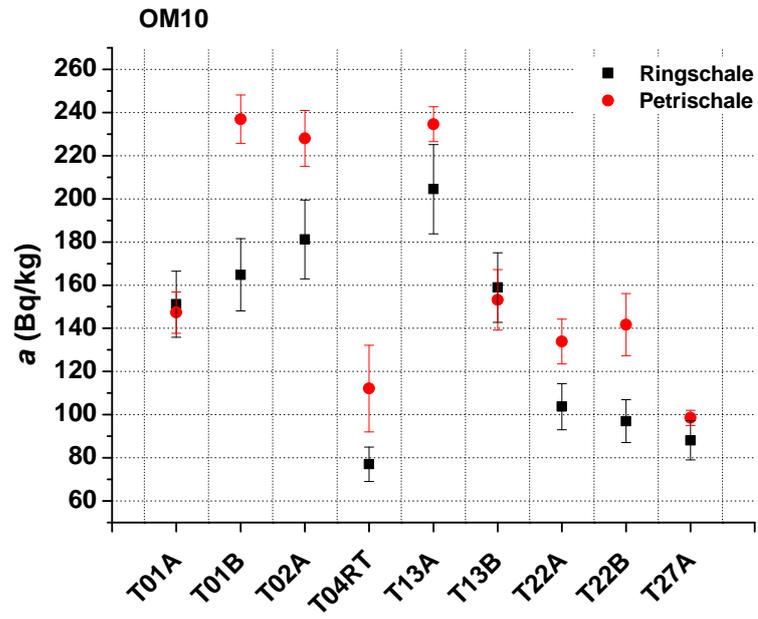


Abbildung 4.28: Vergleich der Messungen des ^{210}Pb in Ring- und Petrischalen. Hier wurden alle Oberbodenmischproben des Auenbodenprojekts aufgetragen.

Kapitel 5

Natürliche Radionuklide in als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde

Hochwasserereignisse der vergangenen sechs Jahrzehnte haben dazu geführt, dass die Auengebiete der Zwickauer und Vereinigten Mulde mit natürlichen Radionukliden aus dem ehemaligen Uranbergbau kontaminiert worden sind. Mitte der 1990er Jahre wurde das Sondermessprogramm „Sedimente und Auenböden“ des Projekts „Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster)“ durchgeführt. Das Ziel war es festzustellen, welchen Einfluss frühere radioaktive Emissionen des Uranerzbergbaus und der -aufbereitung sowie des Altbergbaus auf die Sedimente und Auenböden möglicherweise hatten. Die Untersuchungen ergaben, dass die Sedimente und Auenböden der Zwickauer und Vereinigten Mulde zum Teil erheblich mit Nukliden der Uran-Radium- und Actinium-Reihe belastete waren. Dabei dienten die geogenen Hintergrundwerte und die Richtwerte der Strahlenschutzkommission als Bezugswerte [GRS96] [GRS98]. Nach dem Hochwasser im August 2002 fanden weitere Untersuchungen an Sedimenten des Muldesystems und an Flächen statt, von denen vermutet wurde, dass sie bergbaulich beeinflusst waren. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Zwickauer Mulde immer noch stark von dem Abbau und der Verarbeitung von Uranerz beeinflusst war, wenngleich die Aktivitätskonzentrationen von ^{238}U und ^{226}Ra signifikant niedriger ausfielen als ein Jahrzehnt vorher [Mic05]. Bisher hat es jedoch keine weitreichenden Untersuchungen gegeben, die das Ziel verfolgen, repräsentative Werte für die landwirtschaftlich genutzten Überschwemmungsgebiete zu gewinnen. Dies ändert sich mit dem bereits in der Einleitung beschriebenen Projekt „Radionuklide in der Umwelt, ihr Transport in Nahrungsketten zum und im Menschen“ des Kompetenzverbunds Strahlenforschung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde. Eine Übersichtskarte vom Einzugsgebiet der Zwickauer und Vereinigten Mulde ist in Abbildung (5.1) zu sehen. Dort sind die Punkte eingezeichnet, an denen Proben genommen worden sind.

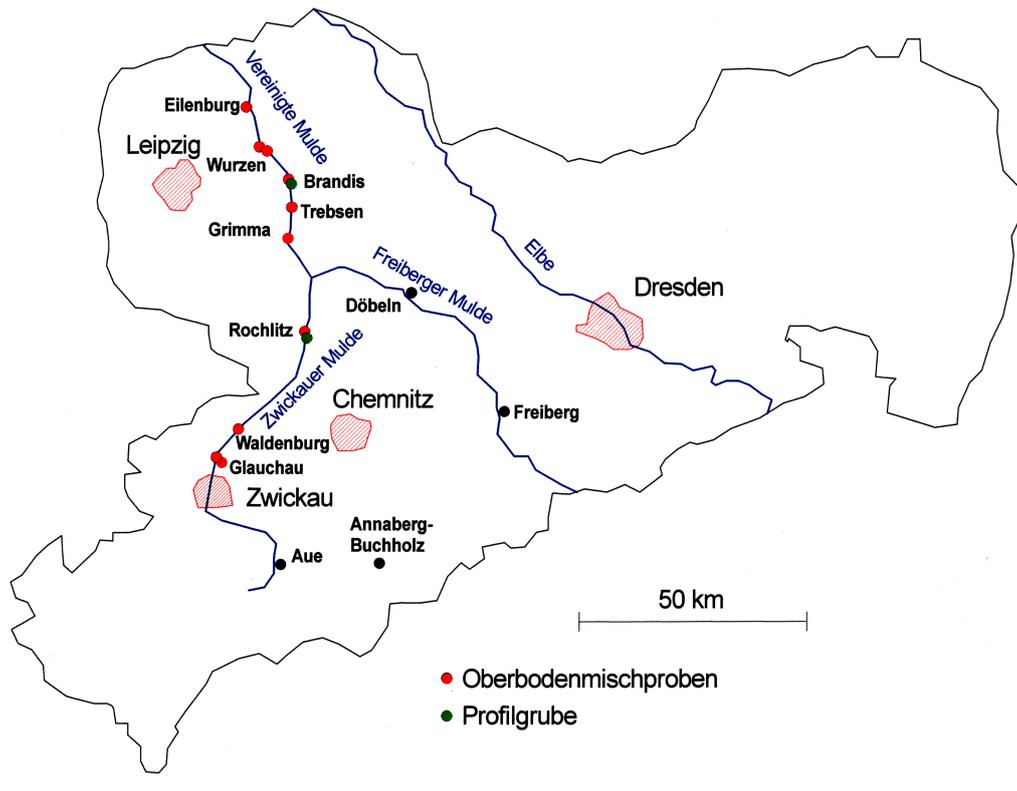


Abbildung 5.1: Übersichtskarte von Sachsen mit den Probenahmepunkten für Oberbodenmischproben und Profile.

5.1 Bergbau im Erzgebirge

Im Erzgebirge Sachsens existierte der Bergbau über Jahrhunderte hinweg. Der Silberabbau kann bis ins Jahr 1168 zurückverfolgt werden. Etwa 300 Jahre später kam es zu einem weiteren Höhepunkt im Silberabbau, der eine schnelle Entwicklung der Region zur Folge hatte. Nachdem die Silberminen erschöpft waren, kam es in der Region Schneeberg zum Abbau von Buntmetallen. Im Jahr 1789 gelang es dem Apotheker KLAPROTH erstmals Uran aus der Pechblende zu extrahieren, die als Abfallprodukt beim Silberbergbau aufgetreten war. Im 19. Jahrhundert wurde Uran benutzt, um Gläser zu färben oder Farben für Porzellan und Gemälde herzustellen. 1898 entdeckten MARIE und PIERRE CURIE ein weiteres Element in der Pechblende: das Radium. Anfang des 20. Jahrhunderts gingen die bergbaulichen Aktivitäten immer weiter zurück, bis die Minen während des 2. Weltkriegs geschlossen wurden. Nach dem Krieg suchte die Sowjet Union unter anderem in Sachsen nach Uran und wurde fündig. Die gesamte Bergbauregion stand hierauf unter der Aufsicht des sowjetische Geheimdienstes. 1947 wurde die Sowjetische Aktiengesellschaft (SAG) WISMUT gegründet, die gezielt Uran förderte. In der Zeit von 1946 bis 1990 wurden etwa 220 000 t Uran produziert. Dadurch stand die Deutsche Demokratische Republik (DDR) bis 1990 weltweit an dritter Stelle der Uranförderung. 1954 entstand Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft (SDAG) WISMUT zu gleichen Anteilen zwischen der Sowjet Union und der DDR. Die Urangewinnung endete im Jahr 1990. Ein Jahr später wurde der sowjetische Anteil der SDAG WISMUT an die Bun-

desrepublik Deutschland (BRD) übertragen. Anschließend erfolgte die Umwandlung in die WISMUT GmbH, die bis 2010 die Sanierung der ehemaligen WISMUT-Standorte durchführen soll. Die bergbaulichen Aktivitäten nach dem zweiten Weltkrieg können in drei Abschnitte gegliedert werden:

1. 1946-1954: Unreglementierter Abbau mit dem Ziel schnellstmöglicher Urangewinnung für militärische Zwecke ohne Rücksicht auf die Strahlenexposition der Beschäftigten und Schädigung der Umwelt,
2. 1955-1970: Übergangszeit mit verbesserten Arbeitsbedingungen und höherem Strahlenschutz,
3. 1971-1989: „Zeit der Konsolidierung“ mit einer Konzentration auf wenige Standorte, effektiven Abbaumaßnahmen und weiter verbessertem Strahlenschutz.

Der Uranbergbau hat in Verbindung mit dem jahrhundertlangen Abbau von anderen Erzen mit überdurchschnittlicher Radioaktivität sehr große Mengen von Bergbauabraum und Aufbereitungsrückständen in den Lebensraum des Menschen befördert. So wurde im Rahmen der Sanierungsmaßnahmen durch die BRD zum Beispiel mit Millionen Tonnen an kontaminiertem Erdaushub gerechnet. Mit der Stilllegung der Betriebe war daher den Emissionen an kontaminiertem Material noch kein Ende gesetzt [BMU05] [Sie96].

5.2 Stand der Forschung

Da sich diese Arbeit mit den Auenböden der Zwickauer und Vereinigten Mulde befasst, sind die Ergebnisse folgender früherer Projekte relevant:

1. „*Radionuklidbelastung von Sedimenten und Auenböden - Datenerfassung, Erstausswertung, Ergebnisdarstellung*“ [GRS96],
2. „*Erste Abschätzungen der von bergbaulich beeinflussten Auen möglichen Strahlenexpositionen*“ [Jur97],
3. „*Die Schwermetallsituation im Muldesystem*“ [Beu99].

Zwischen 1994 und 1996 wurde das Sondermessprogramm „Sedimente und Auenböden“ des Projekts „Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster)“ durchgeführt [GRS98]. Dem Abschlussbericht zu diesem Projekt liegt der Ergebnisbericht „Radionuklidbelastung von Sedimenten und Auenböden - Datenerfassung, Erstausswertung, Ergebnisdarstellung“ [GRS96] zugrunde. Das Ziel war es festzustellen, welchen Einfluss frühere radioaktive Emissionen des Uranerzbergbaus und der -aufbereitung sowie des Altbergbaus auf die Sedimente und Auenböden möglicherweise hatten. Untersucht wurde das Elbe-Einzugsgebiet in Sachsen und Thüringen mit einer möglichen bergbaulichen Belastung und die untere Elbe. Das gesamte Untersuchungsgebiet wurde nach Lage und Art der Bergbauggebiete und deren Vorflut in sieben Teilgebiete gegliedert, von denen hier nur das folgende von Interesse ist:

- Teilgebiet 3: Zwickauer Mulde und Mulde, Westerzgebirge Alt- und Uranerzbergbaugebiete Aue, Johannegeorgstadt und Gottesberg, Uranerzaufbereitung Crossen.

Es wurden jeweils Ortsdosisleistungsmessungen (ODL) durchgeführt, sowie Boden-, Sediment- und Wasserproben genommen. Die Proben wurden γ -spektrometrisch untersucht und nuklid-

spezifische Aktivitäten bestimmt. Die Beprobung wurde stichpunktartig durchgeführt. Die Entnahme der Bodenproben erfolgte mittels Aufgrabung (Spaten) bzw. mittels Bohrstock. In der Regel wurden 2 Bodenproben an der betreffenden Stelle entnommen (0 - 30 (30) cm und 20 (30) - 50 (70) cm). Die Mächtigkeit der Proben richtete sich nach dem konkreten Aufbau des Bodenprofils an der betreffenden Stelle. Von den Boden- und Sedimentproben wurden die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide ^{40}K , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{228}Ra , ^{235}U , ^{227}Ac und ^{137}Cs bestimmt. Die Untersuchungen ergaben, dass die Sedimente und Auenböden der Zwickauer und Vereinigten Mulde zum Teil erheblich mit Nukliden der Uran-Radium- und Actinium-Reihe belastet waren. Dabei dienten die geogenen Hintergrundwerte und die Richtwerte der Strahlenschutzkommission als Bezugswerte. Insbesondere in den Sedimenten und den zugehörigen Auen der Zwickauer und Vereinigte Mulde unterhalb des Zuflusses der Kleinen Pyra, der Weißen Elster unterhalb des Zuflusses der Göltzsch und der Elbe unterhalb des Zuflusses der Mulde wurden Radionuklidkonzentrationen von ^{238}U , ^{226}Ra und ^{210}Pb gemessen, die wiederholt 1000 Bq/kg und oftmals 200 Bq/kg überschritten.

Das Projekt „Erste Abschätzungen der von bergbaulich beeinflussten Auen möglichen Strahlenexpositionen“ [Jur97] knüpfte im Jahr 1997 an die Ergebnisse aus [GRS96] an und zielte darauf ab, die äußere Strahlenexposition beim Aufenthalt auf Auen und die innere Strahlenexposition durch deren landwirtschaftliche Nutzung als Dauergrünland oder Weide abzuschätzen. Dazu wurden in Ergänzung zu [GRS96] weitere Auenböden beprobt. Es wurden vier Auen untersucht, wovon nur die Aue bei Göhren an der Zwickauer Mulde für diese Arbeit von Bedeutung ist. Im Durchschnitt kam es auf jeder Aue zu drei Probeentnahmen an verschiedenen Stellen. Diese waren als Profil senkrecht zum Flusslauf angeordnet. An jeder Stelle wurde fünf Mal mit einem Stechzylinder aus den Tiefenbereichen 0 - 10 cm und 10 - 30 cm Boden entnommen. Für die Bodenproben wurden die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{210}Pb bestimmt. Das Verhältnis $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ diene als Maß für die bergbauliche Beeinflussung. Bei den drei Profilen der Aue bei Göhren lagen die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{226}Ra und ^{210}Pb in der oberen Bodenschicht (0-10 cm) zwischen 200 und 660 Bq/kg und in der unteren Bodenschicht (10-30 bzw. 30-40 cm) zwischen 70 und 1020 Bq/kg. In der oberen Schicht (0-10 cm) wurde ein Überschuss an ^{238}U gegenüber ^{226}Ra festgestellt. Bei den Profilen in 4 und 20 m Entfernung vom Ufer ergab sich in der Bodenschicht 10-30 cm ein Überschuss an ^{226}Ra gegenüber ^{238}U .

Das Projekt „Die Schwermetallsituation im Muldesystem“ hatte die Aufgabe, die damalige Belastungssituation des Muldesystems durch anorganische Schadstoffe zu ermitteln und geochemisch zu interpretieren. Daraufhin sollte das Gefährdungspotenzial abgeschätzt und Vorschläge für Sanierungsmaßnahmen entwickelt werden. Es galt, vor allem die Schwermetallsituation zu erfassen. Der Untersuchungszeitraum begann im Oktober 1991 und endete im Mai 1993. Das Untersuchungsgebiet umfasste die Einzugsgebiete der Freiburger, Zwickauer und Vereinigten Mulde. An 185 Punkten wurden in 5 Kampagnen halbjährlich Proben genommen. Die beprobten Medien waren Sedimente, Wasser, Schwebstoff und Stollenwässer. Ferner existierten 5 Sedimentkerne (vier aus der Zwickauer Mulde, einer aus der Freiburger Mulde) und ein Auenbodenkern. Beim Auenbodenkern wurden die Nuklide ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb und ^{137}Cs γ -spektrometrisch gemessen. Innerhalb der oberen 26 cm traten maximale Aktivitäten zwischen 400 und 500 Bq/kg für ^{238}U , ^{226}Ra und ^{210}Pb auf. In den Bereichen darunter lagen die Werte bei 170 Bq/kg. Höhere Aktivitäten des ^{137}Cs waren nur in den beiden oberen Profilschichten und der vierten Schicht zu finden. Das Maximum befand sich in der ersten Schicht bei etwa 120 Bq/kg.

5.3 Probenübersicht und Probennahme

Die für das Auenbodenprojekt in Frage kommenden Flächen waren im Wesentlichen aufgrund von Informationen zur Nutzung, zur radioökologischen Vorbelastung und zu Überschwemmungsereignissen aus der Gesamtheit aller Auenflächen ausgewählt worden. Sie wurden als *Testflächen* bezeichnet und von der Quelle der Zwickauer Mulde flussabwärts durchnummeriert. Die Bodenproben der landwirtschaftlich genutzten Grünflächen wurden gemeinsam mit anderen in der Zeit von April bis Oktober 2008 entlang der Zwickauer und Vereinigten Mulde gesammelt. Dabei handelt es sich um 18 Oberbodenmischproben von 10 Testflächen und 34 Horizontproben aus 4 Tiefenprofilen. Von den Oberbodenmischproben sind 9 im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet worden, die restlichen in der Arbeit von LÜLLAU [Lue09]. Je zwei Tiefenprofile wurden auf einer Testfläche aufgegraben. Dabei lag die eine Testfläche an der Zwickauer Mulde, die andere an der Vereinigten Mulde. Damit sollten mögliche Unterschiede in den Radionuklidkonzentrationen der Auen dieser beiden Flussabschnitte erfasst werden. Die Dokumentation der Probennahmen umfasst neben einer genauen Lokalisation der Probennahmestellen auch Informationen zu den bodenkundlichen Gegebenheiten. Insbesondere bei den Profilen wurden bodenkundliche Ansprachen gehalten. Die Daten zu allen untersuchten Proben sind im Anhang auf den Seiten 194 - 197 angegeben. Die Koordinaten einer Probennahmestelle wurden mit einem GPS-Gerät im Gauß-Krüger-Koordinatensystem aufgenommen.

Oberbodenmischproben: Für die Probennahme waren die Messanleitungen des BMU maßgeblich [BMU06]. An der Zwickauer Mulde wurden zwischen Zwickau und Rochlitz 4 und an der Vereinigten Mulde zwischen Großbothen und Eilenburg 6 Testflächen beprobt. Auf fast jeder Testfläche wurden zwei rechteckige Probennahmeflächen abgesteckt, deren Flächeninhalte zwischen 0,3 und 0,6 ha lagen und die jeweils in 4 äquidistante Reihen gegliedert waren. Entlang der Reihen einer Probennahmefläche wurde ein 5-cm-Bohrstock in gleichen Abständen etwa 40 Mal bis zu einer Tiefe von 10 cm eingeschlagen. Der ausgestochene Boden wurde in einem Eimer vereinigt und in eine Tüte verpackt. Meist lag eine der Probennahmeflächen ufernah, die andere uferfern. Dadurch sollte der erwarteten Inhomogenität des Bodens Rechnung getragen werden.

Horizontproben: In der Nähe von Fischheim (Zwickauer Mulde) und bei Trebsen (Vereinigte Mulde) wurden auf den Testflächen 13 und 31 je zwei Profilgruben mit Spaten aufgegraben. Eine lag möglichst dicht am Ufer, die andere befand sich etwa 15-25 m senkrecht zum Flusslauf von der ersten entfernt. Die Stellen, an denen gegraben wurde, richteten sich nach den gemessenen Ortsdosisleistungen. Jeweils eine der beiden Gruben lag an einer Stelle mit hoher ODL. Die Abmessungen der Profilgruben betragen etwa $1 \times 1 \times 1 \text{ m}^3$. Von jedem natürlichen Horizont wurden zwei Bodenproben ausgestochen und ihrer entsprechenden Tiefe zugeordnet. Eine der beiden Proben war für diese Arbeit bestimmt, die andere für den Auftraggeber des Auenbodenprojekts. Das Ausstechen der Proben geschah mit großer Sorgfalt, dennoch kann eine gegenseitige Kontamination der Proben nicht ausgeschlossen werden. Sie wird aber als vernachlässigbar gering eingeschätzt.

5.4 Vorbereiten der Bodenproben

5.4.1 Trocknen der Bodenproben

Grundlage des Trockenvorgangs bildeten die Messanleitungen des BMU [BMU06]. Nach diesen trockneten die Proben bei $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank. Schalen aus Polyethylen (PE) und Aluminium (Al) dienten als Behälter zum Trocknen der Proben. Da die Schalen mehrfach benutzt wurden und eine mechanische Reinigung als nicht hinreichend erschien, um gegenseitige Kontaminationen zu vermeiden, erhielten sie vor dem Befüllen einen Überzug aus einer PE-Tüte. Die Füllhöhen der Schalen lagen zwischen 3 cm und 7 cm. Nachdem größere Aggregate von Hand zerkleinert worden waren, wurde das Probenmaterial gleichmäßig, aber nicht völlig glatt ausgestrichen, um die Oberfläche möglichst groß zu lassen.

Die Dauer des Trocknungsvorgangs ist in den Messanleitungen dadurch festgelegt, dass die Proben Gewichtskonstanz erreichen sollen. Der Begriff der Gewichtskonstanz wird nicht weiter definiert und widerspricht im strengen Sinn der Wortbedeutung dem statistischen Verhalten einer Messgröße, die in diesem Fall die Nettomasse m_n einer Probe war. Daraus folgten die beiden Fragen:

1. *Wie ist die Gewichtskonstanz zu definieren?*
2. *Wie lange sollte eine Charge von Proben wenigstens getrocknet werden, damit eine Probe als trocken im Sinne der Definition von Gewichtskonstanz gelten kann?*

Die Antwort auf die zweite Frage zielte darauf ab, die Trocknungszeit für zukünftige Arbeiten zu minimieren und auch die Auswertung der Daten zu ersparen. Letztendlich ging es darum, die einmal getrockneten Bodenproben direkt in die benutzten Messgeometrien zu füllen und die dort eingewogenen Massen als Trockenmassen (TM) beim Berechnen der spezifischen Aktivitäten zu verwenden.

Entwickeln der Definition von Gewichtskonstanz: Um Antworten auf die Fragen zu finden, wurden zunächst 34 Bodenproben getrocknet und ihre Nettomassen m_n in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t gemessen. Für jede Probe entstand somit ein Satz von Messwertepaaren (m_n, t) , der eine Zeitreihe darstellte. Die bodenphysikalischen Grundlagen zum Wasserhaushalt im Boden halfen dabei, eine Vorstellung vom möglichen Verlauf der Messpunkte zu erhalten. Die feuchte Probe besteht aus einer bestimmten Masse an Wasser und an wasserfreiem Boden. Diejenige Masse an Wasser, die sich aus der feuchten Probe durch Trocknen entfernen lässt, hängt von der Bodenart, der Temperatur und von der Trocknungsdauer ab [Har99, S. 194-198]. Dabei gibt die Temperatur θ die maximal entfernbare Wassermasse vor. Wenn diese evaporiert ist, führt auch eine längere Trocknungszeit zu keinem weiteren Wasserverlust mehr, siehe Abbildung 5.2. Erst eine Temperaturerhöhung ermöglicht dies [BMU06]. Demzufolge musste es sich um eine monoton abfallende Trendfunktion handeln.

Mit diesen Vorüberlegungen wurden die Zeitreihen graphisch dargestellt. In Abbildung 5.2 ist eine Zeitreihe skizziert, wie sie typischerweise bei der Trocknung der untersuchten Böden aufgenommen wurde. Die Messpunkte streuen statistisch verteilt um eine Trendkurve. Die Fluktuationen der Messpunkte machen es sehr unwahrscheinlich, ab einem bestimmten Zeitpunkt dieselbe Nettomasse zu messen. Aber auch der zu beobachtende Trend der Zeitreihe lässt die Frage aufkommen, ob es überhaupt eine konstante Nettomasse geben kann.

So würde im Falle eines exponentiellen Abfalls bestenfalls eine Asymptote bestimmt werden können, gegen die die Nettomasse konvergiert.

Nach der graphischen Darstellung wurden die Messpunkte der Zeitreihen ausgeglichen. Als Modellfunktion lieferte der exponentielle Abfall sehr hohe Korrelationskoeffizienten zwischen 98-100 %, weshalb dieser als geeignet eingestuft wurde, um die Daten zu beschreiben. Damit entstand aber genau das Problem, dass es keine konstante Nettomasse nach einer bestimmten Zeit gab. Deshalb wurde der relative Wasserverlust der Proben in Abhängigkeit von der Zeit untersucht und eine minimale Trocknungszeit festgelegt, innerhalb der alle Proben einen möglichst großen relativen Anteil ihres Wassers verloren hatten.

In der Folge tragen ausgeglichene Größen ein Dach über dem Symbol: \hat{x} . Für eine gegen unendlich gehende Trocknungszeit $t \rightarrow \infty$ konvergiert die abnehmende Exponentialfunktion gegen eine konstante Funktion als Asymptote. Ihr zugehöriger Funktionswert diene als Grenzwert für die bei der Temperatur θ minimal erreichbare Nettomasse, siehe Abbildung 5.2. Diejenige Masse an Wasser, die bei konstanter Temperatur θ bis zu einer Zeit t aus einer

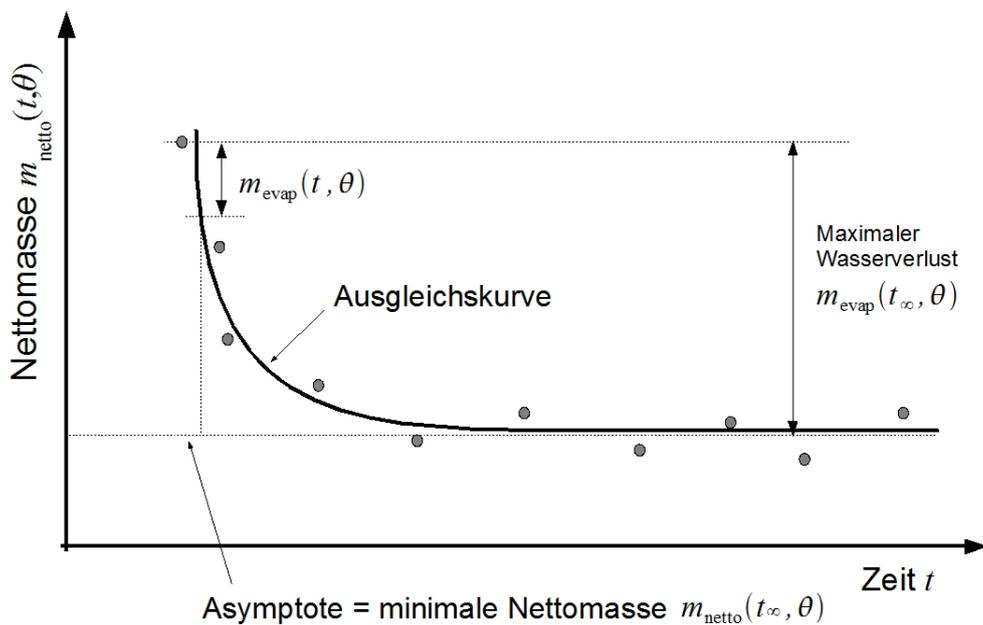


Abbildung 5.2: Die zufällige Streuung der Messwerte um die Trendkurve der Zeitreihe und möglicherweise schon die Trendfunktion selbst machen die mehrfache Messung des gleichen Werts in direkter Folge sehr unwahrscheinlich. Hier ist θ die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.

Bodenprobe evaporiert ist, errechnet sich als Differenz aus der Nettomasse zur Zeit $t = 0$ und der Nettomasse zur Zeit $t > 0$, Gleichung 5.1

$$\hat{m}_{\text{ev}}(t) = \hat{m}_{\text{n}}(0) - \hat{m}_{\text{n}}(t). \quad (5.1)$$

- $\hat{m}_{\text{ev}}(t)$ = Bis zur Zeit t evaporierte Masse an Wasser
- $\hat{m}_{\text{n}}(0)$ = Nettomasse zur Zeit $t = 0$
- $\hat{m}_{\text{n}}(t)$ = Nettomasse zur Zeit $t > 0$

Die Differenz aus der ausgeglichenen Nettomasse am Anfang der Trocknung bei $t = 0$ und dem Grenzwert der Nettomasse wurde der maximal entfernbaren Masse an Wasser bei der gegebenen Temperatur θ zugeordnet, Gleichung 5.2:

$$\hat{m}_{\text{ev}}(t_{\infty}) = \hat{m}_{\text{n}}(0) - \hat{m}_{\text{n}}(t_{\infty}). \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{m}_{\text{ev}}(t_{\infty}) &= \text{Maximal entfernbare Wassermasse} \\ \hat{m}_{\text{n}}(t_{\infty}) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \hat{m}_{\text{n}}(t) \end{aligned}$$

Damit lässt sich der relative Wasserverlust definieren.

Definition 5.1 (Relativer Wasserverlust) *Der relative Wasserverlust τ in Prozent ist bei konstanter Trocknungs-Temperatur θ der Quotient aus der Masse des innerhalb der Zeit t evaporierten Wassers $\hat{m}_{\text{ev}}(t)$ und der maximal entfernbaren Masse an Wasser $\hat{m}_{\text{ev}}(t_{\infty})$*

$$\tau(t) = \frac{\hat{m}_{\text{ev}}(t)}{\hat{m}_{\text{ev}}(t_{\infty})} \cdot 100 \% \quad (5.3)$$

Weil die Exponentialfunktion gegen eine Asymptote konvergiert, erfolgt die Definition der Gewichtskonstanz analog zur Ladezeit eines Kondensators in der Elektrotechnik. Er gilt als geladen, wenn er mindestens 99 % seiner maximal aufnehmbaren Ladung gespeichert hat. Daher wird die Gewichtskonstanz für die Bodenproben des Muldeprojekts wie folgt definiert:

Definition 5.2 (Gewichtskonstanz) *Eine Bodenprobe hat während eines Trocknungsprozesses bei konstanter Temperatur θ Gewichtskonstanz erreicht, wenn mindestens 95,4 % des entfernbaren Wassers evaporiert ist.*

In diesem Sinn soll eine Probe als *trocken* angesehen werden und die Kurzbezeichnung TM tragen. Dies weicht von der üblichen Festlegung ab [Har89, S. 23], die nach einem sechzehn-stündigen Trocknen bei 105 °C von Trockenmasse spricht.

Um die Frage nach dem Wert für eine probenübergreifende minimale Trocknungszeit $t_{\text{min, glob}}$ zu beantworten, wurden die relativen Wasserverluste für jede Probe zu Zeiten aus dem Intervall $[0, 300]$ h in Schritten von 1 h mit Hilfe der zugehörigen Modellfunktion berechnet. Der Zeitpunkt, bei dem zum ersten Mal ein relativer Wasserverlust von wenigstens 95,4 % auftrat, definierte die minimale Trockenzeit t_{min} einer Probe.

Definition 5.3 (Minimale Trocknungszeit einer Probe) *Die Zeit in vollen Stunden, innerhalb der die trocknende Bodenprobe Gewichtskonstanz erreicht, wird als minimale Trocknungszeit t_{min} bezeichnet.*

Aus allen berechneten t_{min} wurde das Maximum herausgesucht und der probenübergreifenden minimalen Trocknungszeit $t_{\text{min, glob}}$ zugeordnet. Das heißt, dass $t_{\text{min, glob}}$ die minimale Trocknungszeit der am langsamsten getrockneten Probe war. Ihr Wert betrug 168 h (= 7 d).

Anmerkung - Lagerung nach Trocknung: Bis zum Sieben und Einfüllen in die Ringschalen lagerten die getrockneten Proben eingeschweißt in Polyethylen-Tüten. Wenn die Wandstärke der verwendeten Tüten 0,05 mm unterschritt (0,03 mm), dienten zwei ineinander gesteckte Tüten als Verpackung. Das geschah einerseits aus Gründen der Reißfestigkeit

und andererseits, um die Diffusion von Wasser aus der Raumluft durch die Tüte in die Probe auf ein Minimum zu reduzieren. Die wiederholten Probennahmen und die großen zu bearbeitenden Probenmengen führten dazu, dass die getrockneten Proben bis zu 51 Tagen lagerten, bis sie in die Ringschalen gefüllt und luftdicht verschlossen werden konnten. Da Zweifel an dem Rückhaltevermögen der Tüten gegenüber dem Wasser aus der Luft aufkamen, wurden Aliquots von 15 Proben bei $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ nachgetrocknet. Bei zwei der 15 Proben hatten die Schweißnähte der Tüten, in die sie nach der Trocknung gefüllt worden waren, nachgegeben. Die beiden Tüten hatten also offen gelegen. Für alle Proben wurden wieder Zeitreihen in der Form (m_n, t) aufgenommen und durch Ausgleichen ausgewertet. Als Modellfunktionen dienten abfallende Exponentialfunktionen der Form

$$f(x) = a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot x).$$

Die Determinationskoeffizienten lagen bei allen Ausgleichen über 97 %. Für die 15 nachgetrockneten Proben wurden die relativen Massenverluste für $t = 7$ d mit der Modellfunktion der Ausgleichung berechnet. Unter den 15 Werten befanden sich drei, die deutlich von allen anderen abwichen, siehe Abbildung (5.3). Zwei dieser drei Werte gehörten zu den Proben, deren Tüten beschädigt worden waren und die deshalb offen gelegen hatten. Da der dritte Wert nur geringfügig von den beiden anderen abwich, wurde angenommen, dass die zugehörige Probe ebenfalls offen gelegen haben musste, was jedoch unentdeckt geblieben war. Alle drei Werte wurden als Ausreißer behandelt und von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. In der Tabelle (5.1) auf Seite 114 sind arithmetischer und geometrischer Mittelwert nebst zugehörigen Standardabweichungen angegeben. Die beiden Mittelwerte unterscheiden sich nur unwesentlich, und die relative Standardabweichung des arithmetischen Mittelwerts beträgt nur 17 %. Deshalb wurde von normalverteilten Werten ausgegangen und der 95 %-Vertrauensbereich mit der Student-Verteilung berechnet. Dieser wird in der Abbildung (5.3) auf Seite 115 von den gestrichelten Linien begrenzt. Die drei Ausreißer lagen dann erwartungsgemäß außerhalb des Vertrauensbereichs. Wenn der arithmetische Mittelwert als Korrekturfaktor für die Trockenmassen der Proben benutzt worden wäre, hätten die spezifischen Aktivitäten nach Gleichung (5.4) nur um 0,6 % zugenommen. Die Korrektur wurde nicht angebracht, weil sowohl ein Diffusionsexperiment daran zweifeln ließ, dass die Korrektur im Rahmen der Definition der Gewichtskonstanz richtig ist, als auch folgende Überlegung: Nachgetrocknet wurden Aliquots, die sich in kleinen Schalen mit Füllhöhen von 1-2 cm befanden. Die Füllhöhen bei der ersten Trocknung lagen aber zwischen 3-7 cm. Es ist nicht auszuschließen, dass durch die kleineren Füllhöhen der Aliquots Wasser entfernt worden ist, dass bei der ersten Trocknung nicht mehr entfernbar gewesen wäre. Die fast vollständige und kürzestmögliche Trocknung könnte demzufolge nur dann stattfinden, wenn der gesamte Boden über eine derart große Fläche ausgebreitet würde, dass nur eine einzige Monolage von Partikeln entsteht. In der Gleichung (5.4) bedeuten: a, a' = spezifische Aktivitäten, k = Summationskorrektur, ϵ = Nachweiswahrscheinlichkeit und $p = \gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeit.

$$\begin{aligned} a &= \frac{k}{m \epsilon p} \cdot (r_b - r_0) \\ \rightarrow a' &= \frac{k}{m' \epsilon p} \cdot (r_b - r_0) \text{ mit } m' = m \cdot (1 - 0,0055) \\ &= \frac{1}{0,9945} \cdot \frac{k}{m \epsilon p} \cdot (r_b - r_0) \\ &\approx 1,006 \cdot a \end{aligned} \tag{5.4}$$

Das bereits erwähnte Diffusionsexperiment wurde an vier Bodenproben unterschiedlicher Anfangsmassen durchgeführt. Die relative Massenzunahme wurde über mehr als 51 d als Funktion der Diffusionszeit beobachtet und durch Ausgleichen ausgewertet. Die relativen Massenzunahmen wurden auf der Grundlage der Modellfunktionen für $t = 51$ d berechnet. Sie lagen zwischen 0,041 und 0,542 %, was absoluten Massen zwischen 0,64 und 2,01 g entsprach, siehe Tabelle (5.2). Die wenigen Daten ließen keine eindeutige Aussage zu einem Trend zu, wenngleich vermutet werden könnte, dass die relativen Massenzunahmen mit steigender Anfangsmasse sinken. Inwieweit die Massenzunahme bei der Lagerung und der Massenverlust beim Trocknen miteinander korreliert sind, bleibt ungeklärt, insbesondere deshalb, weil in den Versuchsreihen verschiedenen Aliquots verwendet wurden. Besser wäre es gewesen, erst das Diffusionsexperiment durchzuführen und dann dieselbe Probe nachzutrocknen. Insgesamt lässt aber die kleine relative Massenzunahme der massenreichsten Probe Zweifel aufkommen, dass das aus den nachgetrockneten Proben entfernte Wasser allein durch Diffusion von außen in die Proben gelangt ist. Aufgrund der Datenlage ist es empfehlenswert, entweder die getrockneten Proben sofort weiterzuverarbeiten oder generell alle Proben nachzutrocknen und die daraus erhaltenen Massen zu verwenden, um die spezifischen Aktivitäten zu berechnen.

Tabelle 5.1: Daten der Nachtrocknung - Mittelwerte und Standardabweichungen der relativen Massenverluste nach 7 d Trocknungszeit.

	Anzahl	12
Arithmet. Mittelwert	0,55	%
Standardabweichung	0,09	%
Geometr. Mittelwert	0,54	%
Standardabweichung	1,18	%
Minimum	0,43	%
Maximum	0,67	%

Tabelle 5.2: Relative und absolute Massenzunahme (MZ) beim Diffusionsexperiment nach einer Zeit von 51 d. \hat{m}_0 bezeichnet die ausgeglichene Masse am Anfang des Experiments.

	Rel. MZ		Abs. MZ		\hat{m}_0
		u		u	
Probe	(%)	(%)	(g)	(g)	(g)
31/2 21-35	0,557	0,010	1,37	0,02	245,90
31/2 45-70	0,542	0,023	1,23	0,05	226,55
T22B	0,313	0,006	2,01	0,04	641,86
T04RT	0,041	0,003	0,64	0,04	1504,29

5.4.2 Zerkleinern und Sieben der Bodenmatrix

Die Probenaufbereitung bestand darin, jede Probe so weit zu zerkleinern, dass die Partikel einen Durchmesser von weniger als 2 mm hatten und möglichst keine Aggregate bildeten. Aggregate würden durch das Verdichten des Bodens in den Ringschalen nach oben wandern und möglicherweise das Messergebnis verfälschen. Darüber hinaus wurde der Skelettanteil

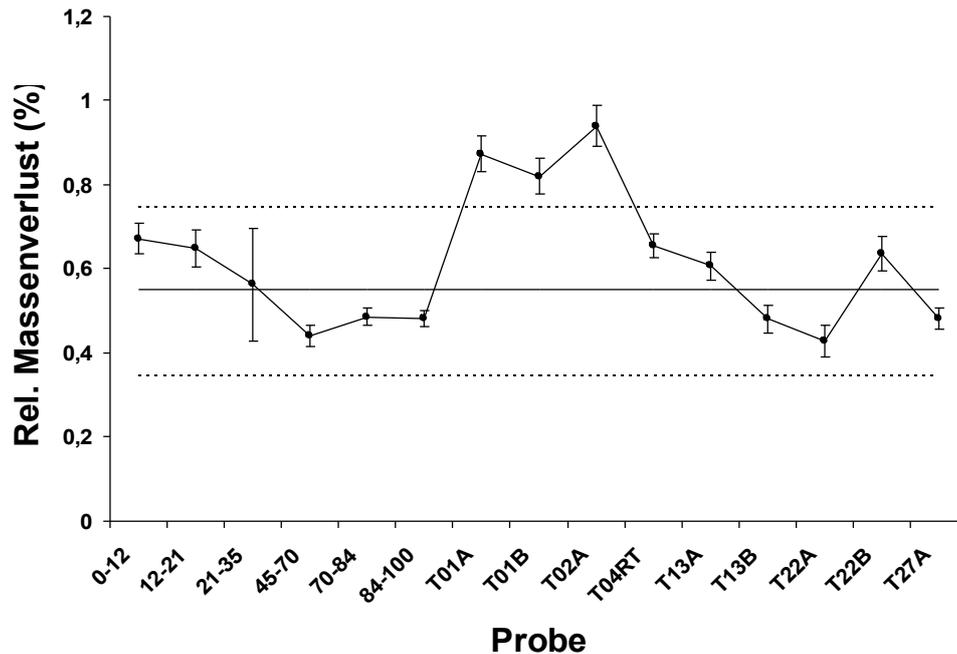


Abbildung 5.3: Relative Massenverluste der nachgetrockneten Proben nach 7 d. Der arithmetische Mittelwert ist durchgezogen gezeichnet, die Grenzen des 95 %-Vertrauensbereichs gestrichelt.

bestimmt. Zum Skelett zählte nicht nur der steinige Anteil mit einem Durchmesser von wenigstens 2 mm, sondern auch das entfernte Wurzelwerk.

Während die Proben trockneten, aggregierten die Böden oft zu großen Klumpen mit einem Durchmesser von mehr als 1 cm. Diese Aggregate galt es aufzubrechen. Das geschah in einer großen Kunststoffwanne mit einem großen Messingbeschwerer. Danach wurde das jeweilige Probenmaterial durch zwei Siebe mit einer Maschenweite d von 6,3 mm und 2 mm gesiebt:

1. Fraktion $6,3 \text{ mm} \leq d$
2. Fraktion $2 \text{ mm} \leq d < 6,3 \text{ mm}$
3. Fraktion $d < 2 \text{ mm}$.

Steine und leicht greifbare Wurzelteile wurden aus der Fraktion $d < 6,3 \text{ mm}$ sofort entfernt. Nachdem die Aggregate dieser Fraktion in einem Mörser so weit zerkleinert worden waren, dass das gesamte Material durch das 6,3 mm-Sieb gelangte, wurde die Fraktion durch das 2 mm-Sieb gesiebt. Die so entstandene zweite Fraktion $d < 2 \text{ mm}$ wurde mit der ersten vereinigt, ebenso die beiden Fraktionen $2 \text{ mm} \leq d < 6,3 \text{ mm}$. Ein erneuter Arbeitsgang im Mörser zerkleinerte die Aggregate der vereinigten Fraktion $2 \text{ mm} \leq d < 6,3 \text{ mm}$ weiter. Im günstigsten Fall blieb nach einem letzten Sieben durch das 2 mm-Sieb ein reiner Skelettanteil im Sieb zurück. Oft aber musste der Rückstand weiter im Mörser bearbeitet werden, da noch ein zu hoher Anteil an Aggregaten enthalten war. Um zu verhindern, dass dabei kleine Steine des skeletthaltigen Rückstands aus dem Mörser herausspritzten und verloren gingen, wurde der Mörser in eine Tüte eingebracht. Problematisch erwiesen sich solche Proben, die

einen großen Anteil an Aggregaten mit einem Durchmesser von $d < 2$ mm besaßen. Ihre vollständigen Fraktionen $d < 2$ mm wurden zusätzlich durch ein 1 mm-Sieb gesiebt, das den größten Teil der Aggregate zurückhielt. Nach ihrer Zerstörung konnten sie der Fraktion $d < 2$ mm endgültig zugeführt werden. Die Proben enthielten dann immer noch einen kleinen Anteil an Aggregaten mit $d < 1$ mm. Wenn die bisher beschriebenen Siebvorgänge einen noch nicht hinreichenden Teil des in den Proben vorhandenen Wurzelwerks entfernen konnten, wurden die Proben in kleinen Portionen so lange vorsichtig durch das 2 mm-Sieb gesiebt, bis keine Wurzelteile mehr auf den Maschen des Siebs liegen blieben. Ein geringer Anteil an Wurzelteilen verblieb aber stets in der endgültigen Fraktion $d < 2$ mm. Abschließend wurde das bearbeitete Probenmaterial in einer Wanne durchmischt. Mit einem Löffel erfolgte die gleichmäßig über die Wanne verteilte Entnahme eines hinreichend großen Teils der Probe, um ihn in die Ringschale zu füllen. Wenn der Aggregatanteil darin immer noch zu hoch erschien, wurde ein letztes Mal vor dem Abfüllen in das Messgefäß gemörsert.

5.4.3 Skelettanteile

Um Dosismodellierungen durchführen zu können, die zwar nicht Bestandteil dieser Arbeit, aber doch geplant sind, wurden die relativen Skelettanteile in den einzelnen Proben bestimmt. Der relative Skelettanteil einer Probe bezieht sich auf ihre getrocknete Gesamtmenge, die bei der Probennahme gesammelt worden war. Die nachfolgende Definition klärt, wie er bestimmt wurde.

Definition 5.4 (Relativer Skelettanteil einer Probe) *Der relative Skelettanteil λ einer Probe ist der Quotient aus der Masse m_S des Skeletts, das aus der getrockneten Gesamtmasse m_{ges} der Probe entfernt worden ist, und seiner Gesamtmasse:*

$$\lambda = \frac{m_S}{m_{\text{ges}}} \cdot 100 \% \quad (5.5)$$

Eine Übersicht zu den relativen Skelettanteilen in den Auenböden befindet sich in der Tabelle (B.11) auf Seite 193. Auffällig sind die Profile 13/1 und 13/2. Im Profil 13/1 befindet sich in einer Tiefe von 25-35 cm ein Maximum der relativen Skelettanteile von 82,4 %. Das Profil 13/2 zeigt ein Maximum von 30,2 % in einer Tiefe von 53-58 cm. In beiden Fällen bestand das Skelett fast ausschließlich aus Steinen mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm. Diese Maxima ließen sich mit starken Hochwasserereignissen erklären, deren Strömungen stark genug waren, um eine derart schwere Fracht auf die Auenflächen zu transportieren. Bei den Oberbodenmischproben betrug das Maximum der relativen Skelettanteile 10,7 % und gehörte zur Probe T04RT. Auch hier bildeten größere Steine mit einem Durchmesser von bis zu 5 cm den Hauptbestandteil des Skeletts. Da die Oberbodenmischproben mit einer Einstichtiefe von 10 cm gewonnen wurden, muss dieses Maximum das Resultat eines jüngeren Überschwemmungsereignisses sein.

5.4.4 Füllen und Verschließen der Messbehältnisse

Die Ringschalen wurden portionsweise mit dem vorbereiteten Boden befüllt, während sie auf der mäßig vibrierenden Plattform einer Siebmaschine standen. Die Vibrationen sorgten für eine gleichmäßigere Verdichtung des Probenmaterials und erleichterten es, die Oberfläche einzuebnen. Ein Flacheisen wurde dazu benutzt, um die Oberflächen endgültig zu glätten, womit die Geometrie genauer reproduzierbar war. Vor dem Verschluss mit dem entsprechenden Deckel wurde ein Montagekleber auf den äußersten Rand der Ringschale aufgetragen. Nach dem Andrücken des Deckels in den Kleber und die Ringschale, wurden Klemmen bzw. kleine Schraubzwingen benutzt, um die Ränder von Deckel und Ringschale aneinander zu pressen. Dünne Flacheisen dienten als Verbreiterung der Klemmenflächen, um einen größeren Bereich des Rands zu erfassen. Die Proben in Petrischalen wurden hergestellt, indem der Boden hydraulisch in die Petrischalen gepresst wurde, um eine möglichst große Menge an Boden einfüllen zu können. Die Deckel erhielten beim Verschließen der Schalen ein Klebesiegel. Nach dem Trocknen des Klebers wurden die Petrischalen in dünne Poly-Ethylen-Tüten eingeschweißt, damit anhaftendes Material nicht den Detektor kontaminieren konnte.

5.5 Auenbodenprofile

5.5.1 Statistik der spezifischen Aktivitäten

Die Ausbreitung der Radionuklide in der Umwelt wird von einer Vielzahl von Prozessen beeinflusst, sodass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten spezifischen Aktivität von dem Produkt vieler Zufallsgrößen abhängt. Es handelt sich also um ein multifaktorielles Geschehen, weshalb logarithmische Normalverteilungen für die spezifischen Aktivitäten der gemessenen Nuklide zu erwarten sind. Um diese Vermutung zu untermauern, soll die Variabilität der spezifischen Aktivitäten der Nuklide näher untersucht werden. Wie es in Kapitel 3.2 auf Seite 36 dargestellt ist, eignet sich dazu der Vergleich zwischen dem arithmetischen und dem geometrischen Mittelwert in Verbindung mit den Standardabweichungen der Messwerte. Wenn die Messwerte einer logarithmischen Normalverteilung folgen, so fällt das arithmetische Mittel größer als das geometrische aus. Gleichzeitig ist die Standardabweichung der Messwerte im Vergleich zum arithmetischen Mittelwert sehr groß und kann ihn sogar übertreffen. Die Variabilität von Messwerten ist wohl zu unterscheiden von ihren Messunsicherheiten. Letztere sind das Resultat der Messprozesse, während die Variabilität auf den multifaktoriellen Prozessen beruht, die für den Transport und die Verteilung der Radionuklide in der Umwelt sorgen. Um die Mittelwerte und Standardabweichungen der spezifischen Aktivitäten eines Nuklids zu berechnen, wurden die Messwerte von den beiden Profilen einer Testfläche zu einer einzigen Stichprobe vereinigt. Diese bildete dann die Basis für die Berechnungen der Mittelwerte. Auf der Seite 118 sind die Mittelwerte in der Tabelle (5.3) angegeben und in der Abbildung (5.4) graphisch dargestellt worden.

Um eine erste Einschätzung für die Belastungssituation in den Böden der Profile zu erhalten, wurde der von der Strahlenschutzkommission (SSK) empfohlene Richtwert von 200 Bq/kg für die spezifische Aktivität eines Nuklids aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe bei kontaminiertem Gelände in die Graphik (rot) eingezeichnet. Wenn die Radionuklide nicht im Gleichgewicht stehen, ist das Radionuklid mit der höchsten spezifischen Aktivität zu betrachten.

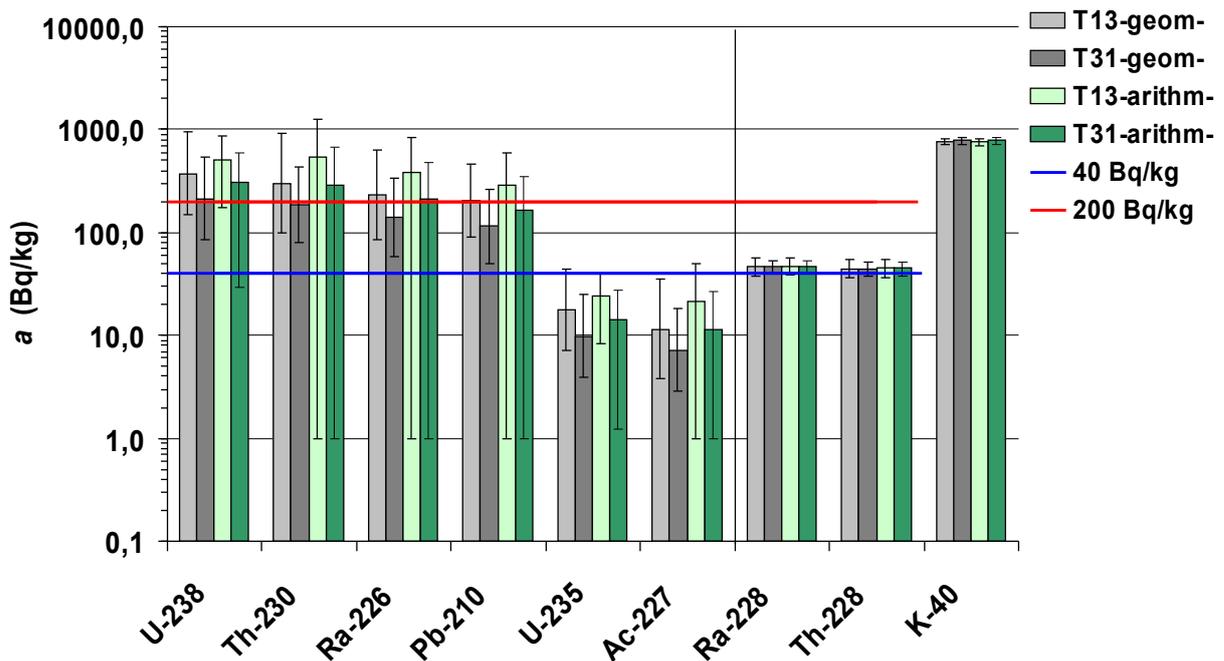


Abbildung 5.4: Vergleich von arithmetischem und geometrischem Mittelwert der Aktivitäten für die untersuchten natürlichen Radionuklide. Eingezeichnet sind die mittlere natürliche spezifische Untergrund-Aktivität für ^{228}Ra und ^{228}Th (blau) sowie der von der SSK empfehlende Richtwert für Radionuklide aus der Uran-Radium-Reihe (rot).

Tabelle 5.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. \bar{a} = arithmetisches Mittel, s_a = Standardabweichung der Messwerte, \bar{a}_g = geometrisches Mittel, s_g = Standardabweichung des geometrischen Mittels.

	T13-arithm-		T31-arithm-		T13-geom-		T31-geom-	
	\bar{a} (Bq/kg)	s_a (Bq/kg)	\bar{a} (Bq/kg)	s_a (Bq/kg)	\bar{a}_g (Bq/kg)	s_g	\bar{a}_g (Bq/kg)	s_g
U-238	515,8	341,9	311,7	282,7	374,1	2,5	212,6	2,5
Th-230	546,4	709,3	288,0	382,3	301,4	3,1	187,5	2,3
Ra-226	385,9	463,6	211,1	263,5	233,1	2,7	140,3	2,4
Pb-210	290,8	307,0	165,5	178,8	203,9	2,3	114,6	2,3
U-235	24,0	15,7	14,4	13,2	17,6	2,5	9,8	2,5
Ac-227	21,3	29,2	11,4	14,9	11,5	3,1	7,2	2,5
Ra-228	47,4	8,8	46,7	7,0	46,5	1,2	46,2	1,2
Th-228	45,5	8,8	44,8	6,7	44,6	1,2	44,3	1,2
K-40	763,6	58,8	783,4	57,6	761,5	1,1	781,5	1,1
Cs-137	8,2	8,0	7,9	5,1	4,0	4,5	5,8	2,4

Dabei sind die spezifischen Aktivitäten in den Schichten 0-10 cm, 10-50 cm und ab 50 cm bis zur bergbaulich nicht kontaminierten Bodenschicht in Schritten von 1 m maßgeblich. Liegt die spezifische Aktivität in jeder Schicht unter 200 Bq/kg, kann das Gelände uneingeschränkt genutzt werden. Bei Werten zwischen 200 bis 1000 Bq/kg ist eine forstwirtschaftliche Nutzung oder die landwirtschaftliche Nutzung als Grünland möglich.

Die Berechnungsgrundlagen-Bergbau [BgB06] geben allgemeine Werte für die natürliche spezifische Untergrund-Aktivität der Radionuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen in Deutschland an. Je nach Tiefe, Kornfraktion und Bewirtschaftung eines Bodens werden dort für ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb Werte zwischen 50 und 200 Bq/kg angegeben. Für ^{228}Ra und ^{228}Th liegen sie bei 40 Bq/kg. In die Abbildung (5.3) ist dementsprechend eine zweite Grenze eingezeichnet worden (blau).

In den Profilen beider Testflächen machen die Standardabweichungen der spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe 66 % vom Mittelwert und mehr aus. Demgegenüber sind die geometrischen Standardabweichungen klein. Damit zeichnet sich eine asymmetrische Verteilung der Aktivitäten ab. Dass der arithmetische Mittelwert stets über dem geometrischen liegt, entspricht der Erwartung, die aus der eingangs beschriebenen Annahme einer logarithmischen Normalverteilung hervorgegangen ist.

Ein Vergleich der geometrischen Mittelwerte von Testfläche 13 mit denen von Testfläche 31 lässt erkennen, dass sie an der Vereinigten Mulde kleiner sind als an der Zwickauer Mulde. Für jedes Nuklid aus der Tabelle (5.3) wurde überprüft, ob sich sein Mittelwert für die Zwickauer Mulde von dem der Vereinigten Mulde signifikant unterscheidet. Dies geschah mit einem *t*-Test zur Prüfung zweier Erwartungswerte mit unbekanntem Varianzen auf der Basis der logarithmierten spezifischen Aktivitäten. Die Formeln dazu befinden sich in Kapitel 3.5.2 auf Seite 55. Der Test ergab jedoch bei keinem Nuklid einen signifikanten Unterschied.

Auf der Testfläche 13 sind die geometrischen Mittelwerte von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb größer als 200 Bq/kg. Die stärksten Überschreitungen treten beim ^{238}U , ^{230}Th und ^{226}Ra auf, so dass dort von einer erhöhten Umweltradioaktivität auszugehen ist. Auch wenn der Richtwert auf der Testfläche 31 nur vom geometrischen Mittelwert des ^{238}U überschritten wird, so zeigen die Standardabweichungen der anderen drei Nuklide an, dass es auch hier Bodenschichten gibt, in denen ihre spezifischen Aktivitäten den Richtwert übertreffen.

^{235}U und ^{227}Ac besitzen eine ähnliche Variabilität wie die Nuklide der Uran-Radium-Reihe, jedoch sind ihre Absolutwerte kleiner, was insbesondere beim ^{235}U in dem natürlichen Aktivitätsverhältnis von 21,7 [DIN2] begründet liegt. Das Gleichgewicht zwischen ^{235}U und ^{227}Ac wird später diskutiert.

Der Abbildung (5.4) kann entnommen werden, dass die Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th nur geringfügig gegenüber dem natürlichen Untergrund von 40 Bq/kg erhöht und auf beiden Testflächen nahezu gleich sind. In den Arbeiten [Jur97] und [GRS96] wird der Median von den Verteilungen der spezifischen Aktivitäten als geogener Hintergrund angesetzt. Der gleiche Ansatz führt für die Werte dieser Arbeit dazu, dass der geogene Hintergrund von ^{228}Ra und ^{228}Th auf den beiden Testflächen zwischen 45 und 47 Bq/kg anzusiedeln ist. Auch die geometrischen Mittelwerte von ^{40}K unterscheiden sich auf beiden Testflächen praktisch nicht. Sowohl beim ^{228}Ra und ^{228}Th als auch beim ^{40}K erlauben es die Kennwerte der Verteilungen, auf Symmetrie zu schließen. Damit wären ihre spezifischen Aktivitäten möglicherweise normalverteilt. Die Abbildung (5.5) auf Seite 120 verdeutlicht die Unterschiede in der Variabilität der Nuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen und von ^{40}K .

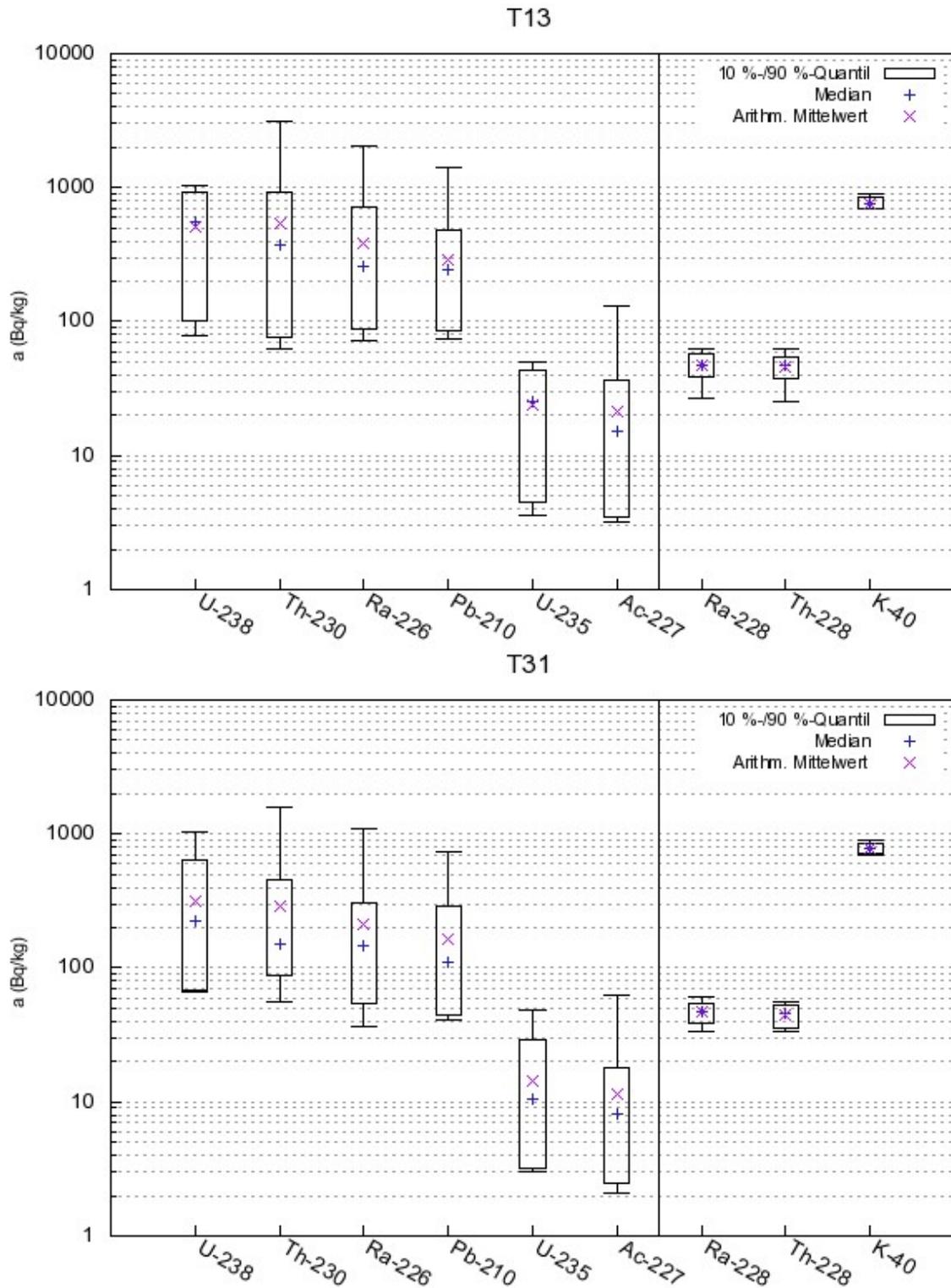


Abbildung 5.5: Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testflächen 13 und 31 in halblogarithmischer Darstellung. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Gezeigt sind Minimum, 10 %-Quantil, Median, arithmetischer Mittelwert, 90 %-Quantil und Maximum. Die Begrenzungen der Whiskers stellen die Minima und Maxima dar.

Während die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium- und der Uran-Aciturium-Reihen stark variieren, trifft dies für die Nuklide der Thorium-Reihe und ^{40}K nicht zu.

Die Abbildung zeigt auch, dass die absoluten Werte der Mitglieder aus den Uran-Zerfallsreihen auf Testfläche 31 eine abnehmende Tendenz haben. Sie dokumentiert darüber hinaus das Aktivitätsverhältnis zwischen ^{238}U und ^{235}U . Die der Abbildung zugrundeliegenden Daten befinden sich in den Tabellen (5.4) und (5.5) auf Seite 122.

Dass die spezifischen Aktivitäten der Mitglieder aus der Uran-Radium-Reihe insbesondere an der Zwickauer Mulde stark variieren können, wurde bereits in den Arbeiten [Jur97] und [GRS96] festgestellt. So sind in [Jur97] spezifische Aktivitäten von bis zu 1020 Bq/kg gemessen worden. In [GRS96] werden die Schwankungsbereiche der spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{226}Ra und ^{210}Pb mit 5 - 2495, 6 - 4242, 5 - 3647 Bq/kg angegeben. Diese Daten stammen aus einem Kollektiv von über 1038 Bodenproben. Daher kann für die Werte dieser Arbeit nur festgestellt werden, dass sie nicht aus den bereits bekannten Bereichen herausfallen. Eine Aussage über eine Tendenz zu kleineren Werten ist nicht möglich.

Tabelle 5.4: Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testflächen 13. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Angegeben sind die Anzahl der Messwerte N , das Minimum a_{\min} und das Maximum a_{\max} , das 10 %- Quantil a_{10} und das 90 %-Quantil a_{90} sowie den Median a_M .

T13	N	a_{\min} (Bq/kg)	a_{10} (Bq/kg)	a_M (Bq/kg)	a_{90} (Bq/kg)	a_{\max} (Bq/kg)
U-238	19	79,0	100,5	556,4	928,5	1043,9
Th-230	19	63,0	77,4	376,5	913,2	3149,1
Ra-226	19	72,0	86,9	260,4	723,2	2029,2
Pb-210	19	75,0	86,1	247,0	475,8	1402,5
U-235	19	3,6	4,5	25,2	42,9	49,3
Ac-227	19	3,2	3,5	15,1	36,4	130,3
Ra-228	19	27,1	38,5	47,8	56,8	63,5
Th-228	19	25,2	37,2	47,2	55,1	62,2
K-40	19	688,5	697,8	758,8	841,5	897,4
Cs-137	16	0,3	0,4	7,1	19,7	26,6

Tabelle 5.5: Kennwerte der Aktivitätsverteilungen in den Profilen der Testfläche 31. Die beiden Profile wurden gemeinsam ausgewertet. Angegeben sind die Anzahl der Messwerte N , das Minimum a_{\min} und das Maximum a_{\max} , das 10 %- Quantil a_{10} und das 90 %-Quantil a_{90} sowie den Median a_M .

T31	N	a_{\min} (Bq/kg)	a_{10} (Bq/kg)	a_M (Bq/kg)	a_{90} (Bq/kg)	a_{\max} (Bq/kg)
U-238	15	66,4	67,4	224,9	638,4	1037,3
Th-230	15	55,7	87,5	152,2	453,9	1595,1
Ra-226	15	37,0	53,9	145,5	310,0	1110,9
Pb-210	15	41,3	44,5	110,9	293,1	737,8
U-235	15	3,0	3,2	10,6	29,4	48,6
Ac-227	15	2,1	2,5	8,2	17,9	61,8
Ra-228	15	33,2	38,3	46,9	55,1	60,2
Th-228	15	33,3	35,5	45,5	53,4	56,2
K-40	15	704,3	714,6	778,8	844,6	900,6
Cs-137	12	0,4	2,7	7,2	14,6	15,7

5.5.2 Nuklidspezifische Inventare

Für jedes Profil wurden nuklidspezifische Inventare berechnet. Das Inventar c ergibt sich aus der gesamten Aktivität (nicht spezifisch), die innerhalb der Profiltiefe vorgefunden worden ist, bezogen auf die gedachte obere Stirnfläche der Profiltrube. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Horizonte homogen sind und keine Welligkeit besitzen. Die Abbildung (5.6) zeigt die Herleitung der benutzten Formel. Das zylinderförmige Profil ist in n Horizonte eingeteilt, die jeweils die Dicke h_i haben. In jeder Schicht befindet sich die Aktivität A_i . Aus der für diesen Horizont bestimmten spezifischen Aktivität a_i errechnet sich A_i durch Multiplikation mit der Masse m_i , die der Boden dieses Horizonts besitzt. k ist ein Korrekturfaktor, der die in dieser Arbeit gemessene Trockenmasse bei 50 °C auf eine Trockenmasse bei 105 °C korrigiert. Ihn einzuführen war nötig, weil sich die Lagerungsdichten ρ auf Trockenmassen bezogen, die bei 105 °C getrocknet waren. In der vorliegenden Arbeit betrug die Trocknungstemperatur aber nur 50 °C. Der Vergleich zwischen den eigenen Trocknungsdaten und denen, die im Zusammenhang mit der Bestimmung der Lagerungsdichten erhalten worden waren, hätte es gerechtfertigt, auf den Korrekturfaktor zu verzichten. Da aber bei steigender Trocknungstemperatur damit zu rechnen ist, dass weiteres Wasser entfernt wird, wurde k konsequenterweise benutzt. Da es sich bei dem nuklidspezifischen Inventar um eine Größe handelt, die die Situation am Ort der Probenahmestelle beschreiben soll, sind die gemessenen spezifischen Aktivitäten mit dem Skelettanteil korrigiert worden. Dies hat sich insbesondere auf die Daten der Profile T131 und T132 ausgewirkt.

Da nicht für alle Horizonte Lagerungsdichten zur Verfügung standen, wurde der arithmetische Mittelwert aus den vorhandenen Lagerungsdichten der anderen Horizonte verwendet. Dies war naheliegend, da sich die Böden ähnelten. Dennoch waren die Lagerungsdichten in den Profilen der Testfläche 31 geringfügig größer als in den Profilen der Testfläche 13. Die Tabelle (B.23) auf Seite 205 zeigt die benutzten Daten im Überblick.

Die Ergebnisse der Inventarberechnungen befinden sich in der Tabelle (B.28) auf Seite 210. In der Abbildung (5.7) auf Seite 124 sind sie für die untersuchten Mitglieder aus der Uran-Radium- und Thorium-Reihe graphisch dargestellt worden. Um zu entscheiden, ob zwei Inventarwerte im Rahmen ihrer Unsicherheiten übereinstimmen, wurde von der Verträglichkeitsprüfung nach Gleichung (3.61) auf Seite 57 Gebrauch gemacht.

Das Profil T131 zeichnet sich dadurch aus, dass das ^{230}Th von den Nukliden der Uran-Radium-Reihe den größten Teil ausmacht. Die Inventare von ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb lassen sich in folgende Rangordnung bringen:

$$c(\text{Th}) > c(\text{Ra}) > c(\text{Pb}).$$

Das Inventar von ^{238}U liegt in der Größenordnung von ^{226}Ra und ist kleiner als das von ^{230}Th . Eine Verträglichkeitsprüfung kommt zu dem Ergebnis einer Übereinstimmung. Dennoch scheint ^{230}Th das Profil hinsichtlich der Uran-Radium-Zerfallsreihe zu dominieren. Ebenso kann entschieden werden, dass die nuklidspezifischen Inventare von ^{235}U und ^{227}Ac sowie von ^{228}Ra und ^{228}Th übereinstimmen.

Beim Profil T132 ergibt sich folgendes Bild. Die Inventare der Nuklide aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe lassen sich folgendermaßen anordnen:

$$c(\text{U}) \approx c(\text{Th}) > c(\text{Ra}) > c(\text{Pb}).$$

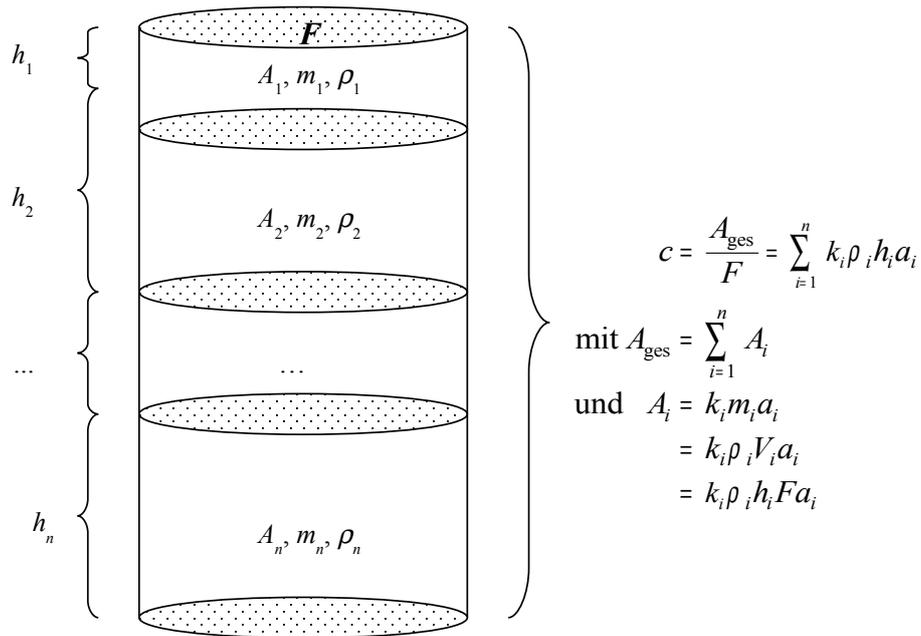


Abbildung 5.6: Herleitung der Formel zur Berechnung des nuklidspezifischen Inventars c .

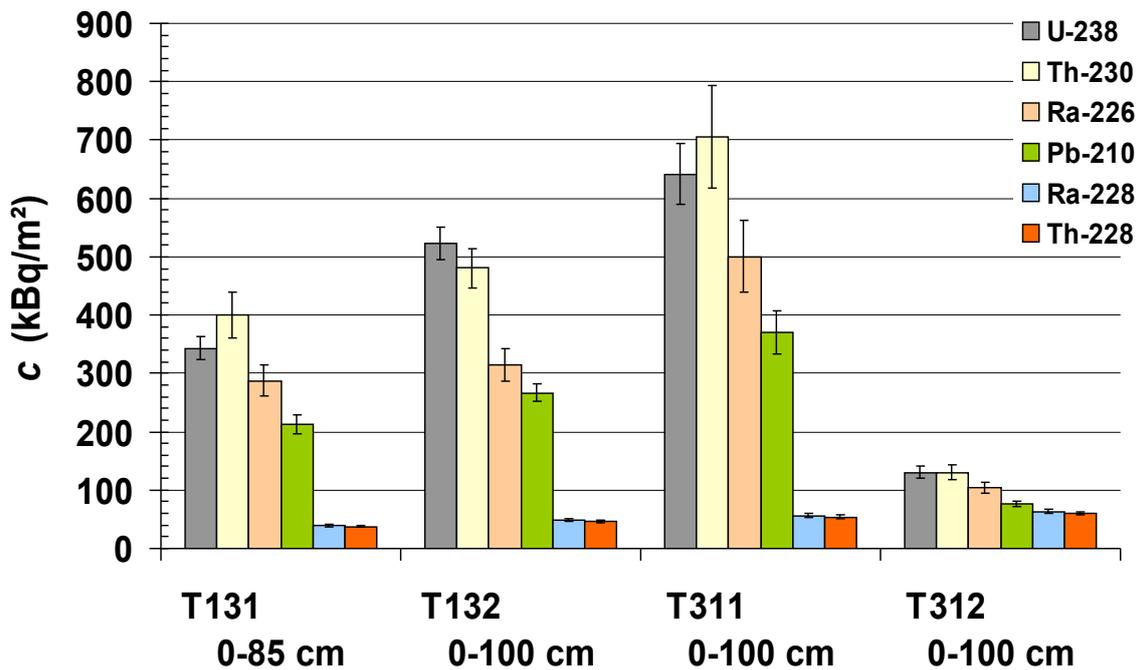


Abbildung 5.7: Inventare der untersuchten Nuklide aus der Uran-Radium- und Thorium-Reihe für jedes Profil.

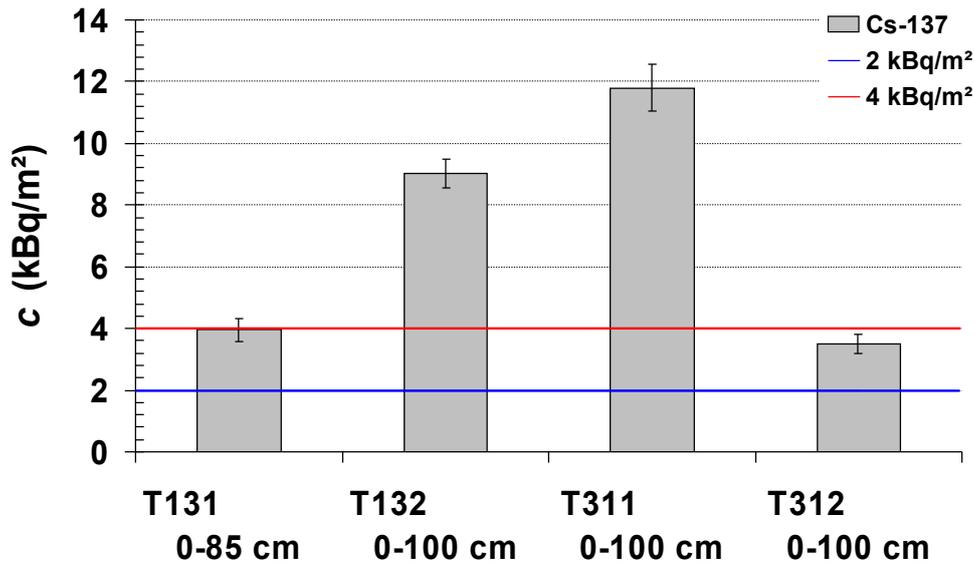


Abbildung 5.8: Inventar von ^{137}Cs in jedem Profil. Eingezeichnet ist der für Deutschland geltende Schwankungsbereich der Depositionsdichte (rot-blau) aufgrund des Kernwaffenfallouts für die Jahrtausendwende [SSK2].

Dabei sind die Werte von ^{238}U und ^{230}Th miteinander verträglich. Dies gilt nicht mehr für ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb . Im Gegensatz zum Profil T131 verhält es sich bei ^{235}U und ^{227}Ac so, dass ihre Inventare im Rahmen der Unsicherheiten nicht mehr miteinander verträglich sind. Das Inventar von ^{228}Ra ist geringfügig größer als das von ^{228}Th und stimmt aber mit diesem im Rahmen der Unsicherheiten überein.

Das Profil T311 ist durch folgende Daten charakterisiert. Die Inventare der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe lassen sich wie folgt anordnen:

$$c(\text{U}) \approx c(\text{Th}) > c(\text{Ra}) > c(\text{Pb}).$$

Die Werte von ^{238}U und ^{230}Th stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheiten überein, alle anderen nicht. Die Werte von ^{235}U und ^{227}Ac sowie von ^{228}Th und ^{228}Ra sind miteinander verträglich. Das Profil T312 besitzt folgende Merkmale. Die Inventare der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe lassen sich wie folgt anordnen:

$$c(\text{U}) \approx c(\text{Th}) > c(\text{Ra}) > c(\text{Pb}).$$

Da die Unsicherheitsbalken von ^{238}U und ^{230}Th markant überlappen, ist davon auszugehen, dass die Werte übereinstimmen. Dies wird durch eine Verträglichkeitsprüfung bestätigt. Für ^{226}Ra und ^{210}Pb ergibt sie ein negatives Ergebnis. In der Uran-Actinium-Reihe dominiert das ^{235}U . Eine Verträglichkeitsprüfung mit ^{227}Ac fällt hier negativ aus. Die Inventare von ^{228}Ra und ^{228}Th liegen hinreichend dicht, um übereinzustimmen.

Im Rahmen der Unsicherheiten von ^{238}U und ^{230}Th ist es bei allen Profilen möglich, dass sich beide Nuklide im Gleichgewicht befinden, wenngleich das Profil T131 als grenzwertig zu betrachten ist. Hingegen kann bei ^{226}Ra und ^{210}Pb von einem Ungleichgewicht zugunsten des ^{226}Ra ausgegangen werden. Auffällig verhalten sich auch ^{235}U und ^{227}Ac in den Profilen T131

und T312, weil ^{227}Ac überwiegt. Das Profil T312 lenkt die Aufmerksamkeit auch dadurch auf sich, dass es die geringsten nuklidspezifischen Inventare aufweist. Dagegen sind die Inventare von T311 größer als von T132, obwohl T311 an der Vereinigten Mulde liegt, wo erwartet werden könnte, dass dort kleinere Inventare zu finden sind als an der Zwickauer Mulde. ^{228}Ra und ^{228}Th erfüllen dagegen die Erwartung, dass sie im Gleichgewicht vorliegen.

Die Profile mit den größten Inventaren an ^{137}Cs sind T132 und T311, wobei das Maximum bei T311 auftritt. Das Profil mit dem kleinsten Inventar ist T312. Für Deutschland wird die Depositionsdichte aufgrund des Kernwaffenfallouts um die Jahrtausendwende mit 2-4 kBq/m² angegeben [SSK2]. Dieser Bereich ist in das Diagramm von Abbildung (5.8) auf Seite 125 eingezeichnet worden. Daraus geht hervor, dass die Inventare von T132 und T311 deutlich über 4 kBq/m² liegen. Grundsätzlich kann dies die Folge eines partikelgebundenen Transports oder eines Transports in gelöster Form sein. Denkbar ist, dass dieser zusätzliche Eintrag aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl stammt.

5.5.3 Verteilung der Radionuklide

Die Diskussion der Profildaten soll mit einem Überblick über die ersten Auffälligkeiten bei allen Profilen beginnen. Anschließend werden die Aktivitätsverteilungen der einzelnen Profile detaillierter betrachtet, um die Ungleichgewichte in den Zerfallsreihen und damit den bergbaulichen Einfluss zu beurteilen. Die Komplexität der Datenstruktur veranlasste dazu, die Profile nach Auffälligkeiten in den Ungleichgewichten und Korrelationen zu besprechen und nicht nach der Abfolge ihrer Horizonte. Diskussionsgrundlage sind neben den Aktivitäten, die im Anhang auf den Seiten 199-202 nachgeschlagen werden können, die Abbildungen (5.11) und (5.12) auf den Seiten 129 und 130. Sie stellen für jedes Profil die Aktivitätsverteilungen der einzelnen Nuklide aus der Uran-Radium- und der Thorium-Reihe in Abhängigkeit von der Tiefe dar. Erforderliche Verträglichkeitsprüfungen wurden nach Gleichung (3.61) von Seite 57 durchgeführt. Um Korrelationen zu quantifizieren, fand die Ausgleichsrechnung nach Kapitel 3.4 auf Seite 43 Verwendung. Eine Besonderheit dieses Datenausgleichs ist, dass die Unsicherheiten von beiden gegeneinander aufgetragenen Messwerten berücksichtigt werden. In den Legenden der Korrelationsdiagramme befindet sich deshalb der Hinweis „Fit $u(X)$ & $u(Y)$ “.

Die Diskussion soll mit ^{228}Ra und ^{228}Th beginnen, weil ihre spezifischen Aktivitäten in verhältnismäßig geringem Maß zwischen 25 und 64 Bq/kg schwanken und nahezu gleichförmig über alle Horizonte verteilt sind. Wegen der aus geologischer Sicht kurzen Halbwertszeit von ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,8$ a) kann es stellvertretend für ^{232}Th betrachtet werden. Da auch seine Enkeltochter ^{228}Th eine kurze Halbwertszeit von 1,9 Jahren besitzt, sollten die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th nahezu übereinstimmen. Unter der Annahme einer linearen Modellfunktion $f(x) = a_1 \cdot x$ sind die spezifischen Aktivitäten beider Nuklide hoch korreliert. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 97 %. Dabei liegt das mittlere Verhältnis $a(^{228}\text{Th})/a(^{228}\text{Ra})$ bei $(0,96 \pm 0,01)$. Die Abbildung (5.9) gibt einen Überblick über die Korrelation der Daten. Darüber hinaus fielen Verträglichkeitsprüfungen der Wertepaare positiv aus, womit davon ausgegangen werden kann, dass sich beide Nuklide im Gleichgewicht befinden. Wegen der gegenüber geologischen Zeiträumen sehr kurzen Halbwertszeiten der Nuklide kann es daher in jüngster Vergangenheit keine Störungen des Gleichgewichts gegeben haben.

Werden ^{226}Ra und ^{228}Ra gegeneinander aufgetragen, so scheinen einige Messpunkte, bei denen die spezifischen Aktivitäten von ^{226}Ra kleiner als 200 Bq/kg sind, eine Korrelation aufzuweisen.

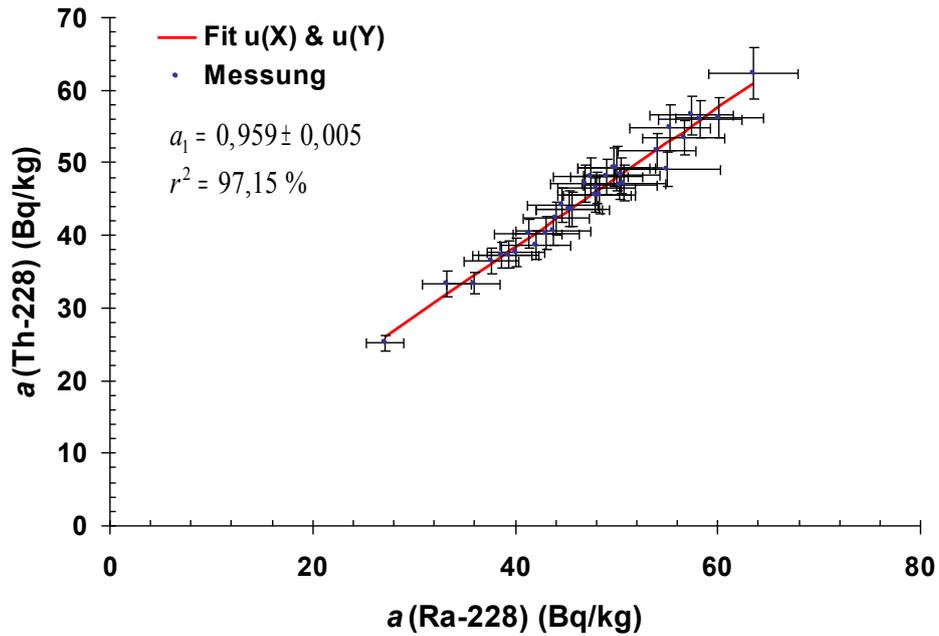


Abbildung 5.9: Korrelation zwischen ^{228}Ra und ^{228}Th über alle Profilproben. Die Ausgleichsrechnung ergibt eine hohe Korrelation der Datenpunkte unter der Annahme eines linearen Modells.

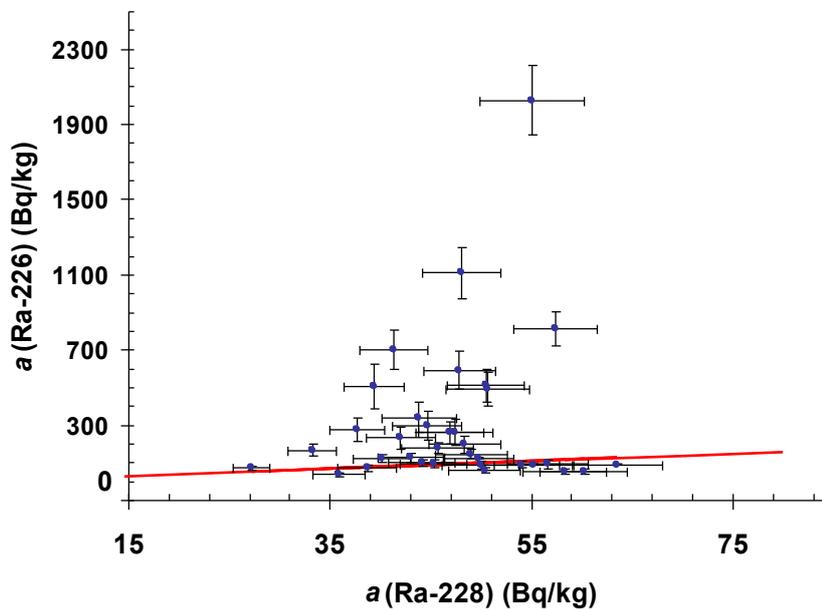


Abbildung 5.10: Korrelation zwischen ^{226}Ra und ^{228}Ra über alle Profilproben. Eingezeichnet ist eine Gerade (rot), in deren unmittelbarem Bereich Datenpunkte liegen, die Aktivitätsverhältnisse von Akzessorien in Gesteinen repräsentieren. Deutlich zu sehen, ist die Aufprägung von ^{226}Ra , die ohne jede Korrelation vorliegt.

Sie liegen in der Nähe der rot eingezeichneten Geraden von Abbildung (5.10) auf Seite 127. Nach [GRS96] gehören die Punkte möglicherweise zu einem $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ -Verhältnis, das in den Akzessorien von Gesteinen zu finden ist. Alle übrigen Punkte sind ohne Korrelation aufgesetzt und signalisieren, dass ein Eintrag von ^{226}Ra aus anderen Quellen stattgefunden hat.

Insgesamt folgt daraus, dass die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th in den Profilen beider Testflächen nur in geringem Masse schwanken und unabhängig von Verlagerungen in der Uran-Radium-Reihe zu sein scheinen. Gleichzeitig fällt bereits hier ein erhöhter Eintrag von ^{226}Ra auf.

In den Horizonten 50-65 cm und 75-85 cm des Profils T131 weichen die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th merklich von den Werten aller übrigen Horizonte nach unten hin ab. Eine Verträglichkeitsprüfung mit dem Wert jeweils davor und danach fiel negativ aus. Auffällig ist außerdem, dass auch die spezifischen Aktivitäten der Mitglieder aus der Uran-Radium-Reihe zu kleineren Werten tendieren. Ähnliche Situationen liegen in dem Horizont 53-58 cm des Profils T311 und in dem Horizont 35-45 cm des Profils T312 vor, siehe Abbildung (5.12) auf Seite 130. In dem Korrelationsdiagramm für ^{226}Ra und ^{228}Ra liegen die zu den drei Horizonten gehörigen Messpunkte in der Nähe zur eingezeichneten Geraden. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass diese Horizonte nur in geringem Maß bergbaulich beeinflusst worden sind.

Das Profil T131 kann in drei Bereiche unterteilt werden. Der erste umfasst den Horizont 0-15 cm. In ihm liegen die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb zwischen 338 und 675 Bq/kg. Auf ihn folgt der zweite Bereich bis zu einer Tiefe von 35 cm. Hier treten die größten spezifischen Aktivitäten überhaupt auf. Das Minimum beträgt etwa 335 Bq/kg (^{210}Pb), das Maximum 3150 Bq/kg (^{230}Th).

Im Horizont 20-25 cm lassen sich die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb wie folgt anordnen:

$$a(^{238}\text{U}) < a(^{210}\text{Pb}) < a(^{226}\text{Ra}) < a(^{230}\text{Th}).$$

Ab einer Tiefe von 35 cm fallen die spezifischen Aktivitäten aller Nuklide mit Ausnahme des ^{238}U auf das Niveau von ^{228}Ra und ^{228}Th . ^{238}U erreicht dieses erst in einer Tiefe von 50 cm. Ein kleines Nebenmaximum erreichen die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U und ^{230}Th in dem Horizont 72-75 cm. Dort liegen sie bei knapp 200 Bq/kg.

Auch das Profil T132 lässt sich in drei Abschnitte gliedern. Der erste erstreckt sich über die ersten drei Horizonte bis zu einer Tiefe von 38 cm. Hier liegen die spezifischen Aktivitäten der Mitglieder aus der Uran-Radium-Reihe zwischen 200 und 650 Bq/kg. Der zweite Abschnitt schließt sich direkt an den ersten an und reicht bis zu einer Tiefe 58 cm. Dort nehmen die spezifischen Aktivitäten derselben Nuklide Werte im Bereich von 200 bis 1020 Bq/kg an. Die Verteilung hat hierbei die Form eines stark verbreiterten Peaks. Im dritten Abschnitt (58-100 cm) sind alle Werte kleiner als 200 Bq/kg.

Das Profil T311 ist zweigeteilt. Der erste Teil reicht bis zu einer Tiefe von 53 cm, der zweite bis zur Probenahmentiefe von 100 cm. Bis in die Tiefe von 53 cm steigen die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe an. Die Werte liegen dabei zwischen etwa 153 und 516 Bq/kg. Die Rangfolge der spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb lautet:

$$a(^{238}\text{U}) \geq a(^{230}\text{Th}) > a(^{226}\text{Ra}) > a(^{210}\text{Pb}).$$

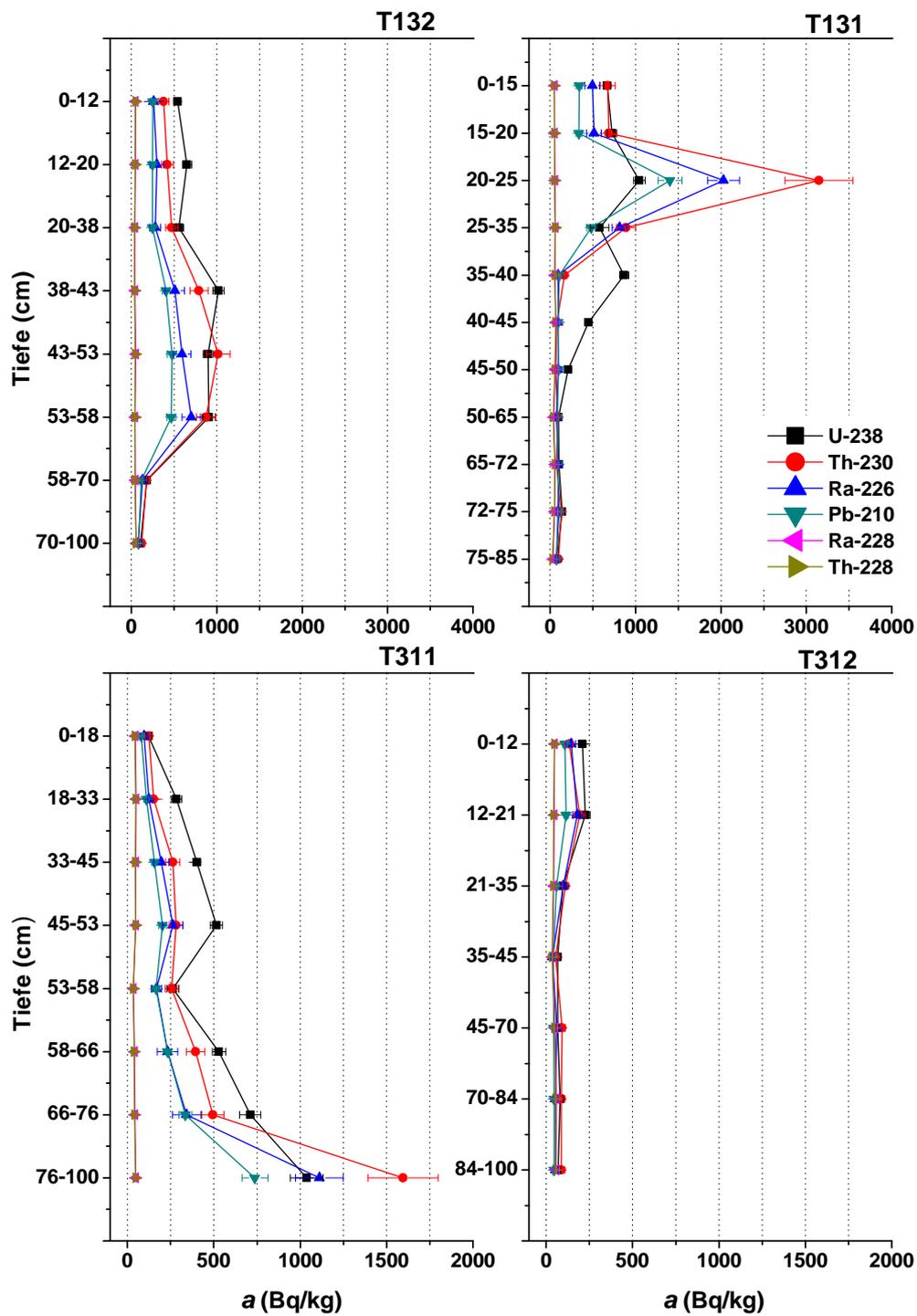


Abbildung 5.11: Verteilungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. Um die Unterschiede in den spezifischen Aktivitäten der Profile herauszustellen, sind die Achsen der Diagramme jeder Testfläche gleichskaliert.

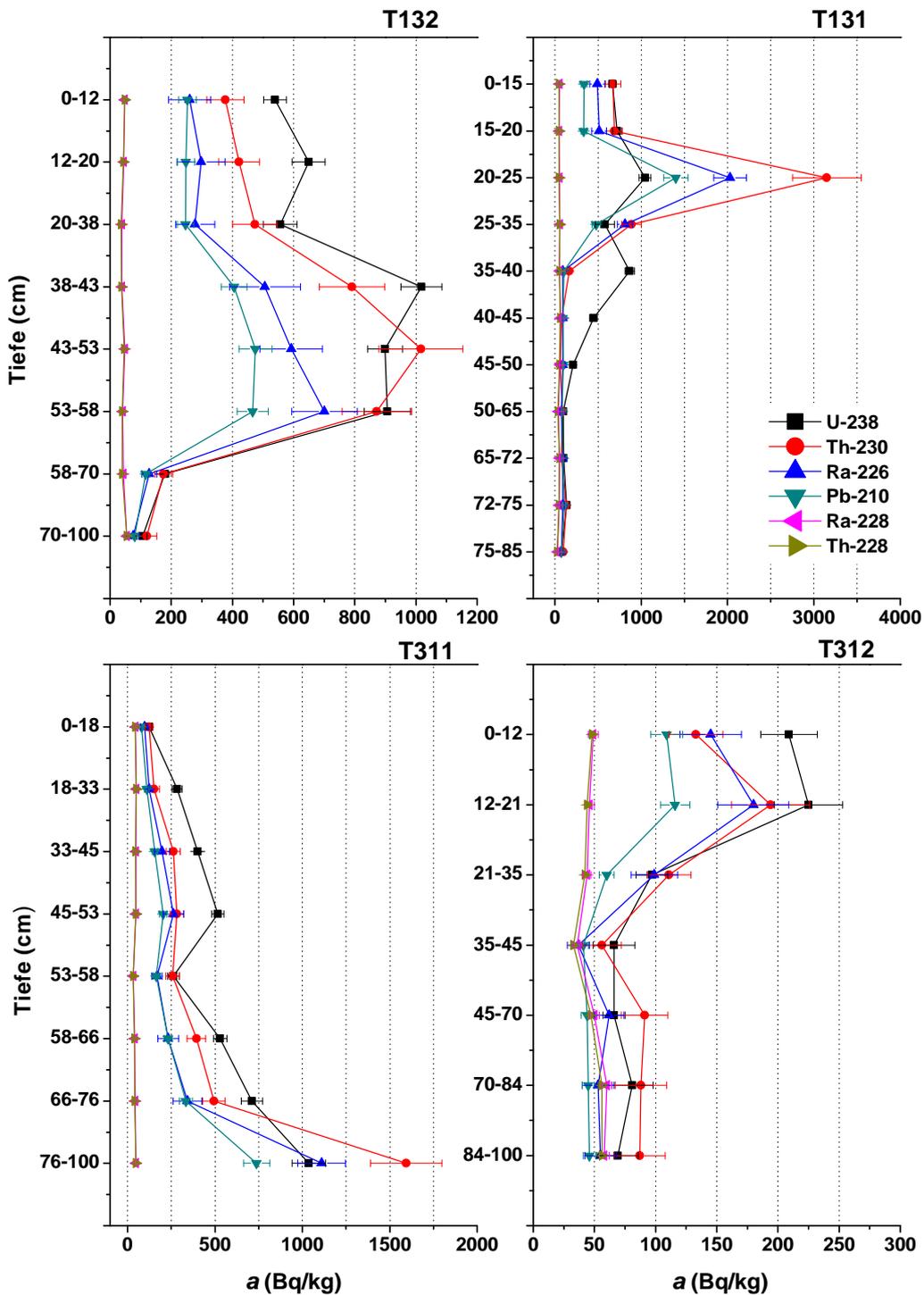


Abbildung 5.12: Verteilungen der spezifischen Aktivitäten in den Profilen der Testflächen 13 und 31. Um die Feinheiten der Radionuklidverteilungen herauszustellen, sind die Achsen der Diagramme jeder Testfläche verschieden skaliert.

In dem Horizont 53-58 cm des zweiten Teils gehen die Werte der spezifischen Aktivitäten von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb wieder zurück. Am deutlichsten ist das beim ^{238}U . Die spezifischen Aktivitäten der vier Nuklide befinden sich dann in dem Bereich von 164 bis 263 Bq/kg. Von dort aus steigen die Werte bis in den letzten Horizont an. In diesem liegen die Werte der Nuklide zwischen 737 und 1560 Bq/kg. Insgesamt vermittelt die Verteilung der spezifischen Aktivitäten den Eindruck, dass die Radionuklide nach unten durchgewandert sind.

Auch beim Profil T312 ist eine Zweiteilung zu erkennen. Im ersten Teil nehmen die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium Reihe bis zu einer Tiefe von 45 cm ab. Ihr Wertebereich erstreckt sich von 37 bis 208 Bq/kg. Der Horizont 35-45 cm weist die Besonderheit auf, dass auch die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th auffallend kleine Werte im Bereich von 33 bis 66 Bq/kg annehmen. Hierauf folgt der zweite Teil bis zu einer Tiefe von 100 cm. Dort steigen alle Werte wieder geringfügig an und liegen zwischen 44 und 91 Bq/kg.

Der Vergleich aller vier Profile zeigt, dass die spezifischen Aktivitäten auf der Testfläche 31 zu kleineren Werten tendieren. Für die oberen 10 cm des Bodens, über die sich der Hauptteil des Wurzelwerks der Weidepflanzen erstreckt, bedeutet das, dass kleinere Radionuklidmengen pflanzenverfügbar sind. Wenn aber größere Tiefen berücksichtigt werden, können auch hier hohe spezifische Aktivitäten auftreten.

Dass die Profile jeder Testfläche jeweils in die gleiche Anzahl von Abschnitten unterteilt werden können, spricht für eine gewisse Ähnlichkeit der Profile einer Testfläche, auch wenn die absoluten Werte und die Lage von Minima und Maxima verschieden sind. So hat es offenbar auf Testfläche 13 einen stark erhöhten Eintrag von Radionukliden gegeben. Dieser konzentriert sich im Profil T131 peakförmig auf den Horizont 20-25 cm. Von einem solchen Eintrag ist auch T132 betroffen. Dort ist der Peak jedoch weiter nach unten gewandert und hat sich verbreitert. Auch die Profile T311 und T312 ähneln sich. So existiert in beiden Profilen ein Horizont, in dem die Radionuklidkonzentrationen merklich zurückgehen, um danach wieder anzusteigen. Nur die absoluten Größen der Werte und das Ausmaß der Änderungen sind in T312 deutlich kleiner. Diese Gemeinsamkeiten dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass sich die Böden hinsichtlich ihrer Affinität gegenüber den Radionukliden und der Geschwindigkeit, mit der diese nach unten gewandert sind, stark unterscheiden. Dass die Wanderung der Radionuklide in den Profilen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten stattgefunden hat, wird anhand der ^{137}Cs -Verteilungen plausibel.

Die Abbildungen (5.13) und (5.14) auf den Seiten 132-133 zeigen die Verteilungen der untersuchten Mitglieder aus der Uran-Radium-Reihe und die Verteilung von ^{137}Cs für das jeweilige Profil. Das Profil T132 sticht dabei besonders hervor. Hier sind zwei ^{137}Cs -Peaks in den Horizonten 12-20 cm und 53-58 cm zu erkennen, zu denen Maximalwerte von 20 und 25 Bq/kg gehören. Der verbreiterte Peak der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe liegt in etwa zwischen den beiden ^{137}Cs -Maxima. Zwischen 1955 und 1963 sind die meisten oberirdischen Kernwaffentests durchgeführt worden, so dass das untere Maximum im Horizont 53-58 cm dieser Periode zugeordnet werden könnte [BfZ]. Mit einer Festlegung auf das Jahr 1960 würde das bedeuten, dass die oberen 58 cm des Profils die radioökologischen Ergebnisse der letzten 49 Jahre wiedergeben. Dieser Zeitraum überschneidet sich mit der Phase des intensiven Uranbergbaus in Sachsen. Daher ist es naheliegend, dass der verbreiterte Peak der natürlichen Radionuklide die Geschichte des Uranbergbaus zu Zeiten der SDAG WISMUT widerspiegelt.

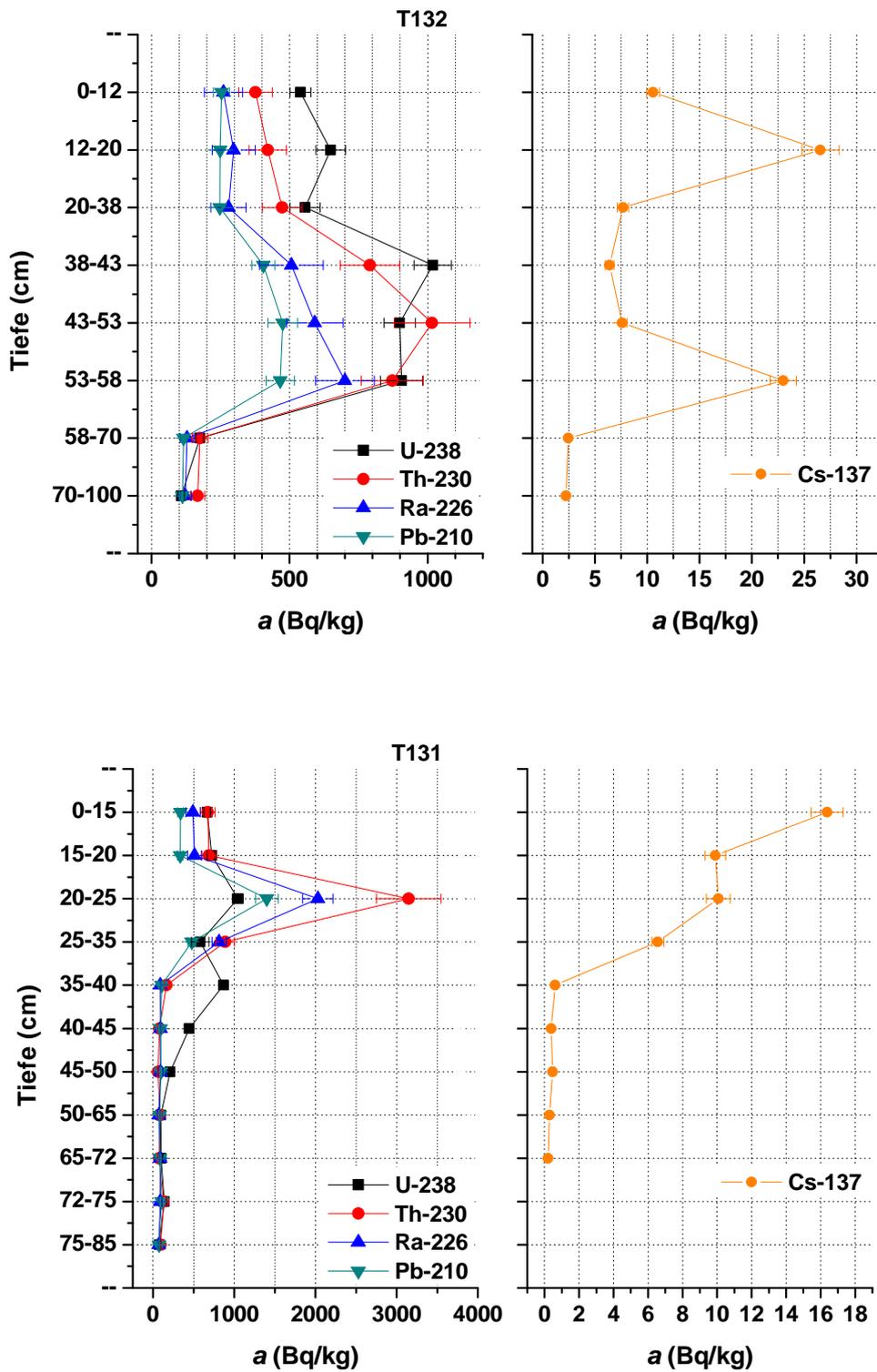


Abbildung 5.13: Vergleich der Verteilungen von ^{137}Cs und den Nukliden aus der Uran-Radium-Reihe für die Profile von Testfläche 13.

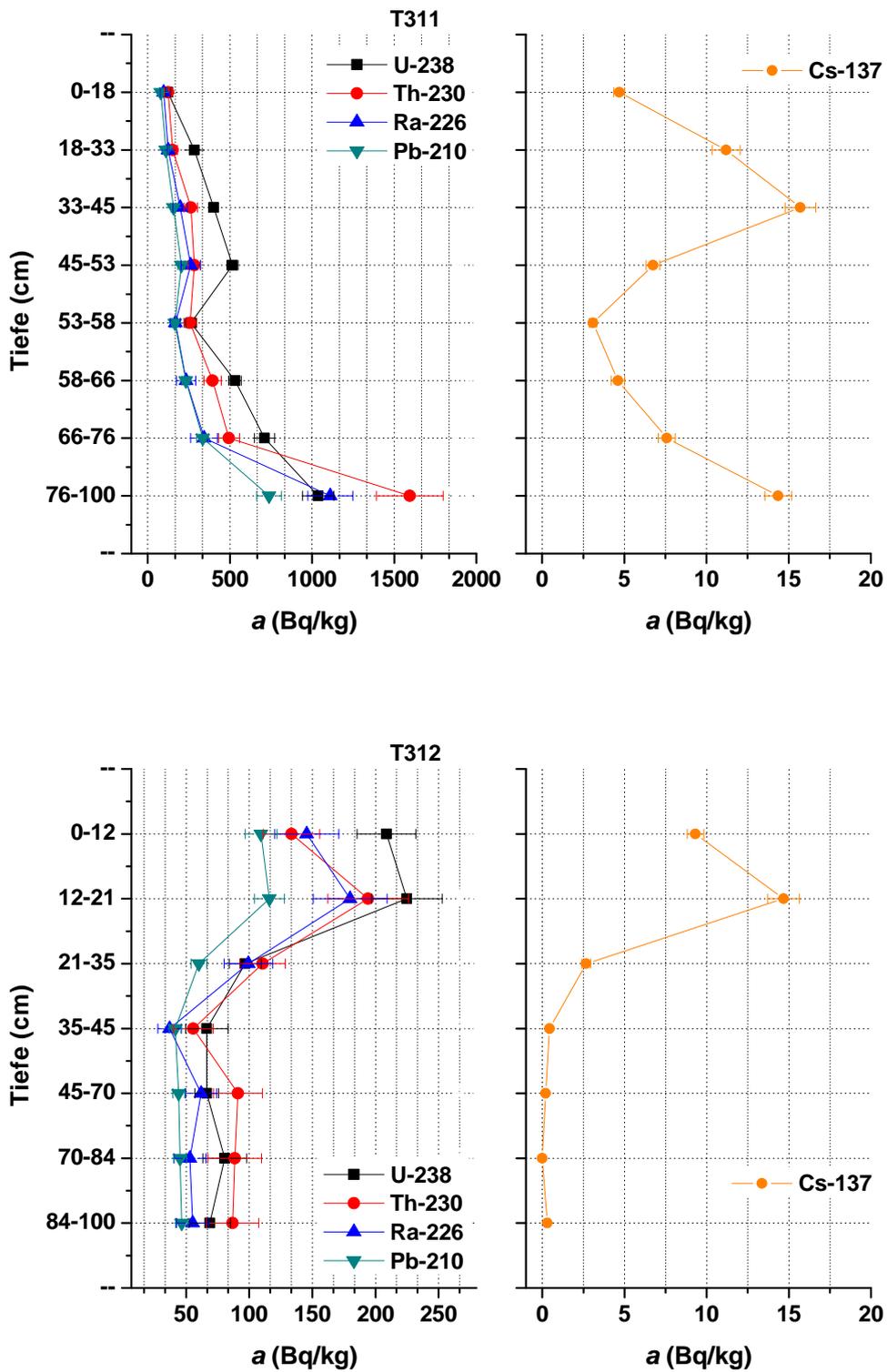


Abbildung 5.14: Vergleich der Verteilungen von ^{137}Cs und den Nukliden aus der Uran-Radium-Reihe für die Profile von Testfläche 31.

Das ^{137}Cs -Maximum des Horizonts 12-20 cm ließe sich dem Reaktorunfall von Tschernobyl im Jahre 1986 zuordnen. Die Graphik zum Profil T311 zeigt, dass es auch dort zwei Maxima hinsichtlich ^{137}Cs zu geben scheint. Beide liegen jedoch deutlich tiefer, als das in T132 der Fall ist, und erreichen Werte von 15 Bq/kg. Allerdings ist davon auszugehen, dass das untere Maximum nicht vollständig mit der aufgegrabenen Tiefe von 100 cm erfasst worden ist. Wie die Betrachtung der Inventare ergeben hat, sind in T311 die größten Radionuklidmengen deponiert worden, sodass es sein kann, dass das untere ^{137}Cs -Maximum noch größer ist. Dabei ähneln die Verteilungen der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe der ^{137}Cs -Verteilung. Das führt insgesamt zu dem Schluss, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Nuklide in T311 gegenüber T131 deutlich erhöht ist. Das wird unterstützt durch die bodenkundlichen Daten. In den oberen 58 cm trat vorwiegend sandiger Schluff auf, der die Wanderung der Radionuklide im Vergleich mit dem Lehm, der in den tieferen Horizonten zu finden war, weniger behindern sollte. Damit treten in T311 gleich zwei Besonderheiten zu Tage:

1. hohes Radionuklidinventar und
2. hohe Migrationsgeschwindigkeit.

Die unmittelbare Nähe der Profilgruben einer Testfläche legt es nahe, davon auszugehen, dass T131 von den gleichen Ereignissen wie T132 beeinflusst worden ist. Dann sollte es eine Verbindung zwischen den Peaks von T131 und T132 geben. Der Boden in T131 hat sich aber offenbar anders verhalten als der in T132. Denn in den Horizonten unterhalb des Peaks, der in der Tiefe von 20-25 cm liegt, nehmen die Radionuklidkonzentrationen deutlich ab. Scheinbar wirkt der Boden in diesem Horizont wie eine Radionuklid-Barriere. Einzig das ^{238}U konnte sich diesem Einfluss entziehen und ist in tiefere Schichten vorgedrungen. Die Wirkung dieses Horizonts als Barriere wird dadurch untermauert, dass der Boden dort tonhaltiger war als in den Horizonten davor und danach. Damit wäre die Sorptionsfähigkeit des Tons eine mögliche Erklärung für die erhöhten Radionuklidkonzentrationen. Die ^{230}Th -Konzentration zeigt mit etwa 3 kBq/kg an, wie hoch die ^{238}U -Konzentration einst gewesen sein könnte. Da ^{230}Th -Verbindungen eher schwer löslich sind, verblieb es in diesem Horizont und gibt heute Zeugnis von dem einstigen Ausmaß der ^{238}U -Konzentration. Hinsichtlich der Fixierung der natürlichen Radionuklide in den oberen 25 cm von T131 ergibt sich für ^{137}Cs ein ähnliches Bild. Die beiden in T132 zu sehenden Peaks scheinen in den oberen 25 cm von T131 zusammengeschoben zu sein, Abbildung (5.13). Für T132 kann also festgehalten werden:

1. kleineres Inventar und
2. kleinere Migrationsgeschwindigkeit.

Allerdings muss im Hinblick auf das Inventar darauf hingewiesen werden, dass T131 nur bis zu einer Tiefe von 85 cm aufgegraben wurde. Dieser Einwand wird jedoch dadurch entschärft, dass ab dieser Tiefe eine mächtigere Kiesschicht auftrat, weswegen es weniger wahrscheinlich ist, dass innerhalb der nächsten 15 cm ein erheblicher Beitrag zum Inventar geleistet wird.

Der Vergleich der Profile von Testfläche 31 ergibt ein ähnliches Bild. Während T311 ein hohes Inventar aufweist und eine hohe Migrationsgeschwindigkeit ermöglicht, ist das Inventar in T312 am kleinsten und alle Radionuklide konzentrieren sich mit geringen Konzentrationen in den oberen 21 cm. Dort wurde sandiger Schluff mit einem Tonanteil von 12 % vorgefunden.

Der Ton könnte eine Erklärung dafür liefern, dass die Radionuklide dort fixiert sind. Im Überblick lässt sich demnach für T312 formulieren:

1. geringstes Inventar und
2. kleinste Migrationsgeschwindigkeit.

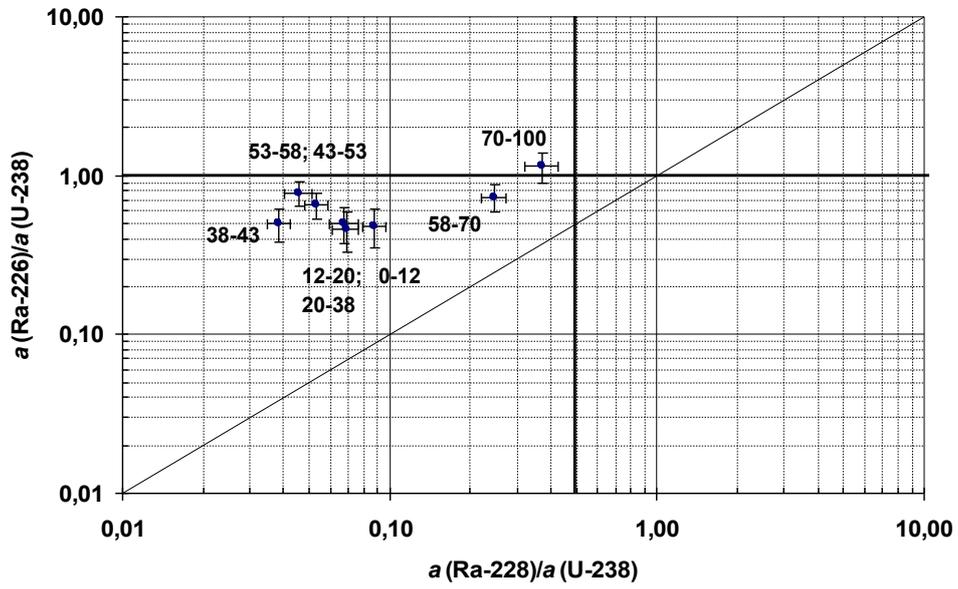
5.5.4 Auswerten der Radionuklidverhältnisse

Mit Hilfe von 3-Nuklid-Plots sollen im Folgenden die Ungleichgewichte in den Zerfallsreihen untersucht und Erklärungsmöglichkeiten gegeben werden. Die Abbildungen (5.15)-(5.18) auf den Seiten 136-142 zeigen die erstellten 3-Nuklid-Plots. Die Ausführungen zu den Ungleichgewichten auf Seite 34 dienen dazu als Grundlage. Um eine objektive Entscheidungshilfe zu erhalten, wurden die erforderlichen Aktivitätsverhältnisse berechnet und mit Hilfe der Verträglichkeitsprüfung von Seite 57 überprüft, ob sie mit dem jeweiligen Richtwert von Seite 34 verträglich sind. Wenn sie davon abwichen, wurde die Richtung der Abweichung ermittelt. Auf diese Weise wurde entschieden, ob zwei Nuklide im Gleichgewicht stehen oder ob ein anthropogener Einfluss vorhanden ist. Die Tabelle (B.29) auf Seite 211 zeigt die so bestimmten Entscheidungshilfen. Wie ihr Name schon sagt, sind sie nur als Hilfen gedacht und müssen im Einzelnen überprüft werden.

Profil T131: Das Profil T131 zeichnet sich durch eine Auffälligkeit hinsichtlich der Verhältnisse $a(^{226}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ und $a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ aus. Die Verhältnisse der Horizonte zwischen den Tiefen 35 und 75 cm sind hochkorreliert. Sie liegen dicht bei der Ausgleichsgeraden, die in die untere Graphik von Abbildung (5.15) eingezeichnet ist. Die Steigung der Ausgleichsgeraden (= Ursprungsgerade in linearer Darstellung) beträgt $(1,59 \pm 0,06)$, und ihr Bestimmtheitsmaß liegt bei 96 %. Diese sechs Punkte befinden sich im Korrelationsdiagramm von ^{226}Ra und ^{228}Ra auf Seite 127 unterhalb der dort gezeigten Ausgleichsgeraden insbesondere am rechten Rand. Sie sollten damit das Aktivitätsverhältnis zwischen ^{226}Ra und ^{228}Ra repräsentieren, wie es in den Akzessorien von Gesteinen auftritt. Nichtsdestotrotz sind die $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse von fünf der sechs Horizonte kleiner als 0,5. Beim Horizont 65-72 cm kann im Rahmen der Verträglichkeitsprüfung auf eine Identität mit 0,5 geschlossen werden.

Für alle Horizonte ab einer Tiefe von 35 cm befinden sich ^{226}Ra und ^{210}Pb im Gleichgewicht. Die $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse der Horizonte 35-40, 40-45, 45-50 und 73-75 cm sind kleiner 1, was besagt, dass Uran im Überschuss vorhanden ist. Als die Verteilungen der spezifischen Aktivitäten besprochen worden sind, ist bereits darauf hingewiesen worden, dass ^{238}U sehr wahrscheinlich aus dem Horizont 20-25 cm in die Horizonte 35-40, 40-45, 45-50 cm migriert ist. Die Aktivitätsverhältnisse bestätigen das an dieser Stelle, weshalb von einer Mobilisation von Uran ausgegangen werden kann. In den Horizonten 50-65 und 65-72 cm befinden sich ^{238}U und ^{226}Ra im Gleichgewicht, weshalb es im ersten Moment vernünftig erscheint, darauf zu schließen, dass erzhaltiges Material aufgetragen worden ist. Dem widersprechen aber die geringen Aktivitäten der Nuklide und die Vermutung, dass die Geschichte des Uranbergbaus in den oberen 25 cm zu finden ist. Da sich ^{238}U und ^{230}Th ab einer Tiefe von 50 cm auch im Gleichgewicht befinden, ist es sinnvoller davon auszugehen, dass eine Verlagerung von feinen Partikeln stattgefunden hat, die ^{238}U und ^{230}Th im Gleichgewicht mit sich genommen haben. Die bodenkundlichen Daten würden einen solchen Prozess erlauben.

Profil T132



Profil T131

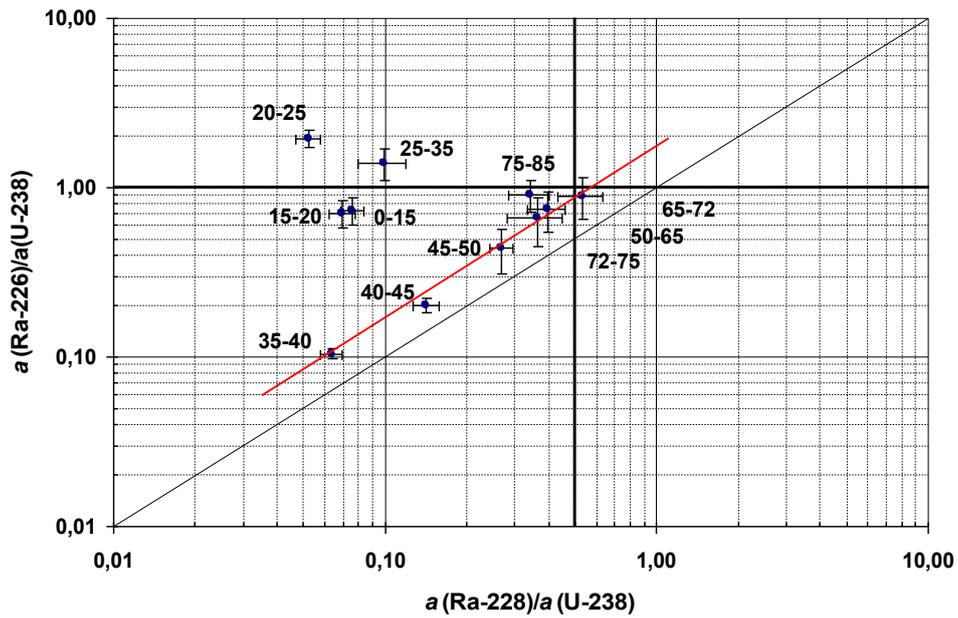
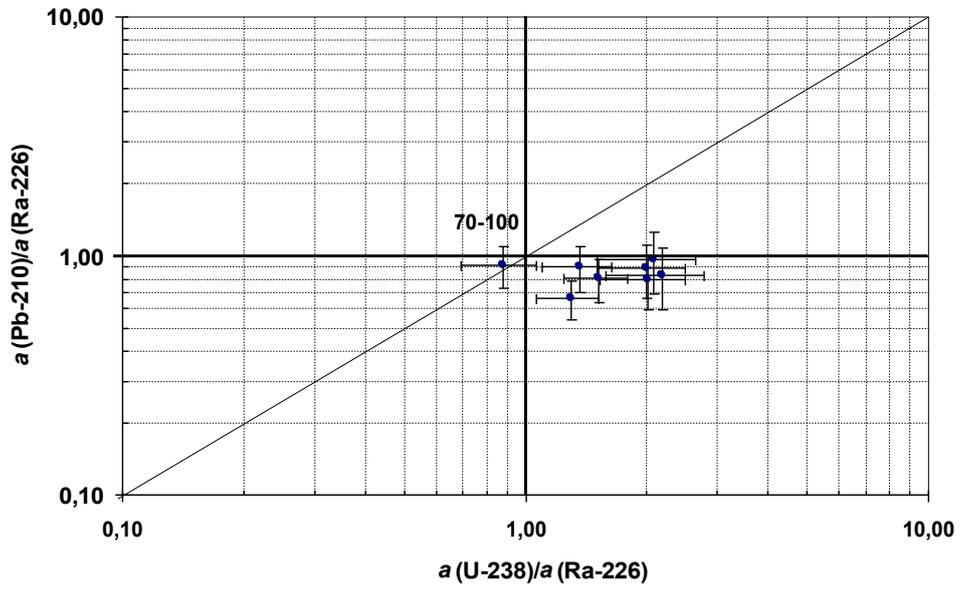


Abbildung 5.15: 3-Nuclid-Plots der Nuklide ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{238}U für die Profile der Testfläche 13. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.

Profil T132



Profil T131

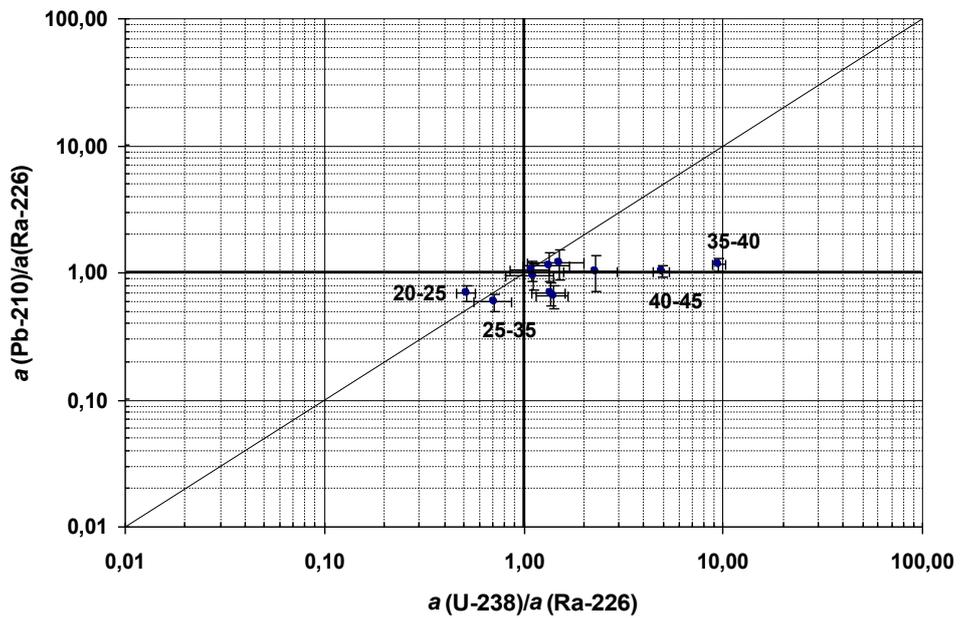


Abbildung 5.16: 3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{210}Pb , ^{238}U und ^{226}Ra für die Profile der Testfläche 13. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.

Ab einer Tiefe von 35 cm enthielt die Bodenmatrix erhöhte Sandanteile, durch die feinere Partikel hindurchwandern können. Solche wurden als Lehm zwischen 65 und 75 cm gefunden. Daneben kann gerade bei den Horizonten ab einer Tiefe von 50 cm nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bereits um geogenes Niveau handelt, weil ihre $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse nahe bei 0,5 liegen, und die Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium- und Uran-Actinium-Reihe dort kleiner als 130 Bq/kg sind. Das fällt in den Bereich, der in den Berechnungsgrundlagen Bergbau für den natürlichen Untergrund angegeben wird [BgB06].

Bei dem Horizont 20-25 cm lassen die Aktivitätsverhältnisse formal den Schluss zu, dass ein Eintrag von Tailing-Material stattgefunden hat oder Radium gefällt worden ist. Das geht jedoch nicht mit den Aktivitäts-Verteilungen der Nuklide konform. ^{230}Th dominiert die spezifischen Aktivitäten und zeigt an, wie hoch die Konzentration des Urans ursprünglich gewesen sein könnte. Dieses scheint jedoch weitergewandert zu sein, was dazu geführt hat, dass die ^{238}U -Konzentration unter die des ^{226}Ra gefallen ist, das gebunden blieb. Dafür sprechen die Inventarberechnungen über die Horizonte 20-25 cm bis 45-50 cm, innerhalb der ^{238}U migriert ist. Innerhalb dieser Horizonte sind die Inventare von ^{238}U und ^{226}Ra miteinander verträglich. Sie betragen für das ^{238}U (164.250 ± 12.012) Bq/m² und für das ^{226}Ra (154.613 ± 19.333) Bq/m². Eine Verträglichkeit zwischen ^{230}Th und ^{238}U ist jedoch nicht gegeben. An dieser Stelle muss auf einen weiteren außergewöhnlichen Aspekt hingewiesen werden. In demselben Horizont befinden sich ^{235}U und ^{227}Ac im Ungleichgewicht. Die spezifische Aktivität von ^{227}Ac liegt bei 130 Bq/kg, während die von ^{235}U nur 50 Bq/kg beträgt. Das Gleichgewicht bleibt bis in eine Tiefe von 50 cm massiv gestört. Dabei springt die spezifische Aktivität von ^{227}Ac beim Übergang von dem Horizont 25-35 cm in den Horizont 35-40 cm von 36 auf 4 Bq/kg. Offenbar wird es stark von dem Boden zwischen 20 und 35 cm gebunden, während das Uran weiterwandert. Wenn also auch die spezifische Aktivität von ^{227}Ac anzeigen sollte, wie hoch die ^{238}U -Konzentration einmal gewesen ist, dann müsste das 21,7-fache der spezifischen Aktivität des ^{227}Ac mit der spezifischen Aktivität von ^{230}Th übereinstimmen. Genau das ist ihm Rahmen einer Verträglichkeitsprüfung der Fall. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen Eintrag von erzhaltigem Material handelt, in dem sich die Radionuklide am Anfang im Gleichgewicht befanden. Die Bodenmatrix bestand im wesentlichen aus Schluff, der es im Zusammenhang mit dem Vorigen wahrscheinlich macht, dass der Horizont wie eine Radionuklid-Falle wirkt. Das bedeutet insgesamt: Obwohl ein Überschuss an ^{226}Ra und ^{227}Ac vorhanden ist, was auf einen Eintrag von Tailingmaterial hinweist, erscheint dies im Hinblick auf die offenbar hohe Mobilität des Urans eher unwahrscheinlich.

In den oberen vier Horizonten liegt ein Ungleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb vor. Dabei überwiegt ^{226}Ra . Blei sollte bei dem vorgefundenen pH-Wert von etwa 6 und dem Angebot an Tonmineralen, das in diesen Horizonten vorhanden war, nicht mobil sein [SR03]. Da auch ^{226}Ra eine hohe Affinität zu Tonmineralen besitzt und in natürlichen Wässern schlecht löslich ist, erscheint eine Trennung der beiden Nuklide aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eher unwahrscheinlich. Angenommen es hätte doch eine Auslaugung des Bleis stattgefunden, so müsste in tieferen Schichten mehr Blei zu finden sein, was nicht der Fall ist. Dieses Defizit geht mit den Inventarberechnungen konform, die bereits vorher gezeigt haben, dass zu wenig Blei vorhanden ist. Nicht auszuschließen ist, dass das aufgetragene Material, das diese Horizonte gebildet hat, von vornherein ein gestörtes Gleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb aufwies. Letzlich handelt es sich bei Sedimenten und Böden um offene Systeme, sodass eine Vielzahl von geochemischen Prozessen, aber auch Radonverluste stattfinden können, die Ungleichgewichte verursachen.

Die Horizonte 0-15 und 15-20 cm weisen die Besonderheit auf, dass auch ^{238}U und ^{226}Ra nicht im Gleichgewicht stehen, wobei ein Überschuss an ^{238}U vorhanden ist. Einen Eintrag von Uran als Folge einer Mobilisation aus darüberliegenden Schichten kommt nicht in Frage, weil es schon die oberen beiden Schichten sind. Eine Erklärungsmöglichkeit bestünde darin, dass das Uran aus einem einstmals aufgetragenen und dann wieder weggespülten Material stammt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bieten die Ungleichgewichte zwischen ^{238}U und ^{226}Ra in Wässern und Sedimenten. So ist es denkbar, dass das überschüssige Uran aus dem Wasser stammt, mit dem die Auenflächen überflutet werden. In [GRS96] findet sich der Hinweis, dass mindestens $10\ \mu\text{g}/\text{l}$ Uran im Wasser enthalten sein müssen, damit es zu nennenswerten Anreicherungen in Böden kommen kann. Die Arbeit von BEUGE et al. [Beu99] hat ergeben, dass die Urankonzentrationen im Wasser der Zwickauer Mulde in der Vergangenheit bis zu $600\ \mu\text{g}/\text{l}$ betragen haben. Ebenfalls ist dort festgestellt worden, dass der Urangehalt in den Sedimenten größer sein kann als ihr Radiumgehalt. Damit kommen Sediment und Muldewasser als Kontaminaten der Auenböden mit ^{238}U in Frage. Unter der Annahme, dass auch in der jüngsten Vergangenheit noch erhöhte Radionuklidkonzentrationen in Wässern und Sedimenten vorhanden gewesen sind, könnte das erklären, weshalb die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe in den beiden oberen Horizonten zwischen 250 und 650 Bq/kg und damit deutlich über den Aktivitäten liegen, die ab einer Tiefe von 50 cm vorzufinden sind.

Profil T132: In dem Profil 132 haben die Verträglichkeitsprüfungen der $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse ergeben, dass sie in allen Horizonten kleiner als 0,5 sind. Die $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse nehmen in fast allen Horizonten Werte kleiner 1 an und signalisieren ein Ungleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{238}U mit einem anthropogenen Überschuss an ^{238}U . Hiervon ausgenommen ist der Horizont 70-100 cm. Dort befinden sich ^{226}Ra und ^{238}U im Gleichgewicht. ^{226}Ra und ^{210}Pb liegen in fast allen Horizonten im Gleichgewicht vor mit Ausnahme des Horizonts 53-58 cm. Damit erlaubt es die Datenlage, in den oberen 53 cm von einer Mobilisation des Urans auszugehen. Das geht mit der Verteilung der Radionuklide in diesem Bereich konform. Denn der verbreiterte Peak zwischen 38 und 58 cm spricht für eine ausgeprägte Migration nach unten hin. Darüber hinaus ist bereits über die ^{137}Cs -Einträge plausibel gemacht worden, dass eine erhöhte Migrationsgeschwindigkeit in diesem Profil vorliegt. Die Bodenansprache hatte ergeben, dass der Boden bis zu der Tiefe von 70 cm sehr sandig war. Damit ist das Angebot an Tonmineralen, die die Radionuklide binden können, gering. Das bietet aber auch die Möglichkeit, dass der Migration von Uran in gelöster Form ein partikelgebundener Transport überlagert ist, der im Rahmen der variierenden Wasserstände durch den Sand hindurch stattfinden kann.

Der Horizont 53-58 cm weist die Besonderheit auf, dass ein Defizit an ^{210}Pb vorliegt. Damit stellt sich erneut die Frage, wie der Mangel an Blei zu erklären ist. Werden die Inventare an ^{226}Ra und ^{210}Pb für die letzten drei Horizonte berechnet und mit der Verträglichkeitsprüfung auf Übereinstimmung getestet, so ergibt sich, dass die Werte verträglich sind. Das weist darauf hin, dass womöglich Blei mobilisiert worden ist.

Auch wenn die $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse in den letzten beiden Horizonten 58-70 und 70-100 cm kleiner als 0,5 sind, so sprechen die geringen Aktivitäten von maximal 176 Bq/kg gegen einen direkten Eintrag von berbaulich beeinflusstem Material. Aus dem gleichen Grund sollte auch der Einfluss von gelöst migrierenden Radionukliden aus darüber liegenden Horizonten gering sein.

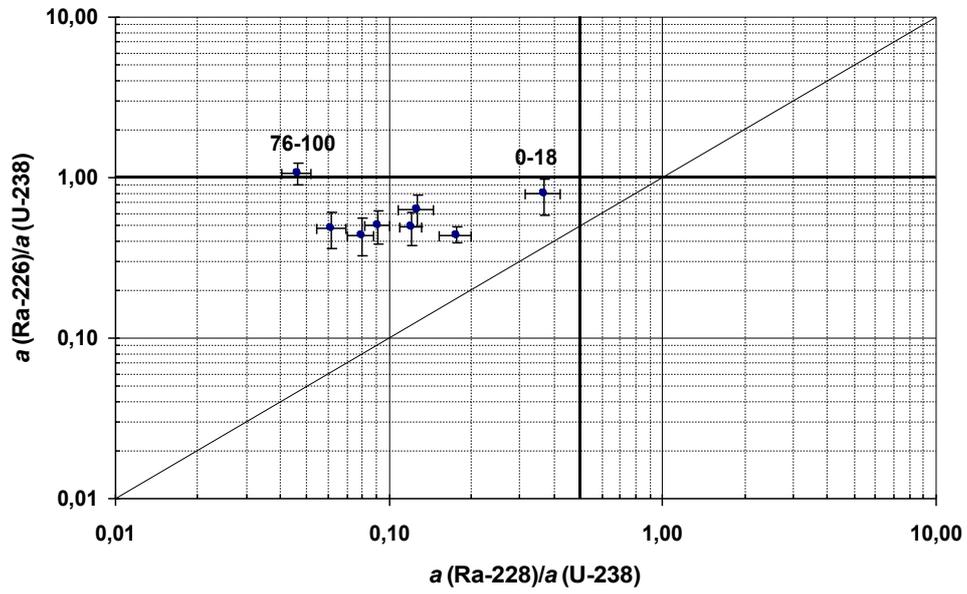
Ähnlich wie in T131 stellt der Transport von Partikeln, die bereits bergbaulich beeinflusst sind und in denen Ungleichgewichte vorliegen, durch den sandhaltigen Boden eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Aktivitätsverhältnisse dar.

Wie im Profil T131 sind die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe in den oberen drei Horizonten gegenüber den spezifischen Aktivitäten in den unteren beiden Horizonten erhöht. Sie liegen zwischen 247 und 473 Bq/kg. Dabei dominiert ^{238}U . Gerade für die oberen Horizonte kommen als Erklärungsmöglichkeiten die gleichen Prozesse in Frage, wie sie bereits für T131 diskutiert worden sind. Bei der Beurteilung der Aktivitätsverhältnisse in dem vorletzten Horizont muss wieder die Möglichkeit eingeräumt werden, dass die Migration von Uran in gelöster Form und partikelgebundener Transport gleichzeitig stattgefunden und den Horizont geringfügig beeinflusst haben. Im letzten Horizont liegen die spezifischen Aktivitäten zwischen 100 und 200 Bq/kg. ^{238}U befindet sich mit ^{226}Ra im Gleichgewicht, mit Thorium jedoch nicht. Inwieweit hier ein rein partikulärer Transport von ^{238}U und ^{226}Ra im Gleichgewicht stattgefunden hat oder ursprünglich einmal soviel ^{238}U wie ^{230}Th vorhanden gewesen ist bleibt ungeklärt.

Profil T311: Die Aktivitätsverhältnisse besitzen in T311 eine sehr übersichtliche Struktur. Der oberste und unterste Horizont heben sich von allen anderen ab, die sich in dem linken unteren Quadranten des entsprechenden Graphen in Abbildung (5.17) gruppieren. Der erste Horizont ist dadurch gekennzeichnet, dass ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , und ^{210}Pb miteinander im Gleichgewicht stehen. Das $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis ist kleiner als 0,5 und liegt aber noch verhältnismäßig dicht bei 0,5. Damit könnte es sich um einen Eintrag von bergbaulichem Material handeln, in dem Gleichgewicht zwischen den Nukliden herrscht. Die spezifischen Aktivitäten der betreffenden Nuklide einschließlich dem ^{230}Th liegen aber zwischen 79 und 124 Bq/kg, sodass es auch natürliches Material mit geogener Untergrund-Aktivität sein kann. In den darauffolgenden Horizonten bis zu einer Tiefe von 76 cm sind die $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse kleiner 1. ^{226}Ra und ^{210}Pb befinden sich dabei im Gleichgewicht. Die $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse fallen kleiner als 0,5 aus. Daher kann von einer Mobilisation des Urans ausgegangen werden. Das wird im Besonderen durch die Tatsache gestützt, dass die spezifische Aktivität von ^{230}Th bis auf den Horizont 53-85 cm kleiner ist als die von ^{238}U . Bis zu einer Tiefe von 53 cm nehmen die spezifischen Aktivitäten aller vier Nuklide zu. Dabei liegen die spezifischen Aktivitäten von ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb dicht beieinander, wenn auch nicht in jedem Fall übereinstimmend. Nicht auszuschließen ist, dass innerhalb des Profils auch ein Transport von Partikeln stattgefunden hat, in denen bereits Ungleichgewichte vorhanden gewesen sind. In dem Horizont 53-58 cm kommt es zu einer Einschnürung der spezifischen Aktivitäten, wobei sich ^{238}U und ^{230}Th sowie ^{226}Ra und ^{210}Pb paarweise im Gleichgewicht befinden. Die spezifischen Aktivitäten liegen dort zwischen 165 und 264 Bq/kg. Auffällig ist, dass in diesem Horizont auch die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th ein Minimum annehmen. Die Bodenansprache hatte in diesem Horizont schwach lehmigen Sand festgestellt. Da die Maxima der spezifischen Aktivitäten weiter unten zu finden sind, scheint der Horizont nur eine sehr geringe Rückhaltungsmöglichkeit für die Radionuklide zu besitzen. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich grundsätzlich um Bodenmaterial mit geringer Radioaktivität handelt.

Die folgenden Horizonte sind durch stark ansteigende Radionuklidkonzentrationen gekennzeichnet. Am auffälligsten verhält sich der letzte Horizont. In ihm kehrt sich das Verhältnis zwischen ^{238}U und ^{230}Th um, sodass die spezifische Aktivität des ^{230}Th mit etwa 1600 Bq/kg von allen Nukliden am größten ist. Auch ^{226}Ra und ^{210}Pb befinden sich nicht mehr im Gleichgewicht.

Profil T311



Profil T312

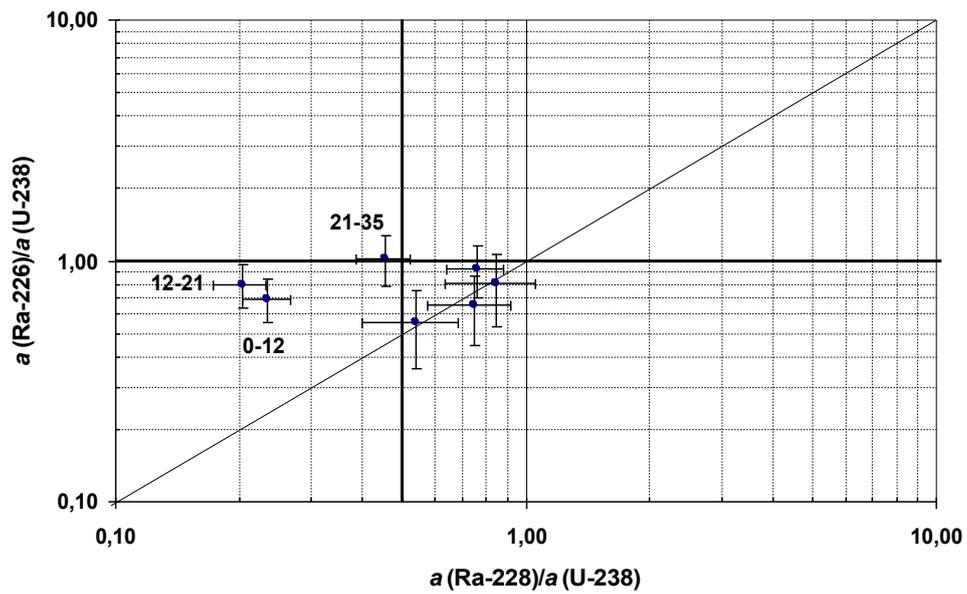
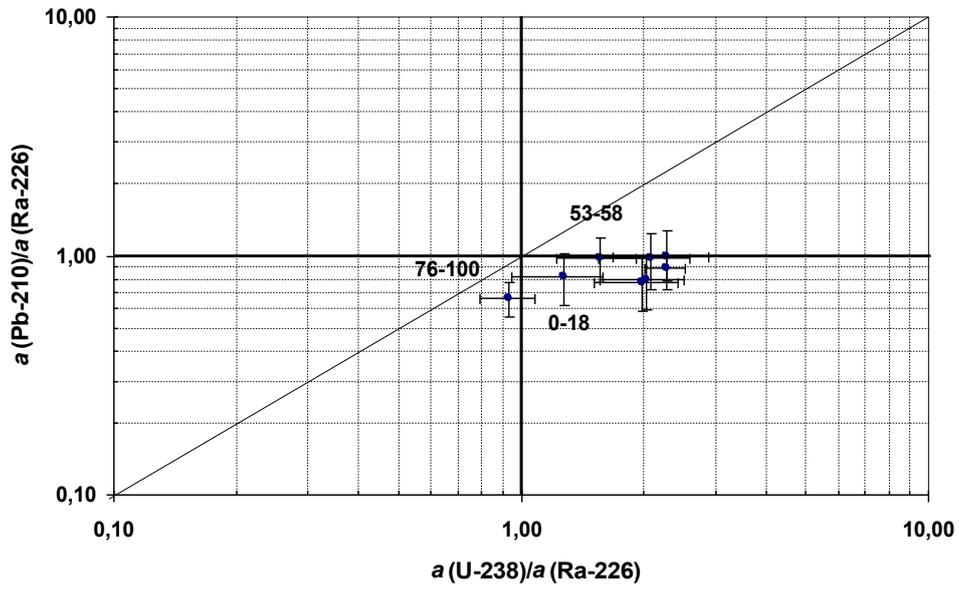


Abbildung 5.17: 3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{238}U für die Profile der Testfläche 31. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.

Profil T311



Profil T312

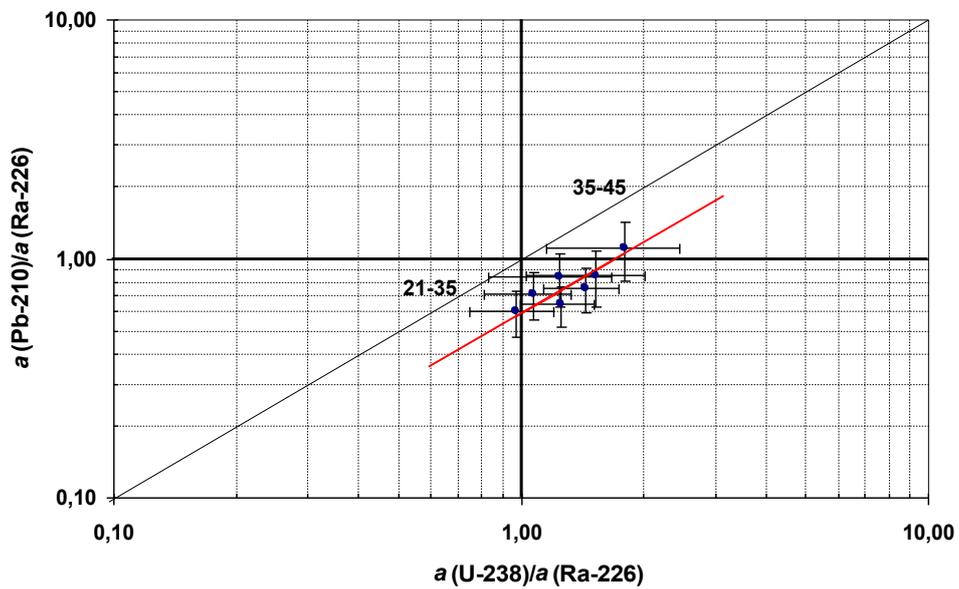


Abbildung 5.18: 3-Nuklid-Plots der Nuklide ^{210}Pb , ^{238}U und ^{226}Ra für die Profile der Testfläche 31. Das ufernahe Profil ist in der oberen Graphik dargestellt.

Zwar stimmen die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U und ^{226}Ra überein, doch erweckt die gesamte Situation eher den Eindruck, dass einmal eine mit ^{230}Th vergleichbar große Menge an ^{238}U vorhanden gewesen ist, die in gelöster Form zum größten Teil nach unten abgewandert ist. Darüber hinaus tritt ein erheblich gestörtes Gleichgewicht zwischen ^{235}U und ^{227}Ac auf, wobei ^{227}Ac überwiegt. Das ähnelt sehr stark den Verhältnissen in T131 20-25 cm. Ein Blick auf die bodenkundlichen Daten bestätigt dies, denn in dem Horizont T311 76-100 trat Lehm auf und es waren Hydromorphie-Merkmale zu erkennen. Eine weitere Besonderheit tritt beim ^{210}Pb auf. Bis zu einer Tiefe von 76 cm zeigen die Inventarberechnungen, dass sich ^{226}Ra und ^{210}Pb im Gleichgewicht befinden. Das deckt sich mit den entsprechenden Aktivitätsverhältnissen. Dennoch zeigen die nuklidspezifischen Inventarberechnungen, dass ^{226}Ra und ^{210}Pb für das ganze Profil nicht im Gleichgewicht sind. Das bedeutet möglicherweise, dass auch ^{210}Pb aus dem letzten Horizont mobilisiert worden ist.

Profil T312: Das Profil T312 lässt sich am einfachsten anhand der $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse strukturieren. In den Horizonten 0-12 und 12-21 cm sind sie kleiner 0,5. Die Horizonte 21-35 und 35-45 besitzen $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse gleich 0,5 und in allen weiteren Horizonten liegen sie darüber. Dabei sind die oberen beiden Horizonte verhältnismäßig stark durch einen Eintrag von ^{238}U beeinflusst. Im Falle des ersten Horizonts kann befinden sich ^{226}Ra und ^{238}U nicht im Gleichgewicht, während im zweiten von einem Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Insbesondere beim ersten Horizont ähnelt die Situation denen der Profile von Testfläche 13. Das hat zur Folge, dass hier die gleichen Erklärungsmöglichkeiten für die Aktivitätsverhältnisse gegeben sind. In den oberen beiden Horizonten herrscht darüber hinaus ein Ungleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb , wobei ^{226}Ra dominiert. Die spezifischen Aktivitäten der Nuklide liegen im Bereich zwischen 100 und 225 Bq/kg. Auffallend ist, dass die spezifischen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{230}Th übereinstimmen, sodass es den Anschein hat, dass Uran von oben in die Horizonte migriert ist. Gerade im Vergleich mit den deutlich kleineren spezifischen Aktivitäten in den Horizonten, die tiefer als 35 cm liegen, muss gefolgert werden, dass es einen, wenn auch verhältnismäßig geringen bergbaulichen Einfluss in den beiden oberen Horizonten gibt. Dieser nimmt bis in die Tiefe von 35 cm deutlich ab, um danach nicht mehr erkennbar zu sein. Die Bodenansprache hatte ergeben, dass jeder Horizont einen Schluffanteil besaß, teils lehm- oder tonhaltig. Im obersten Horizont betrug der Tonanteil 12 %. Möglicherweise ist dies ein Grund dafür, weshalb das Profil so wenig beeinflusst worden ist und die Radionuklide nur bis zu etwa 35 cm eingedrungen sind.

Die Aktivitätsverhältnisse in den Horizonten 35-45 und 70-84 cm erlauben es, dort von einer Uran-Mobilisation auszugehen. Allerdings liegen die spezifischen Aktivitäten ab einer Tiefe von 35 cm zwischen 37 und 91 Bq/kg, sodass bereits geogenes Niveau erreicht sein könnte. Dies wird dadurch unterstützt, dass die Aktivitätsverhältnisse in dem Horizont 84-100 cm eindeutig für ein natürliches geochemisches Niveau sprechen, von dem sich die vorherigen Horizonte ab einer Tiefe von 35 cm praktisch nicht unterscheiden.

Das Defizit an ^{210}Pb , das bereits bei der Berechnung der Inventare festgestellt worden ist und sich in den Ungleichgewichten zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb in den ersten drei und dem fünften Horizont bemerkbar macht, kann folgendermaßen erklärt werden. Da gerade die obersten beiden Horizonte einen bergbaulichen Einfluss aufweisen, besteht die Möglichkeit, dass das ^{210}Pb aus dem ^{226}Ra von aufgetragenem Material noch nicht bis ins Gleichgewicht nachgewachsen ist. Im fünften Horizont ist das $a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ bereits größer als 0,5. Außerdem scheinen die Radionuklide nur bis in den vierten Horizont migriert zu sein. Unter der Annahme, dass die Radionuklide der ersten vier Horizonte von Einträgen aus der Zeit SDAG WISMUT stammen,

wäre es denkbar, dass das ^{210}Pb -Defizit des fünften Horizonts auch durch eine Mobilisation des Bleis entstanden ist.

Desweiteren fällt auf, dass zwischen den Verhältnissen $a(^{210}\text{Pb})/a(^{226}\text{Ra})$ und $a(^{238}\text{U})/a(^{226}\text{Ra})$ eine schwache Korrelation besteht. Werden die Datenpunkte mit einer Ursprungsgeraden in linearer Darstellung ausgeglichen, ergibt sich eine Steigung von $(0,58 \pm 0,03)$ mit einem Determinationskoeffizienten von 76 %. Die Ausgleichsgerade ist als rote Linie in der unteren Graphik von Abbildung (5.18) auf Seite 142 zu sehen.

Eine weitere Korrelation deutet sich bei den Verhältnissen $a(^{226}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ und $a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ an. Die Datenpunkte aller Horizonte ab einer Tiefe von 35 cm liegen auf oder auffällig dicht bei der Geraden mit der Steigung 1, die in die untere Graphik von Abbildung (5.17) als Diagonale eingezeichnet ist. Die Datenpunkte liegen im Korrelationsdiagramm von ^{226}Ra und ^{228}Ra auf Seite 127 dicht bei der rot markierten Ausgleichsgeraden, sodass es sich wie im Falle von T131 wahrscheinlich um Verhältnisse handelt, die in den Akzessorien von Gesteinen auftreten. Das würde bedeuten, dass den Horizonten kein ^{226}Ra aufgeprägt worden ist.

Der Horizont 35-45 cm verlangt überdies, noch einmal gesondert erwähnt zu werden. Neben dem dort vorliegenden markanten Einbruch der spezifischen Aktivitäten aller Nuklide aus der Uran-Radium-Reihe, tritt hier auch ein Minimum der spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th auf. Eine ähnliche Situation liegt in T311 vor, wenn auch mit Blick auf ^{228}Ra und ^{228}Th weniger stark. ^{226}Ra und ^{210}Pb befinden sich hier im Gleichgewicht. ^{238}U und ^{226}Ra fallen nur knapp durch die Verträglichkeitsprüfung. Damit hat es erneut den Anschein, als läge hier natürliches Material mit auffallend geringer Radioaktivität vor.

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnisse: Die Aktivitätsverhältnisse von ^{238}U und ^{235}U eignen sich zur Kontrolle der Messungen. Sie sollten bei 21,7 liegen [DIN2]. Die spezifischen Aktivitäten beider Nuklide sind für alle Profil- und Oberbodenmischproben dieser Arbeit gegeneinander aufgetragen und mit einer Ursprungsgeraden ausgeglichen worden. Ihre Steigung beträgt $(21,5 \pm 0,3)$. Dieses Resultat ist mit dem Literaturwert von 21,7 verträglich. Allerdings verhält sich die Oberbodenmischprobe mit der Kennung T27A auffällig. Auch nachdem das Spektrum wiederholt ausgewertet worden war, blieb das Aktivitätsverhältnis bei $(17,9 \pm 3,4)$. Eine Verträglichkeitsprüfung fiel zugunsten einer Übereinstimmung mit 21,7 aus. Daher gibt es insgesamt von dieser Seite her keine Einwände gegen die Messungen. Die obere Graphik von Abbildung (5.19) auf Seite 145 zeigt das Korrelationsdiagramm.

$^{227}\text{Ac}/^{235}\text{U}$ -Verhältnisse: Wie bereits angeklungen ist, kann nicht davon ausgegangen werden, dass ^{235}U und ^{227}Ac im Gleichgewicht stehen. Dies soll an dieser Stelle für die Profilproben und vorgreifend für die Oberbodenmischproben näher untersucht werden.

Die untere Graphik von Abbildung (5.19) auf Seite 145 zeigt das Korrelationsdiagramm der beiden Nuklide. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade (=Ursprungsgerade) hat eine Steigung von $(0,77 \pm 0,05)$ mit einem Bestimmtheitsmaß von 46 %. Die Steigung entspricht dem Verhältnis $a(^{227}\text{Ac})/a(^{235}\text{U})$. Wie der Determinationskoeffizient und die optische Verteilung der Punkte deutlich macht, kann nicht über den gesamten Aktivitätsbereich von einer Korrelation ausgegangen werden. Das Korrelationsdiagramm erweckt den Eindruck, dass die Messpunkte bei kleinen Aktivitäten von bis zu etwa 10 Bq/kg verhältnismäßig dicht bei der Geraden mit der Steigung 1 liegen. Das stimmt jedoch nicht. Eine Ausgleichung nur dieser Punkte ergab das gleiche Verhältnis. Allerdings betrug der Determinationskoeffizient hierbei 76 %, was auf eine schwache Korrelation hinweist.

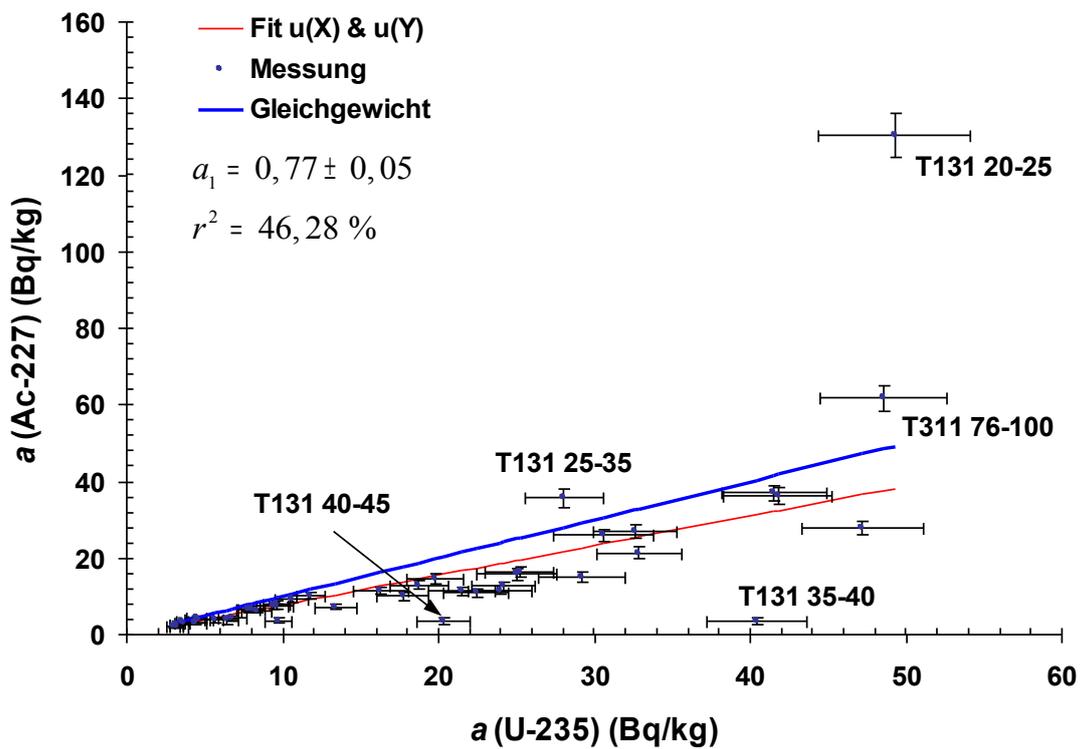
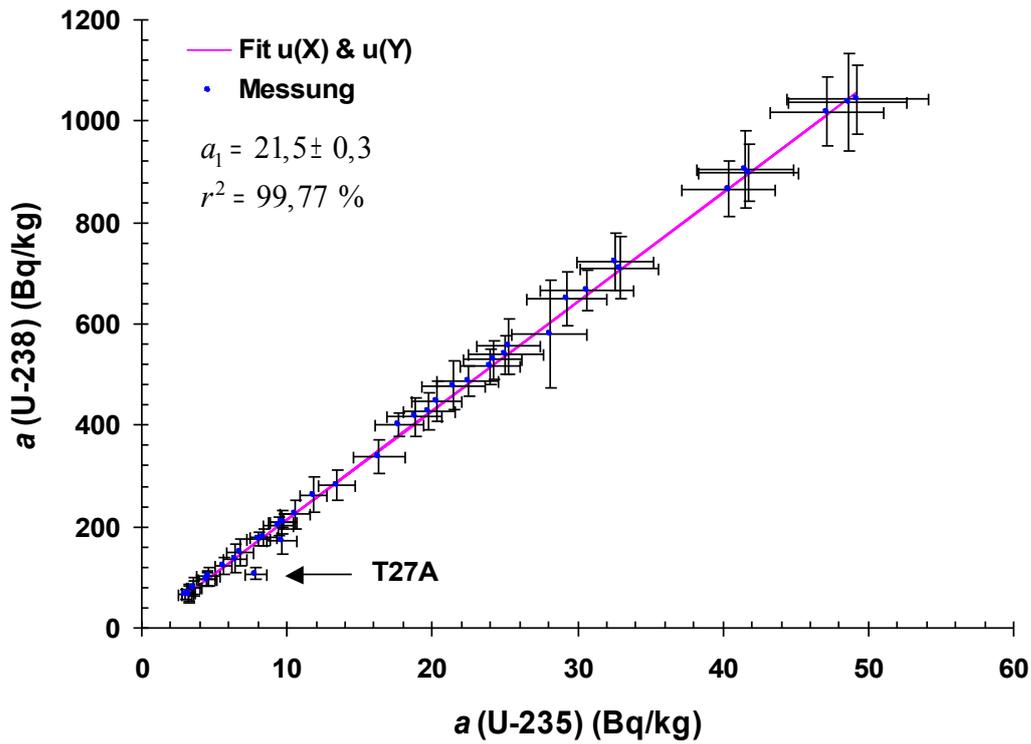


Abbildung 5.19: Korrelationsdiagramme für ^{238}U und ^{235}U (oben) sowie für ^{227}Ac und ^{235}U (unten). Diese Graphiken enthalten die Messpunkte von allen Profilproben und Oberbodenmischproben dieser Arbeit.

Da die Mehrzahl der Punkte unter der Geraden liegt, die das Gleichgewicht darstellt, kann im Zusammenhang mit der ersten Ausgleichung formuliert werden, dass im Mittel zu wenig ^{227}Ac vorhanden ist. Dabei treten einige markante Abweichungen vom Gleichgewicht sowohl nach unten wie auch nach oben auf. Diese Punkte sind im Korrelationsdiagramm identifiziert worden. Von dem Profil T131 treten die Horizonte 20-25, 25-35, 35-40 und 40-45 cm hervor. In den ersten beiden überwiegt ^{227}Ac , während die letzten beiden durch einen Überschuss an ^{235}U auffallen. Da es direkt aufeinander folgende Horizonte sind, wird einmal mehr die These gestützt, dass Uran aus dem Horizont 20-25 migriert sein muss, wohingegen ^{227}Ac fixiert blieb. Auch die bereits beschriebene Ähnlichkeit des untersten Horizonts von Profil T311 mit dem Horizont 20-25 cm von T131 wird noch einmal deutlich. Was den breiten Schwankungsbereich der Verhältnisse angeht, stimmen die Ergebnisse mit [GRS96] überein. Dass im Gegensatz zu [GRS96] eine schwache Korrelation gerade bei kleinen Aktivitäten beobachtet worden ist, kann damit zusammenhängen, dass das Datenkollektiv dieser Arbeit deutlich kleiner ist.

5.5.5 Zusammenfassung

Die Verteilung der natürlichen Radionuklide aus der Uran-Radium- und der Uran-Actinium-Reihe ist in den Profilen sehr heterogen. Die untersuchten Profile weisen, obwohl sie nur wenig voneinander entfernt lagen, sehr differenzierte Verhaltensmuster hinsichtlich der Affinität gegenüber Radionukliden und deren Migrationsgeschwindigkeit auf. Der Richtwert von 200 Bq/kg wird auf beiden Testflächen wiederholt überschritten. Die spezifischen Aktivitäten verteilen sich über die Horizonte der Profile dergestalt, dass in den oberen beiden Horizonten Werte von bis zu 730 Bq/kg auf Testfläche 13 und bis zu 250 Bq/kg auf Testfläche 31 auftreten. Erst in den darunterliegenden Horizonten werden Maxima von bis zu 3150 Bq/kg auf Testfläche 13 und 1111 Bq/kg auf Testfläche 31 erreicht. Bei dem uferfernen Profil T312 besteht die Möglichkeit, dass die spezifischen Aktivitäten ab einer Tiefe von 35 cm geogenes Niveau repräsentieren. Gerade in den oberen beiden Horizonten aller Profile ist ein ^{238}U -Überschuss auffällig, wohingegen sich im Mittel ein Ungleichgewicht zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb zugunsten des Radiums bemerkbar macht. Die ^{137}Cs -Verteilungen lassen eine grobe Datierung zu, sodass die auffälligen Peaks in den Verteilungen der Radionuklide den Zeiten intensiven Bergbaus zugeordnet werden können. Sowohl die Größe der Aktivitätskonzentrationen als auch die Aktivitätsverhältnisse signalisieren eine markanten bergbaulichen Einfluss der Profile. Im Vergleich mit Literaturwerten liegen die Werte dieser Arbeit niedriger. Das kann aber an der geringen Probenanzahl liegen. Die Radionuklidverteilungen und die Datierung weisen zusammen mit den Inventardaten darauf hin, dass eine Abhängigkeit zwischen der aufgenommenen Menge an Radionukliden und der Migrationsgeschwindigkeit in einem Profil zu bestehen scheint.

5.6 Oberbodenmischproben

5.6.1 Statistik der spezifischen Aktivitäten

Da die Dateninterpretation nur für das gesamte Kollektiv an Oberbodenmischproben Sinn hat, werden im Folgenden auch die entsprechenden Daten aus der Arbeit von LÜLLAU [Lue09] diskutiert. Angestrebt wird ein Vergleich zwischen der Zickauer und der Vereinigten Mulde. Aufgrund des Zuflusses der Freiburger Mulde kann ein Verdünnungseffekt in den Sedimenten der Mulde erwartet werden, der dann auch in den Auenböden festzustellen sein sollte.

Zunächst werden die spezifischen Aktivitäten der Oberbodenmischproben für den jeweiligen Flussabschnitt statistisch ausgewertet. Dabei sind auf jeder Testfläche in der Regel zwei Mischproben genommen worden, die hier getrennt erfasst werden. Nur von Testfläche 31 existieren drei. Erst im nächsten Abschnitt soll für jede Testfläche der gewichtete Mittelwert aus den spezifischen Aktivitäten der dort gewonnen Mischproben angegeben werden.

Wie im Falle der Profile ist auch bei den Oberbodenmischproben zu erwarten, dass es sich bei der Ausbreitung der Radionuklide in der Umwelt um ein multifaktorielles Geschehen handelt. Deshalb sind logarithmische Normalverteilungen für die spezifischen Aktivitäten der gemessenen Nuklide zu erwarten. Dies soll kurz untermauert werden, indem ein Blick auf die arithmetischen und geometrischen Mittelwerte geworfen wird, wie es in Kapitel 3.2 auf Seite 36 dargestellt ist. Die Mittelwerte sind in Tabelle (5.6) angegeben und in Abbildung (5.20) graphisch dargestellt.

Sowohl im Bereich der Zwickauer Mulde als auch im Bereich der Vereinigten Mulde liegen die arithmetischen und geometrischen Mittelwerte von ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra und ^{210}Pb jeweils dicht zusammen. Die Standardabweichungen der Messwerte betragen an der Zwickauer Mulde etwa 30 % und an der Vereinigten Mulde circa 22 % vom arithmetischen Mittelwert. Die geometrischen Mittelwerte besitzen dabei auffallend kleine Standardabweichungen. Wenngleich die verhältnismäßig kleinen Standardabweichungen der Messwerte den Eindruck entstehen lassen, dass die spezifischen Aktivitäten möglicherweise normalverteilt sind, sollte aufgrund der geringen Datenmenge und der kleinen Standardabweichungen der geometrischen Mittelwerte nicht auf eine Normalverteilung geschlossen werden. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Werte weniger schwanken als bei den Profilen.

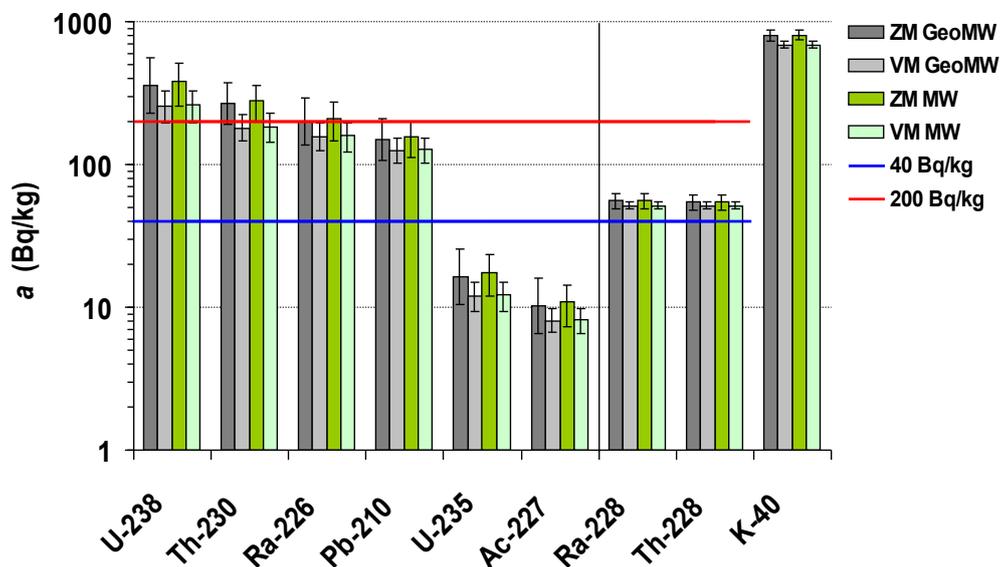


Abbildung 5.20: Vergleich der arithmetischen und geometrischen Mittelwerte der natürlichen Radionuklide für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09]. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde, MW = arithmetischer Mittelwert, GeoMW = geometrischer Mittelwert.

Tabelle 5.6: Vergleich der arithmetischen und geometrischen Mittelwerte für die Zwickauer Mulde (ZM) und Vereinigte Mulde (VM). \bar{a} = arithmetischer Mittelwert, \bar{a}_g = geometrischer Mittelwert.

	ZM		VM		ZM		VM	
	\bar{a} (Bq/kg)	s_a (Bq/kg)	\bar{a} (Bq/kg)	s_a (Bq/kg)	\bar{a}_g (Bq/kg)	s_g	\bar{a}_g (Bq/kg)	s_g
U-238	382,6	125,9	260,4	63,5	357,6	1,6	253,1	1,3
Th-230	279,6	79,6	184,8	42,2	268,3	1,4	180,8	1,2
Ra-226	210,9	63,5	159,7	36,5	200,2	1,5	155,9	1,3
Pb-210	156,3	43,2	126,8	25,0	149,8	1,4	124,6	1,2
U-235	17,6	5,7	12,2	2,8	16,4	1,6	11,9	1,3
Ac-227	10,9	3,5	8,2	1,7	10,2	1,6	8,0	1,2
Ra-228	55,6	6,3	51,4	2,7	55,3	1,1	51,4	1,1
Th-228	54,6	6,8	51,4	2,9	54,2	1,1	51,3	1,1
K-40	804,0	64,3	689,3	40,6	801,8	1,1	688,2	1,1
Cs-137	15,3	5,6	13,4	4,8	14,4	1,5	12,6	1,4

Beim ^{235}U und ^{227}Ac ergibt sich eine ähnliche Situation wie bei den Mitgliedern aus der Uran-Radium-Reihe, was die Verhältnisse der Mittelwerte zueinander und ihre Standardabweichungen angeht. Lediglich ihre Absolutwerte sind kleiner. Beim ^{228}Ra und ^{228}Th stimmen beide Mittelwerte praktisch überein. Die Standardabweichungen der Messwerte sind auf etwa 11 % vom arithmetischen Mittelwert gefallen, sodass eine symmetrische Verteilung der spezifischen Aktivitäten mit geringer Breite in Betracht gezogen werden kann. Das gleiche Bild zeichnet sich beim ^{40}K ab. ^{137}Cs hingegen zeigt eine größere Variabilität.

Im Weiteren wird davon ausgegangen, dass die spezifischen Aktivitäten logarithmischen Normalverteilungen folgen. Deshalb sind nur noch die geometrischen Mittelwerte von Interesse. Um zu entscheiden, ob die geometrischen Mittelwerte signifikant voneinander abweichen, wurden t -Tests auf Gleichheit zweier Erwartungswerte bei kleinen Stichproben mit unbekanntem Varianzen nach Kapitel 3.5.2 auf Seite 55 durchgeführt.

Die Tests basierten auf den natürlichen Logarithmen der Messwerte, wobei das Signifikanzniveau 5 % betrug. Sie ergaben, dass die Nullhypothese, die Mittelwerte seien gleich groß, nur bei ^{238}U , ^{230}Th und ^{40}K abgelehnt werden kann. Die obere Graphik von Abbildung (5.21) auf Seite 150 und die Graphik von Abbildung (5.23) auf Seite 153 lassen erkennen, dass die Testergebnisse sinnvoll sind. Sowohl ^{238}U und ^{230}Th als auch ^{40}K tendieren im Verlauf der Vereinigten Mulde zu kleineren Werten, während das für die übrigen Radionulide nicht zu gelten scheint.

In die Abbildung (5.20) auf Seite 147 sind der bereits bei den Profilen erwähnte SSK-Richtwert von 200 Bq/kg und die natürliche spezifische Untergrund-Aktivität von ^{228}Ra und ^{228}Th mit 40 Bq/kg eingezeichnet. Daraus geht hervor, dass auch bei den Oberbodenmischproben wiederholt Überschreitungen des Richtwerts auftreten, wenn auch nicht derart stark wie bei den Profilen. Die größten Abweichungen zwischen Mittelwert und Richtwert existieren beim ^{238}U und ^{230}Th insbesondere im Bereich der Zwickauer Mulde. Außerdem wird deutlich, dass die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th die zu erwartende natürliche spezifische Untergrund-Aktivität nur wenig überschreiten und daher unauffällig sind.

Die Tabelle (5.7) gibt abschließend einen Überblick über die Schwankungsbreiten der spezifischen Aktivitäten. Außerdem sind in ihr die Quantile und die Mediane der Messwertverteilungen angegeben. Aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten sind im Bereich der Zwickauer Mulde nur das Minimum und Maximum angegeben.

Tabelle 5.7: Kennwerte der Verteilungen der spezifischen Aktivitäten an der Zwickauer Mulde (ZM) und Vereinigten Mulde (VM). Angegeben sind die Anzahl der Messwerte, Minimum, 10 %-Quantil, Median, 90 %Quantil und Maximum.

ZM	N	a_{\min} (Bq/kg)	a_{10} (Bq/kg)	a_M (Bq/kg)	a_{90} (Bq/kg)	a_{\max} (Bq/kg)
U-238	6	149,6	-	-	-	486,2
Th-230	6	146,9	-	-	-	377,0
Ra-226	6	95,9	-	-	-	264,3
Pb-210	6	77,0	-	-	-	204,5
U-235	6	6,8	-	-	-	22,4
Ac-227	6	4,2	-	-	-	14,5
Ra-228	6	44,2	-	-	-	61,8
Th-228	6	42,6	-	-	-	60,6
K-40	6	719,4	-	-	-	870,9
Cs-137	6	9,3	-	-	-	21,3
VM	N	a_{\min} (Bq/kg)	a_{10} (Bq/kg)	a_M (Bq/kg)	a_{90} (Bq/kg)	a_{\max} (Bq/kg)
U-238	12	172,1	180,6	265,4	327,2	366,1
Th-230	12	133,4	145,1	176,3	252,6	271,1
Ra-226	12	100,4	119,2	159,0	190,9	237,3
Pb-210	12	88,1	97,6	128,4	143,7	180,0
U-235	12	8,4	9,1	12,0	15,0	17,1
Ac-227	12	6,1	6,3	7,8	9,6	12,3
Ra-228	12	45,9	47,5	51,8	53,4	55,5
Th-228	12	44,2	48,5	52,0	53,6	55,8
K-40	12	631,4	647,1	677,2	740,2	761,3
Cs-137	12	7,1	8,6	12,0	20,2	21,1

5.6.2 Verteilung der Radionuklide

Die Datenstruktur der Oberbodenmischproben erweist sich im Gegensatz zu den Profilen als übersichtlich. Daher wird die Diskussion der Daten nach Radionuklidgruppen gegliedert. Die zu diskutierenden spezifischen Aktivitäten befinden sich in den Tabellen (B.17)-(B.21) auf den Seiten 199-203.

Uran-Radium-Reihe: Die Abbildung (5.21) auf Seite 150 gibt einen Überblick über die Verteilung der Radionuklide aus der Uran-Radium-Reihe entlang der beiden Muldeabschnitte. Dort sind in der oberen Graphik die einzelnen Proben aufgelöst. Da für jede Testfläche mindestens zwei Proben existierten, wurde der gewichtete Mittelwert der spezifischen Aktivitäten dieser Proben als repräsentativer Wert für die Testfläche berechnet. Die untere Graphik zeigt die gewichteten Mittelwerte für jedes Nuklid und jede Testfläche.

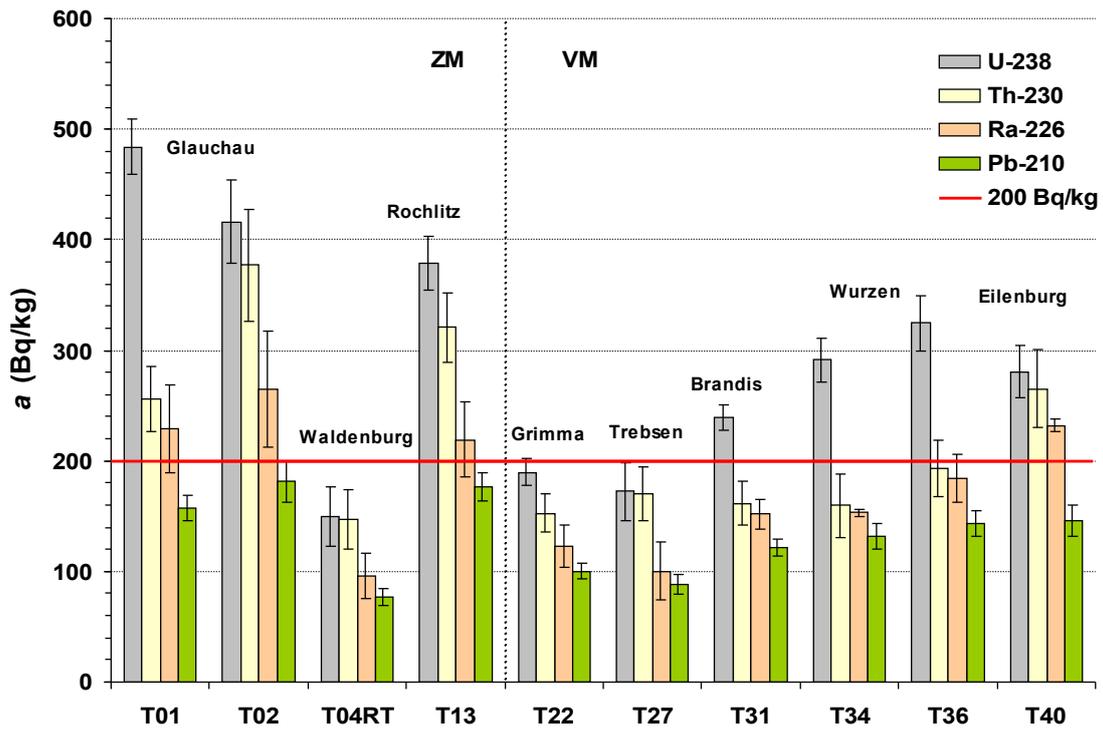
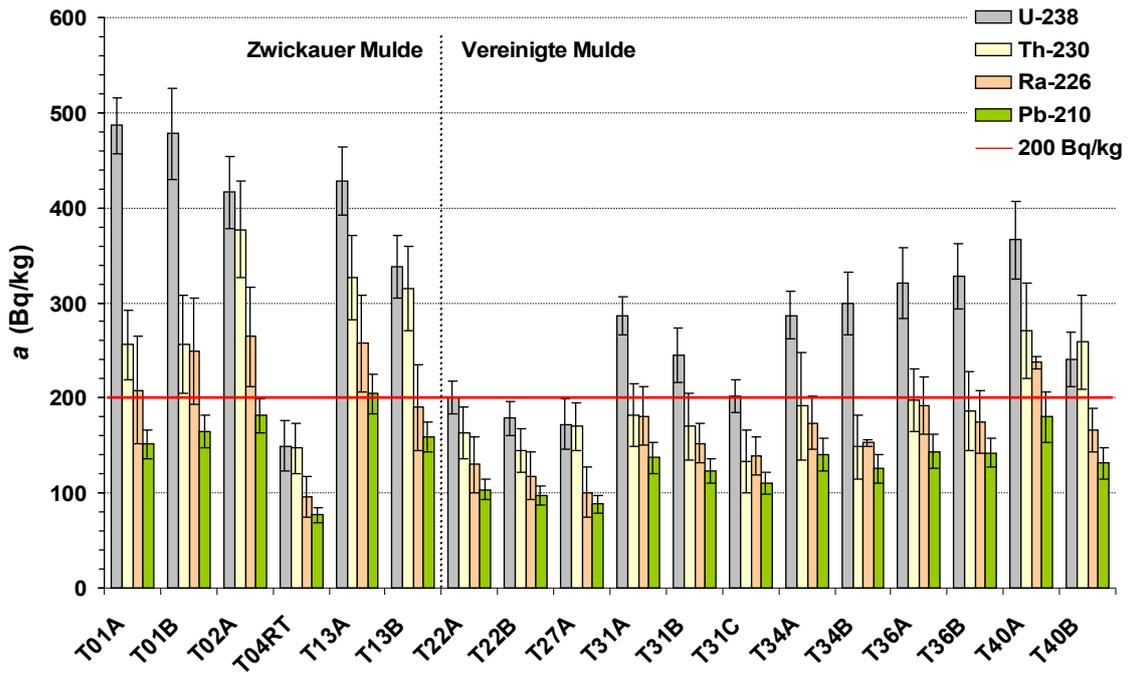


Abbildung 5.21: Verteilung der Radionuklide aus der Uran-Radium- und Thorium-Reihe entlang der Mulde. Die obere Graphik zeigt die Verteilungen in den einzelnen Proben der Testflächen. In der unteren Graphik wurden alle Proben einer Testfläche über den gewichteten Mittelwert zusammengefasst.

Eingezeichnet ist auch der SSK-Richtwert von 200 Bq/kg. Als objektives Entscheidungskriterium, ob die spezifische Aktivität eines Radionuklids den Richtwert überschreitet, diente die Verträglichkeitsprüfung von Seite 57.

Die spezifische Aktivität von ^{238}U überschreitet in 13 Fällen den Richtwert von 200 Bq/kg. Bei den restlichen 5 Proben T04RT (Zwickauer Mulde), T22A, T22B, T27A und T31C (Vereinigte Mulde) ist dies nicht der Fall. Beim ^{230}Th treten Überschreitungen nur bei den Proben T01A, T02A, T13A, T13B (Zwickauer Mulde) und T40A (Vereinigte Mulde) auf. Die spezifischen Aktivitäten von ^{226}Ra überschreiten 200 Bq/kg lediglich bei der Probe T40A (VM). Bei allen 18 Proben liegen die Werte von ^{210}Pb unter dem Richtwert.

Auffällig verhält sich die Probe T04RT, da alle Werte deutlich unter dem Richtwert liegen. Außerdem stimmen die spezifischen Aktivitäten von ^{238}U und ^{230}Th überein. Die Probe stammt von einer mit Rotschwingel bewirtschafteten Fläche an der Zwickauer Mulde. Die Fläche lag verhältnismäßig weit vom Ufer der Mulde entfernt und in einer Flussschleife. Die Probe enthielt einen relativen Skelettanteil von 11 %, der von allen Oberbodenmischproben, die in dieser Arbeit gemessen wurden, am größten war. Möglicherweise hat ihre Entfernung vom Ufer dazu geführt, dass sie nur in geringerem Maße von Überschwemmungsereignissen und damit von Einträgen mit erhöhten Radionuklidkonzentrationen beeinflusst worden ist.

An der Vereinigten Mulde fallen die Proben T22A und T22B auf, weil bei keiner der Richtwert überschritten wird. Die spezifischen Aktivitäten der jeweiligen Nuklide beider Beprobungsflächen sind miteinander verträglich. Auch bei der Probe T27A liegen die Werte aller Nuklide unter der Grenze von 200 Bq/kg. Die Probe zeichnet sich durch paarweise übereinstimmende spezifische Aktivitäten von ^{238}U und ^{230}Th sowie ^{226}Ra und ^{210}Pb aus.

Darüber hinaus macht die Verteilung der Nuklide klar, dass sich eine Testfläche hinsichtlich der Radionuklidkonzentrationen inhomogen verhalten kann. So stimmen die spezifischen Aktivitäten des ^{238}U in den Proben von den Testflächen T13 und T40 nicht überein.

Insgesamt ergibt sich, dass ^{238}U sowohl an der Zwickauer als auch an der Vereinigten Mulde eine dominierende Rolle spielt. Dabei treten die größten Konzentrationen an der Zwickauer Mulde auf. Neben ^{238}U sind an dem gleichen Flussabschnitt noch ^{230}Th und ^{226}Ra von Bedeutung. An der Vereinigten Mulde fallen die ^{238}U -Konzentrationen kleiner aus. Trotzdem überschreitet das Nuklid in der Mehrzahl der Fälle den Richtwert von 200 Bq/kg. Die spezifischen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{230}Th gehen so weit zurück, dass sie bis auf einen Fall unter dem Richtwert liegen. Die Ergebnisse für ^{238}U und ^{230}Th gehen damit konform, dass sich die geometrischen Mittelwerte beider Nuklide an der Zwickauer Mulde signifikant von denen an der Vereinigten Mulde unterscheiden.

Zu dem Ergebnis, dass in den oberen 10 cm von Auenböden der Zwickauer Mulde ein Überschuss an Uran vorhanden sein kann, kamen bereits die Untersuchungen in [Jur97].

Thorium-Reihe: In allen Proben stimmen die spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{228}Th überein. Sie sind alle größer oder gleich dem natürlichen Untergrundwert von 40 Bq/kg, der in den Berechnungsgrundlagen Bergbau angegeben ist [BgB06]. Die größten Werte von bis zu 62 Bq/kg treten an der Zwickauer Mulde auf. Minima finden sich in den Proben, die sowohl von der Zwickauer als auch von der Vereinigten Mulde aus am nächsten bei der Einmündung der Freiburger Mulde genommen wurden. Im Verlauf der Vereinigten Mulde liegen die Werte im mittleren Bereich bei etwas über 50 Bq/kg. Die Abbildung (5.22) auf Seite 152 zeigt die Verteilung der beiden Nuklide entlang der Mulde.

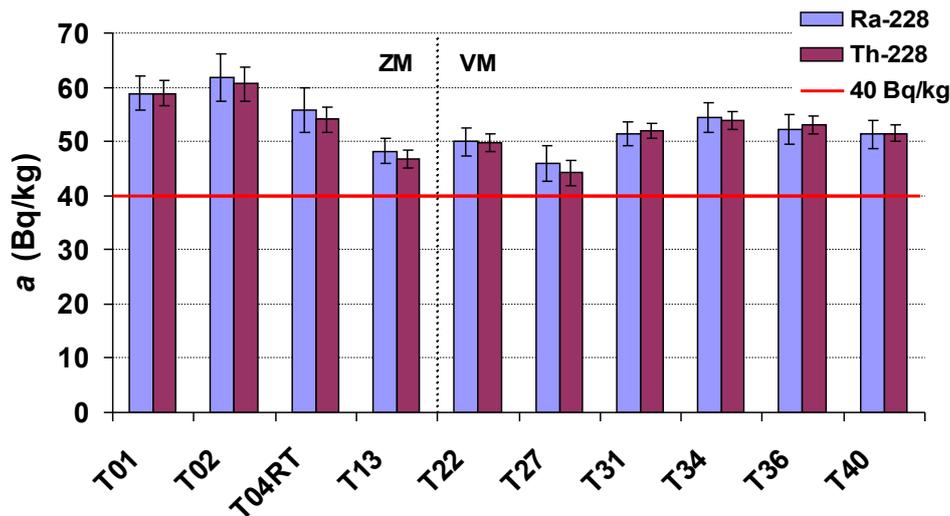


Abbildung 5.22: Verteilungen der spezifischen Aktivitäten von ^{228}Ra und ^{230}Th auf den Testflächen. Dargestellt sind die gewichteten Mittelwerte jeder Testfläche. Außerdem ist die natürliche spezifische Untergrund-Aktivität von 40 Bq/kg eingetragen worden. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.

Kalium: Beim ^{40}K zeichnet sich ein ähnliches Bild wie bei den Mitgliedern der Thorium-Reihe ab. Im Bereich der Zwickauer Mulde treten die höchsten Konzentrationen auf. Bereits vor der Einmündung der Freiburger Mulde sinken die Werte deutlich, um daraufhin mit kleineren Nebenmaxima weiter abzunehmen. Dies entspricht dem Ergebnis, das bereits für den geometrischen Mittelwert von Zwickauer und Vereinigter Mulde erhalten worden ist. Die Mittelwerte wichen signifikant voneinander ab. Die Abbildung (5.23) auf Seite 153 zeigt die Verteilung der gewichteten Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten von ^{40}K für jede Testfläche. Der durchschnittliche Gehalt an ^{40}K beträgt in der Erdkruste 605 Bq/kg [BMU03]. Dieser Mittelwert ist als rote Linie in der Abbildung eingezeichnet. Für Böden in Deutschland wird der Schwankungsbereich der spezifischen Aktivitäten von ^{40}K mit 16 bis 2 960 Bq/kg angegeben [BMU03]. In [GRS96] ist eine spezifischere Angabe für Auenböden im Einzugsgebiet der Mulde zu finden. Dort lagen die Werte zwischen 125 und 1529 Bq/kg. Die hier besprochenen Werte fallen in diese Bereiche und überschreiten die durchschnittliche spezifische Aktivität von 605 Bq/kg. Im Bereich der Zwickauer liegen die Werte bis zu 30 % über dem Durchschnitt, an der Vereinigten Mulde sind es nur 19 %. Erwähnenswert ist der bei den Profilen festgestellte Schwankungsbereich des ^{40}K von 688 bis 901 Bq/kg. Er fügt sich in das Muster bei den Oberbodenmischproben ein. Das bedeutet, dass die spezifischen Aktivitäten von ^{40}K nicht nur oberflächennah in der gleichen Größenordnung liegen, sondern auch bei den Profilen bis zu einer Tiefe von einem Meter.

Cäsium: Die Verteilung von ^{137}Cs weist eine Besonderheit auf. Ein Blick auf Abbildung (5.24) auf Seite 153 macht dies klar. Zwischen den Testflächen T02 und T36 nehmen die spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs signifikant ab und erreichen gegenüber den anderen Testflächen ein breites Minimum. In dem Minimum liegen die Testflächen aus den Umgebungen der Orte Waldenburg, Rochlitz, Grimma, Trebsen und Brandis. Die Bodenansprache hatte vor Ort ergeben, dass es sich bei der beprobten Bodenschicht um schluffhaltige Böden handelte. Der Tongehalt der Böden ist nicht bekannt.

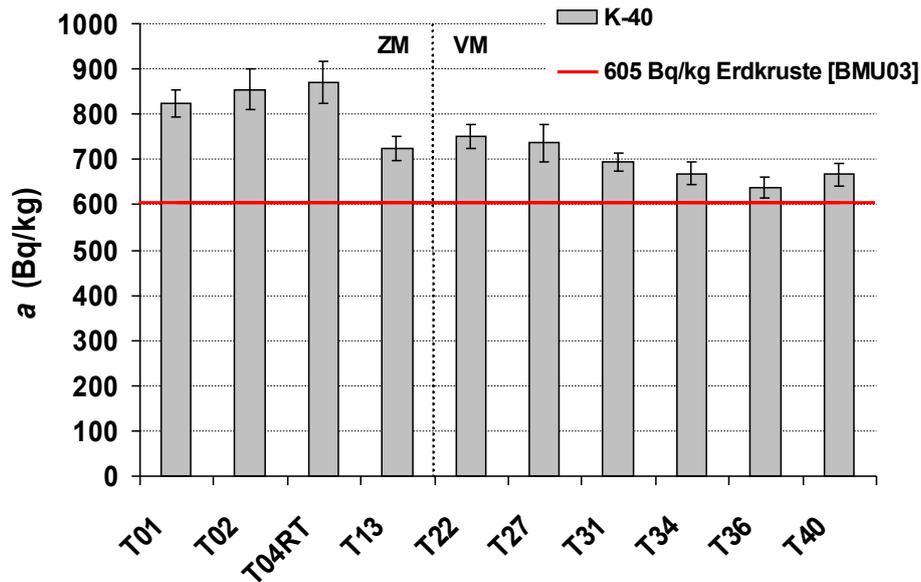


Abbildung 5.23: Verteilung der spezifischen Aktivitäten von ^{40}K auf den Testflächen. Zum Vergleich ist die mittlere ^{40}K -Konzentration in der Erdkruste angegeben. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.

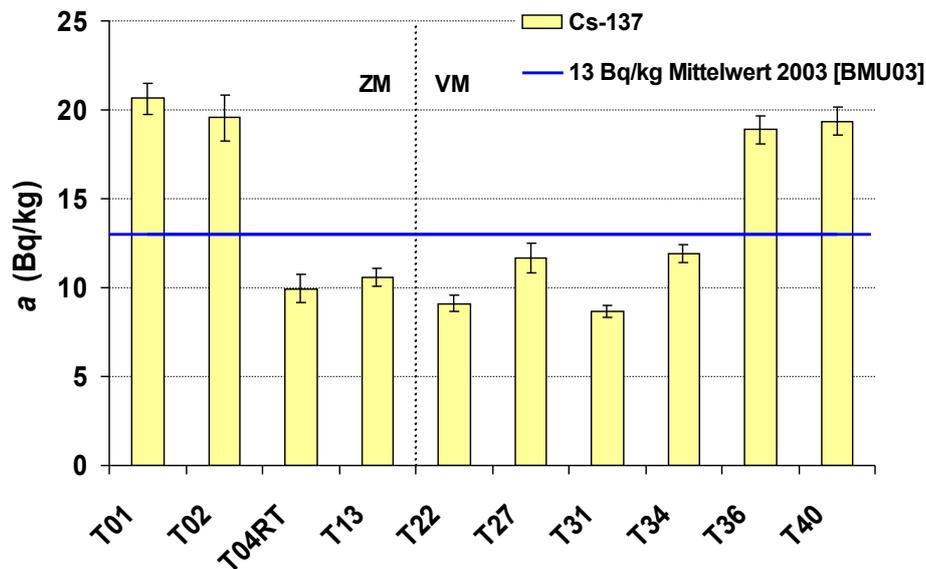


Abbildung 5.24: Verteilung der spezifischen Aktivitäten von ^{137}Cs auf den Testflächen. Zum Vergleich ist der Mittelwert aus dem Jahre 2003 für Oberböden aus Sachsen angegeben. ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde.

Damit kann nicht entschieden werden, woher die Unterschiede in den spezifischen Messwerten kommen. Die einfachste Erklärung wäre die, dass aufgrund meteorologischer Ereignisse ungleich viel ^{137}Cs abgelagert worden ist. Da es sich um regelmäßig überflutete Flächen handelt, können ebenso die vielfältigen Transport- und Ablagerungsprozesse, wie sie bei Hochwassereignissen auftreten, die Ursache für die auffällige Verteilung des ^{137}Cs sein. Als Vergleichswert ist der Mittelwert der ^{137}Cs -Konzentration aus dem Jahr 2003 für Böden aus Sachsen bei einer Beprobungstiefe von 10 cm in die Graphik von Abbildung (5.24) eingezeichnet. Er beträgt 13 Bq/kg bei einem Maximalwert von 34 Bq/kg und 6 Messwerten [BMU03]. Die Messergebnisse dieser Arbeit fügen sich in diese Größenordnung ein.

5.6.3 Auswerten der Aktivitätsverhältnisse

$^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ -Verhältnis: Die beiden Nuklide ^{228}Ra und ^{228}Th sind wie im Falle der Profile hoch korreliert. Eine Ausgleichung der gegeneinander aufgetragenen Messwerte mit einer Ursprungsgeraden ergab ein mittleres Aktivitätsverhältnis von $(0,99 \pm 0,01)$. Das Bestimmtheitsmaß betrug 93 %. Paarweise durchgeführte Verträglichkeitsprüfungen ließen den Schluss zu, dass die Messwertepaare übereinstimmen. Daher ist von Gleichgewicht zwischen den Radionukliden auszugehen. Auffallend ist die Verdichtung der Datenpunkte im Bereich um 53 Bq/kg. Hier ist offensichtlich der Mittelwert anzusiedeln, was in etwa mit dem Ergebnis aus der statistischen Auswertung der Messungen übereinstimmt.

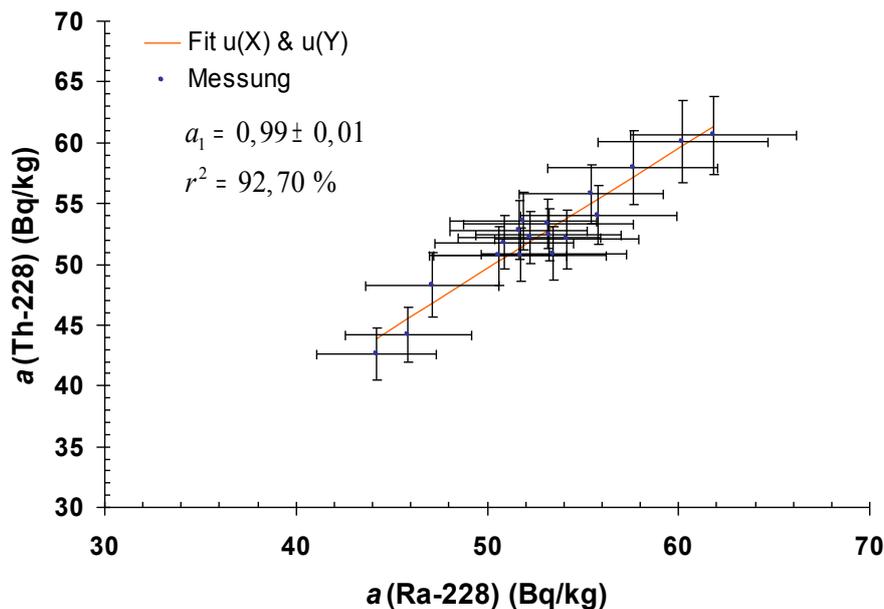
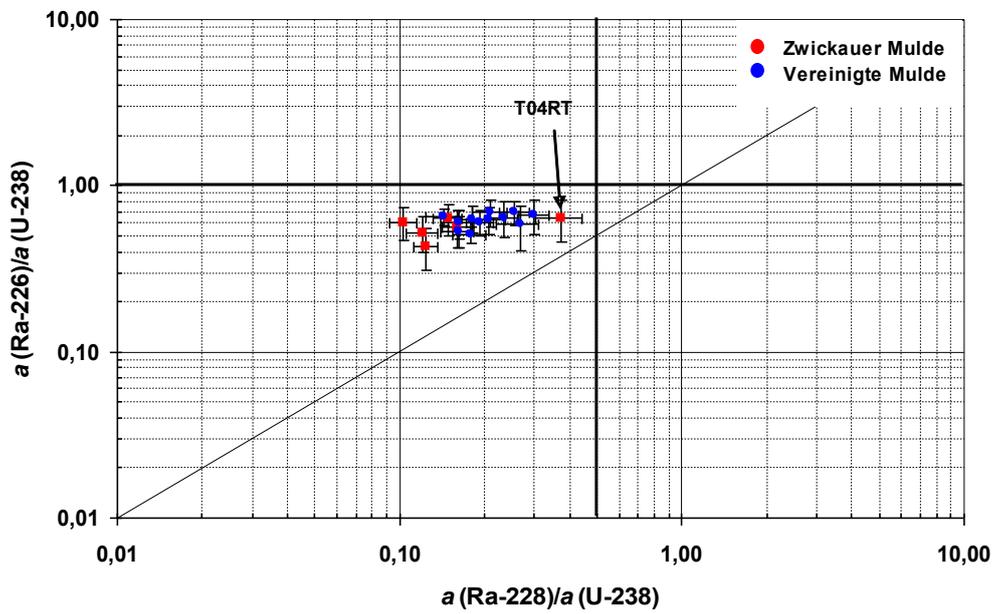


Abbildung 5.25: Korrelationsdiagramm von ^{228}Ra und ^{228}Th für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].

3-Nuklid-Plots: Die 3-Nuklid-Plots der Oberbodenmischproben sind sehr übersichtlich strukturiert, wie die Abbildung (5.26) auf Seite 155 zeigt. Bei allen Proben ist das $^{228}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis kleiner 0,5. Dabei wurde die Verträglichkeitsprüfung von Seite 102 auf die Verhältnisse angewendet, um zu testen, ob sie mit 0,5 verträglich sind.

Oberbodenmischproben



Oberbodenmischproben

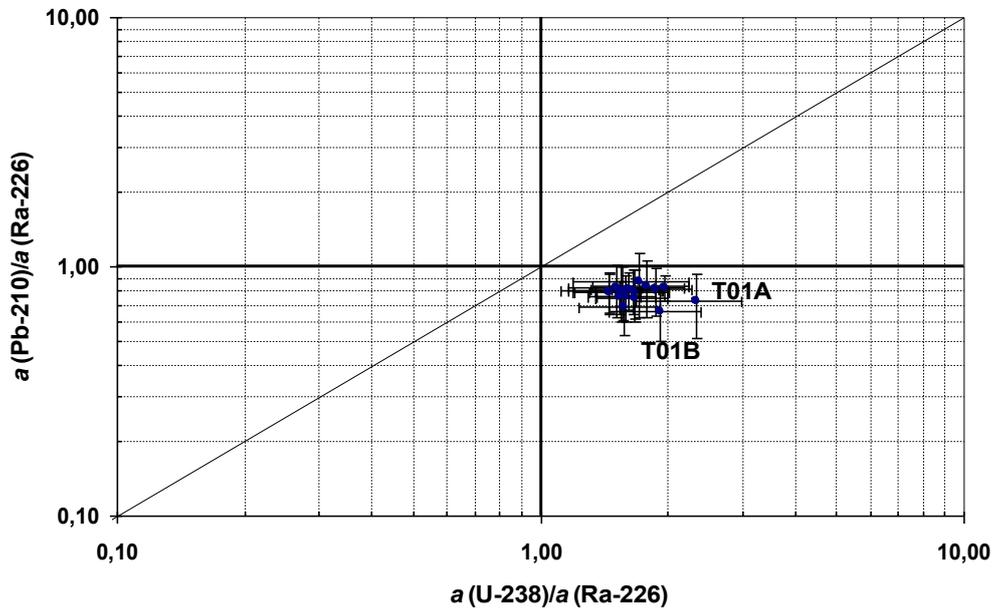


Abbildung 5.26: 3-Nuklid-Plots für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].

Das bedeutet, dass sämtliche Proben einem bergbaulichen Einfluss ausgesetzt sind. Gleichzeitig fallen alle $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse kleiner als 1 aus. Auch bei keinem der $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ -Verhältnisse kann darauf entschieden werden, dass die Verhältnisse größer 1 sind. Ebensowenig tritt der Fall auf, dass die spezifische Aktivität von ^{230}Th die von ^{238}U übertrifft. Somit besitzt kein Nuklid der Uran-Radium-Reihe eine größere spezifische Aktivität als Uran. Das obere Diagramm von Abbildung (5.26) auf Seite 155 macht deutlich, dass eine Korrelation zwischen den Aktivitätsverhältnissen $a(^{226}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ und $a(^{228}\text{Ra})/a(^{238}\text{U})$ nur im Sinne einer nahezu konstanten Funktion besteht.

Die obere Graphik von Abbildung (5.26) macht mit ihrer farblichen Unterscheidung der Punkte deutlich, dass die Aktivitätsverhältnisse der Proben von der Zwickauer Mulde weiter links von der 0,5-Linie liegen mit Ausnahme der Probe T04RT. Damit wird der größere bergbauliche Einfluss dieser Proben im Vergleich zur Vereinigten Mulde unterstrichen.

Im Fall von 11 der 18 Proben konnte entschieden werden, dass ^{210}Pb und ^{226}Ra im Gleichgewicht vorliegen. Auch wenn die Verträglichkeitsprüfung für 7 Proben negativ ausfiel, konzentrieren sich die Aktivitätsverhältnisse aller Proben in einer dichten Punktwolke unterhalb der Gleichgewichtslinie. Einzig die Verhältnisse der Proben T01A und T01B liegen auffällig in der Peripherie der Punktwolke. In ihnen herrscht offenbar das stärkste Ungleichgewicht zwischen ^{238}U und ^{226}Ra sowie zwischen ^{226}Ra und ^{210}Pb . Im oberen Diagramm der Abbildung (5.26) liegen die Datenpunkte beider Proben unmittelbar übereinander und zusammen mit der Probe T13A am weitesten von der 0,5-Linie weg. Das unterstreicht den bergbaulichen Einfluss dieser Proben. Den geringsten Einfluss weist die Probe T04RT auf. Sie liegt der 0,5-Linie am nächsten. Das geht mit den Ergebnissen konform, die sich bei der Besprechung der Radionuklidverteilungen entlang der Mulde ergeben haben. Bei den 11 Proben, in denen sich ^{210}Pb und ^{226}Ra im Gleichgewicht befinden, kann anhand der Kriterien von Seite 34 und einer Verträglichkeitsprüfung mit den Richtwerten auf eine Uran-Mobilisation geschlossen werden. Wie bereits im Zusammenhang mit den Profilproben erklärt worden ist, kommen als Ursachen für die dominierende Rolle des Urans Einträge von Sediment und Wasser aus Hochwasserereignissen in Frage. Die Anreicherung des Urans in den betroffenen Medien erfolgt über die unterschiedlichen Löslichkeiten von Radium und Uran. Auch in den restlichen 7 Proben dominiert das Uran, nur dass die Entscheidung nicht für ein Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{226}Ra gefällt werden kann. Da es sich um Oberböden handelt, die jüngere Sedimenteinträge erhalten haben können, besteht die Möglichkeit, dass das ^{210}Pb noch nicht aus dem eingetragenen ^{226}Ra nachgewachsen und mit diesem ins Gleichgewicht gekommen ist.

$^{235}\text{U}/^{227}\text{Ac}$ -Verhältnisse: ^{235}U und ^{227}Ac zeigen eine schwache Korrelation. Das Korrelationsdiagramm befindet sich in Abbildung (5.27) auf Seite 157. Der Ausgleich mit einer Ursprungsgeraden ergibt ein Aktivitätsverhältnis von $(0,65 \pm 0,03)$ mit einem Bestimmtheitsmaß von 65 %. Da nur eine kleine Anzahl an Punkten ausgewertet werden konnte, muss die festgestellte Korrelation mit einer gewissen Vorsicht behandelt werden. Auffallend sind die markierten Punkte der Proben T01A, T01B, T34B und T36B. Sie weisen einen Überschuss von ^{235}U hin. Die Proben T01A und T01B fielen bereits durch ihre hohen ^{238}U -Konzentrationen auf. Auch in den Proben T34B und T36B sind die spezifische Aktivitäten von ^{238}U für die Verhältnisse der Vereinigten Mulde erhöht. Bereits bei den Profilen kristallisierte sich die Möglichkeit heraus, dass ^{227}Ac zurückgehalten werden kann. Inwieweit ein vergleichbarer Prozess hier zu einem Defizit an ^{227}Ac geführt hat, ist nicht abzuschätzen.

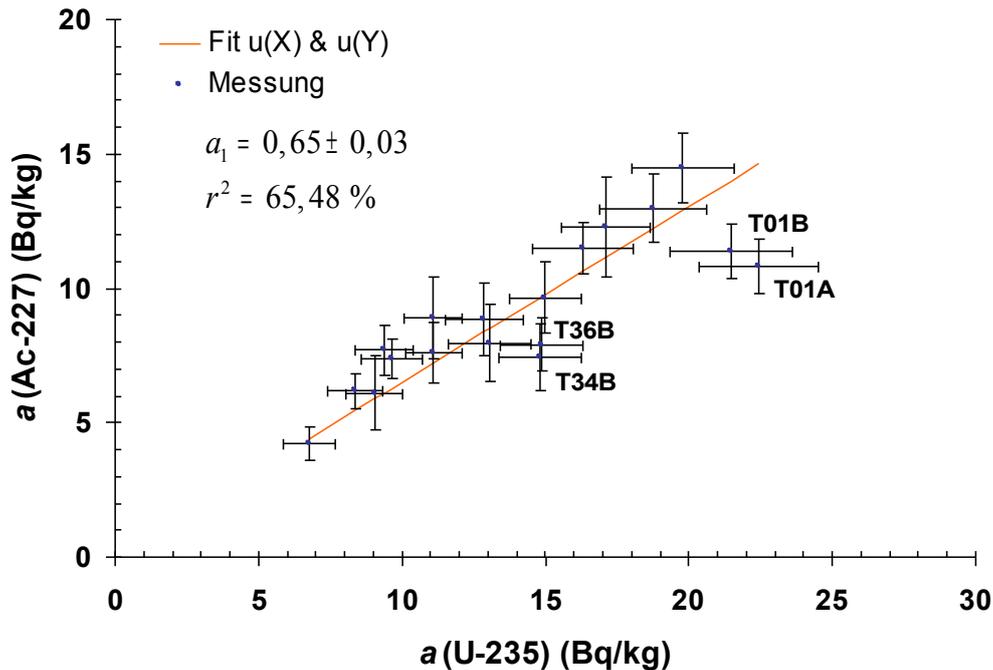


Abbildung 5.27: Korrelationsdiagramm von ^{235}U und ^{227}Ac für die Oberbodenmischproben aus dieser Arbeit und der von LÜLLAU [Lue09].

5.6.4 Zusammenfassung

In den Oberbodenmischproben zeichnet sich ein Überschuss an ^{238}U ab. Die größten Werte mit bis zu 487 Bq/kg gehören zu Proben von der Zwickauer Mulde. An der Vereinigten Mulde beträgt der Maximalwert 366 Bq/kg. Die geometrischen Mittelwerte für die Zwickauer und die Vereinigte Mulde unterscheiden sich signifikant. In der Mehrzahl der Fälle überschreitet die spezifische Aktivität von ^{238}U sowohl an der Zwickauer als auch an der Vereinigten Mulde den Richtwert von 200 Bq/kg. Insbesondere an der Zwickauer Mulde treten auch bei ^{230}Th und ^{226}Ra spezifische Aktivitäten auf, die über dem Richtwert liegen. An der Vereinigten Mulde kommt dieser Fall nur bei zwei Proben vor. Die spezifische Aktivität von ^{210}Pb ist mit nur einer Ausnahme kleiner als der Richtwert. Bei dem Ausnahmefall, der an der Zwickauer Mulde zu finden ist, kann auf Identität mit dem Richtwert entschieden werden. Bei allen Proben ist ein bergbaulicher Einfluss erkennbar. Unter den Proben von der Zwickauer Mulde fällt eine durch sehr kleine Radionuklidgehalte von maximal 150 Bq/kg auf. Als weitere Besonderheit erweisen sich die ^{137}Cs -Gehalte. Entlang der Beprobungspunkte von Waldenburg, Rochlitz, Grimma, Trebsen und Brandis betragen die spezifischen Aktivitäten etwa 10 Bq/kg, während sie an allen übrigen Probenahmepunkten an der Zwickauer und Vereinigten Mulde bei etwa 20 Bq/kg liegen.

Kapitel 6

Charakteristische Grenzen für korrelierte Messgrößen

In der Umweltüberwachung kommt den beiden Isotopen ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,5 \text{ d}$) und ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,6 \text{ a}$) eine besondere Bedeutung zu. Sie entstehen bei der Kernspaltung mit hoher Spaltausbeute und können während des Betriebs eines Reaktors oder durch Kernwaffendetonationen freigesetzt werden. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Calcium werden sie nach einer Aufnahme in den Körper besonders in den Knochen angereichert. Die effektive Halbwertszeit von ^{90}Sr beträgt 17,5 Jahre, womit es besonders für Kinder dosisrelevant ist. Da ^{89}Sr und ^{90}Sr verschiedene Dosiskoeffizienten besitzen, ist es wichtig, die Aktivitätskonzentrationen beider Isotope genau zu kennen, um die Strahlenexposition für den Menschen modellieren zu können.

Als reine β -Strahler sind ^{89}Sr und ^{90}Sr γ -spektrometrisch nicht messbar. ^{90}Sr zerfällt in sein Tochternuklid ^{90}Y , das ebenfalls ein β -Strahler ist, aber auch γ -Quanten emittiert. Wenn die drei Nuklide zerfallen, reicht die maximale Energie ihrer emittierten Elektronen aus, um in wässrigen Lösungen Čerenkov-Strahlung zu erzeugen. Die dazu nötige Energie beträgt etwa 0,5 MeV und führt zur Emission von Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm. Dieses kann im Rahmen der Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie benutzt werden um ^{89}Sr , ^{90}Sr und ^{90}Y nachzuweisen. Für die Messung muss zuerst dazu das ^{90}Y chemisch abgetrennt werden. Gesucht sind dann die Aktivitätskonzentrationen von ^{89}Sr und ^{90}Sr unmittelbar nach dem Abtrennen des ^{90}Y . Dazu wird die Gesamtzählrate der drei Nuklide zu zwei verschiedenen Zeiten gemessen. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für ^{90}Sr sehr klein ist, leistet das ^{89}Sr den Hauptbeitrag zur Gesamtzählrate bei der ersten Messung unmittelbar nach der Abtrennung des ^{90}Y . Der Beitrag des einwachsenden ^{90}Y wird mit der zweiten Messung wenige Tage später ermittelt. Erst über ihn lässt sich die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr bestimmen [FS08].

Die einzelnen Messungen finden unabhängig voneinander statt, sodass die dabei erhobenen Messdaten nicht korreliert sind. Anders verhält es sich bei den berechneten Aktivitätskonzentrationen der Isotope ^{89}Sr und ^{90}Sr . Sie sind miteinander korreliert, weil die Funktionen, mit denen sie berechnet werden, einige Parameter gemeinsam enthalten. Physikalisch hat die Korrelation ihre Ursache darin, dass die Zählereignisse der Nuklide gleichzeitig bestimmt werden, also nicht unabhängig voneinander. Um zu entscheiden, ob Probenbeiträge erkannt und nachgewiesen worden sind, müssen die Nachweis- und Erkennungsgrenzen bestimmt werden. Wie aber hat das im Falle zweier korrelierter Messgrößen Y_1 und Y_2 zu geschehen? In jedem

Fall sind die Unsicherheiten ihrer wahren Werte an der Stelle Null zu ermitteln. Wird dies für eine Messgröße durchgeführt, so besitzt die andere dabei einen bestimmten Wert. Daher lassen sich immer nur die Funktionswerte $\tilde{u}(\tilde{y}_1 = 0 \mid y_2)$ und $\tilde{u}(\tilde{y}_2 = 0 \mid y_1)$ berechnen.

WEISE und MICHEL schlugen 1995 vor, die gesuchten Werte mittels Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme zu berechnen [Wei95]. Dieses Verfahren ist sowohl in die DIN-Norm 25482-12 als auch in den Entwurf des internationalen Standards ISO/DIS 11929 von 2008 eingegangen und gilt insbesondere der Entfaltung von Vielkanalspektren [DIN5] [ISO1]. Da es einen hohen Abstraktionsgrad besitzt und problemunabhängig formuliert ist, kann es auch auf andere Probleme angewendet werden. Wenn die betrachteten Messgrößen einer Messung linear voneinander abhängen und das zur Auswertung benutzte Gleichungssystem nicht überbestimmt ist, liegt die Stärke des Verfahrens weniger in der Berechnung der Werte für die letztendlich interessierenden Größen, als vielmehr darin, zum Beispiel $\tilde{u}(\tilde{y}_1 = 0 \mid y_2)$ zu bestimmen. Die mit Hilfe der Ausgleichung ermittelten Lösungsfunktionen werden dabei auf das Wertepaar $(\tilde{y}_1 = 0, y_2)$ angewendet, was zu neuen Eingangsgrößen führt, aus denen $\tilde{u}(\tilde{y}_1 = 0 \mid y_2)$ folgt. Nach einer Einführung in das allgemeine Verfahren soll es auf das eingangs beschriebene Problem der Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr angewendet werden.

6.1 Zur Methode der kleinsten Quadratsumme

Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme geht auf die Arbeiten von A. M. LEGENDRE und C. F. GAUSS Anfang des 19. Jahrhunderts zurück. Sie wurde zuerst in der Astronomie angewendet, um aus wenigen beobachteten Bahndaten von Planeten deren vollständige Bahn zu rekonstruieren und Vorhersagen zu ihrer erneuten Beobachtbarkeit zu machen. Die Überlegenheit der Methode der kleinsten Quadratsumme bestand darin, alle Beobachtungen gleichmäßig berücksichtigt zu haben. Wenig später wurde sie auch auf geodätische Messungen angewandt. Dabei ist noch einmal auf C. F. GAUSS zu verweisen, der sie bei seiner Gradmessung in Hannover anwendete. Aufsehen erregend waren die Erfolge in der Geodäsie bei der badischen Landesvermessung um 1850. Die vielen Winkel, die bei Triangulationen gemessen worden waren, ließen sich erst mit der Methode der kleinsten Quadratsumme in Einklang bringen. Dabei gleicht sie die anfangs widersprüchlichen Messdaten aus, sodass die ausgeglichenen Werte in deutlich größerem Maße miteinander verträglich sind. Messdaten können sich widersprechen, weil die Messprozesse zufällig einmal mehr in die eine Richtung und ein anderes Mal mehr in die andere Richtung beeinflusst werden. Eine Größe, die an einem Objekt gemessen wird, sollte einen definierten und durch die Messung stets reproduzierbaren Wert annehmen. Der Zufallscharakter einer Messung macht dies jedoch unmöglich. Die Methode der kleinsten Quadratsumme gibt darüber hinaus Auskunft über die Größenordnungen, die Verteilungen und die Auswirkungen der Messungenauigkeiten, die dadurch bekämpft werden können. Seit ihrer Entwicklung wurde die Theorie der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme ständig ausgebaut und auch für andere Wissenschaftsbereiche nutzbar gemacht. Anfang der 1950er Jahre fand die Matrizenrechnung Eingang in die Methode. In den 1960er Jahren gingen die Entwicklungen dahin, dass die damals so genannten „Fehler“ einer statistischen Auswertung unterworfen und die Korrelationen zwischen den beobachteten Größen in der Ausgleichung selbst berücksichtigt wurden [Gro69]. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode der Datenauswertung ist unumstritten, nicht nur wegen ihrer Leistungsfähigkeit, sondern auch weil sie mathematisch einwandfrei formuliert ist und Ergebnisse liefert, die mit den Ergebnissen anderer bewährter Schätzver-

fahren konform gehen. Dazu gehört insbesondere die Schätzung von Parametern mit dem Maximum-Likelihood-Prinzip. Im Falle normalverteilter Messwerte, aus denen Modellparameter geschätzt werden sollen, lässt sich die Methode der kleinsten Quadratsumme aus dem Maximum-Likelihood-Prinzip ableiten [Blo98] [Cas07]. Deshalb wird sie in den heutigen Normen zur Messdatenauswertung empfohlen.

6.2 Ausgleichen von korrelierten Messgrößen

In der Messpraxis tritt sehr häufig der Fall einer indirekten Messung auf. Aus Messwerten, die direkt bestimmt worden sind, sollen die Werte der interessierenden Größen berechnet werden. Dieser Berechnung liegt das so genannte *Modell der Auswertung* zugrunde. Meist ist es als explizite oder implizite Gleichung gegeben und beschreibt einen beobachteten physikalischen Zusammenhang. Anschließend sind die Unsicherheiten und die charakteristischen Grenzen der berechneten Werte zu ermitteln. Zusätzlich wird noch der Vertrauensbereich festgelegt. Dieser bleibt aber von allen weiteren Betrachtungen ausgeschlossen, weil der Fokus darauf gerichtet ist, Ausdrücke wie zum Beispiel $\tilde{u}(\tilde{y}_1 = 0 \mid y_2)$ zu berechnen. Aus dem gleichen Grund wird auf eine gesonderte Betrachtung der Bedingungen, unter denen die Ausgleichsrechnung anwendbar ist, mit einem Verweis auf das Kapitel 3.4.4 auf Seite 51 und auf [Wei99] verzichtet. Ebenso bleibt die Verträglichkeitsprüfung von Modell und Daten unberücksichtigt [Wei99]. Da die Matrizenrechnung wesentlicher Bestandteil der Ausgleichsrechnung ist, wird vorausgesetzt, dass sich alle quadratischen Matrizen invertieren lassen und dass die Formate der Matrizen, die aus der Modellwahl hervorgegangen sind und die einer Operation unterworfen werden sollen, zueinander passen.

Die Auswertung einer Messung erfolgt in vier Schritten:

1. Aufstellen des Modells der Auswertung,
2. Vorbereiten der Eingangsdaten,
3. Berechnen der Werte und Unsicherheiten der interessierenden Größen,
4. Berechnen der charakteristischen Grenzen.

6.2.1 Aufstellen des Modells der Auswertung

Zu den *Eingangsgrößen* X_i einer Auswertung gehören Messgrößen, die mit Unsicherheiten behaftet sind und deren Schätzwerte x_i benutzt werden, um die Werte y_k der *Ergebnisgrößen* Y_k durch Ausgleichen zu berechnen ($i = 1, 2, \dots, n_x$; $k = 1, 2, \dots, n_y$; $n_x, n_y \in \mathbb{N}$). Dabei werden Beziehungen zwischen den Eingangs- und Ergebnisgrößen verwendet, die sich mit den impliziten Modellfunktionen $F_r(X_1, \dots, X_{n_x}; Y_1, \dots, Y_{n_y}) = 0$ als Gleichungssystem schreiben lassen und die im Allgemeinen nicht linear sind ($r = 1, 2, \dots, n_F$; $n_F \in \mathbb{N}$). Sie stellen das Modell der Auswertung dar:

$$\begin{aligned}
 F_1(X_1, \dots, X_{n_x}; Y_1, \dots, Y_{n_y}) &= 0 \\
 F_2(X_1, \dots, X_{n_x}; Y_1, \dots, Y_{n_y}) &= 0 \\
 &\vdots \\
 F_{n_F}(X_1, \dots, X_{n_x}; Y_1, \dots, Y_{n_y}) &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Die Notation vereinfacht sich durch Verwenden der Matrixschreibweise. Spaltenmatrizen werden dabei als transponierte Zeilenmatrizen geschrieben. Die Eingangs- und Ergebnisgrößen nehmen dann folgende Form an:

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= (X_1, X_2, \dots, X_{n_x})^T \\ \mathbf{Y} &= (Y_1, Y_2, \dots, Y_{n_y})^T.\end{aligned}$$

Die Matrixschreibweise führt mit $\mathbf{F} = (F_1, F_2, \dots, F_{n_F})$ zu einer kompakten Darstellung des Gleichungssystems (6.1):

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \mathbf{0}. \quad (6.2)$$

Wenn bestimmte Eingangsgrößen W_j nicht an der Ausgleichung beteiligt sein sollen, werden diese in der Spaltenmatrix $\mathbf{W} = (W_1, W_2, \dots, W_{n_w})^T$ zusammengefasst ($j = 1, 2, \dots, n_w$; $n_w \in \mathbb{N}$). Das Gleichungssystem (6.2) erweitert sich dann um diesen Vektor:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{W}) = \mathbf{0}. \quad (6.3)$$

Die Ausgleichsrechnung liefert nicht nur Schätzwerte für die Ergebnisgrößen, sondern gleicht auch die Werte der Eingangsgrößen aus, die dann mit z_s abgekürzt werden ($s = 1, 2, \dots, n_z$; $n_z \in \mathbb{N}$). Für die Schätzwerte der Eingangs- und Ergebnisgrößen werden ebenfalls Kleinbuchstaben verwendet. Der Vektor \mathbf{v} fasst die Werte aller Eingangsgrößen zusammen:

$$\begin{aligned}\mathbf{v} = (v_1, v_2, \dots, v_{n_v}) &= (x_1, x_2, \dots, x_{n_x}; w_1, w_2, \dots, w_{n_w}) \\ \text{mit } n_v &= n_x + n_w.\end{aligned}$$

Daneben gibt es noch Messgrößen C_u , die in die Berechnung der Ergebnisgrößen eingehen, deren Unsicherheiten aber vernachlässigbar sind. Ihre Werte werden als Konstanten c_u behandelt ($u = 1, 2, \dots, n_c$; $n_c \in \mathbb{N}$). Damit folgt:

\mathbf{x}	$= (x_1, x_2, \dots, x_{n_x})^T$	Schätzwerte der Eingangsgrößen mit Beteiligung an der Ausgleichung
\mathbf{w}	$= (w_1, w_2, \dots, w_{n_w})^T$	Schätzwerte der Eingangsgrößen ohne Beteiligung an der Ausgleichung
\mathbf{v}	$= (v_1, v_2, \dots, v_{n_v})^T$	Schätzwerte aller Eingangsgrößen
\mathbf{z}	$= (z_1, z_2, \dots, z_{n_z})^T$	Ausgeglichene Werte der Eingangsgrößen
\mathbf{y}	$= (y_1, y_2, \dots, y_{n_y})^T$	Schätzwert der Ergebnisgrößen
\mathbf{c}	$= (c_1, c_2, \dots, c_{n_c})^T$	Konstanten.

Wenn die Schätzwerte in die Gleichung (6.3) eingesetzt werden, ergibt sich:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{0}. \quad (6.4)$$

Bei dem Problem der Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr wird ein lineares Modell auftreten, in dem die Werte w_j in der so genannten *Ansprechmatrix* $\mathbf{A}(\mathbf{w})$ zusammengefasst werden können. Bei dem einfachsten linearen Modell nimmt die Gleichung (6.4) dann die folgende Gestalt an:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{A}(\mathbf{w}) \mathbf{y} - \mathbf{x} = \mathbf{0}. \quad (6.5)$$

6.2.2 Vorbereiten der Eingangsdaten

Für die Auswertung werden die Unsicherheiten der Eingangsgrößen benötigt, um damit die Unsicherheiten der Ergebnisgrößen zu berechnen. Die Varianzen und Kovarianzen der Eingangsgrößen sind in den entsprechenden Unsicherheitsmatrizen $\mathbf{U}_x = (u(x_i, x_j))$ und $\mathbf{U}_w = (u(w_i, w_j))$ beziehungsweise \mathbf{U}_v enthalten, die zum Beispiel nach [DIN4] bestimmt werden können. Die Eingangsdaten vorzubereiten heißt, die Unsicherheitsmatrizen zu den Vektoren \mathbf{x} und \mathbf{w} beziehungsweise \mathbf{v} zu ermitteln. Wenn die Eingangsdaten vorbereitet worden sind, stehen also folgende Informationen zur Verfügung:

$$(\mathbf{x}, \mathbf{U}_x) \quad \text{oder} \quad (\mathbf{v}, \mathbf{U}_v(\mathbf{x}, \mathbf{w})) \quad (6.6)$$

$$(\mathbf{w}, \mathbf{U}_w) \quad (6.7)$$

Sind die Eingangsgrößen unkorreliert, haben die Unsicherheitsmatrizen Diagonalform und es gilt zum Beispiel für \mathbf{U}_x :

$$\mathbf{U}_x = \begin{pmatrix} u^2(x_1) & & & \\ & u^2(x_2) & 0 & \\ & 0 & \ddots & \\ & & & u^2(x_{n_x}) \end{pmatrix}.$$

Die Matrizen \mathbf{U}_w und \mathbf{U}_v haben dann analoge Gestalt, wobei \mathbf{U}_x und \mathbf{U}_w Teilmatrizen von \mathbf{U}_v sind. Wenn die Eingangsgrößen x_i Zählereignisse n_i aus einer Kernstrahlungsmessung sind, ergeben sich die Diagonalelemente der Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_x aus einer Poisson-Verteilung und es gilt $u^2(x_i) = n_i$.

6.2.3 Berechnen der Werte interessierender Größen

Die Schätzwerte der Ergebnisgrößen und die ausgeglichenen Werte der Eingangsgrößen werden im Allgemeinen mit Hilfe einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme berechnet. \mathbf{y} und \mathbf{z} sind dabei so zu bestimmen, dass die Summe der mit den entsprechenden Elementen von \mathbf{U}_x^{-1} gewichteten Abweichungsquadrate $(z_i - x_i)(z_j - x_j)$ unter der Nebenbedingung $\mathbf{F}(\mathbf{z}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{0}$ minimiert wird:

$$\chi^2 = (\mathbf{z} - \mathbf{x})^T \mathbf{U}_x^{-1} (\mathbf{z} - \mathbf{x}) = \min. \quad (6.8)$$

Dabei entsteht $\mathbf{F}(\mathbf{z}, \mathbf{y}, \mathbf{w})$ durch Einsetzen von \mathbf{z} in Gleichung (6.4). Lösungen ließen sich finden, indem χ^2 direkt minimiert würde, wie es etwa in Kapitel 3.4 beschrieben ist. Dieser Weg soll im Abschnitt 6.3 zu Demonstrationszwecken kurzzeitig besprochen werden. In der Hauptsache kommt die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren zum Einsatz. Dazu wird $\mathbf{F}(\mathbf{z}, \mathbf{y}, \mathbf{w})$ unter der Vernachlässigung aller zweiten und höheren Ableitungen genähert.

$$\mathbf{F}(\mathbf{z}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) + \mathbf{F}_x(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) \cdot (\mathbf{z} - \mathbf{x}). \quad (6.9)$$

\mathbf{F}_x ist dabei die Matrix der partiellen Ableitungen der Modellfunktionen F_i :

$$\mathbf{F}_x = \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n_x}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{n_F}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_{n_F}}{\partial x_{n_x}} \end{pmatrix}.$$

Mit der Näherung nach Gleichung (6.9) folgt aus dem Minimieren nach der Methode von Lagrange das im Allgemeinen nichtlineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_y^\top \mathbf{K} \mathbf{F} &= 0 \\ \text{mit } \mathbf{K} &= \left(\mathbf{F}_x \mathbf{U}_x \mathbf{F}_x^\top \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

aus dem \mathbf{y} iterativ berechenbar ist. Für lineare Funktionen \mathbf{F} erübrigt sich eine Iteration, weil explizit nach \mathbf{y} aufgelöst werden kann. Daraus ergibt sich die Gleichung $\mathbf{y} = \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w})$, die schon aus Gleichung (6.4) hervorgeht, wenn nach \mathbf{y} umgestellt wird. Exemplarisch soll dies an dem Gleichungssystem

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{A}(\mathbf{w}) \mathbf{y} - \mathbf{x} = \mathbf{0}$$

demonstriert werden. Wenn $\mathbf{A}(\mathbf{w})$ invertierbar ist, kann direkt nach \mathbf{y} aufgelöst werden. Das ergibt:

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{w}) \mathbf{x} = \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w}).$$

Das gleiche Ergebnis folgt aus Gleichung (6.10). Dazu sind \mathbf{F}_y und \mathbf{F}_x zu berechnen. Für sie gilt $\mathbf{F}_y = \mathbf{A}(\mathbf{w})$ und $\mathbf{F}_x = -\mathbf{E} = -\text{diag}(1)$. Das Einsetzen in Gleichung (6.10) liefert:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_y^\top \mathbf{K} \mathbf{F} &= \mathbf{F}_y^\top \left(\mathbf{F}_x \mathbf{U}_x \mathbf{F}_x^\top \right)^{-1} \mathbf{F} \\ &= \mathbf{A}^\top(\mathbf{w}) \left((-\mathbf{E}) \mathbf{U}_x (-\mathbf{E})^\top \right)^{-1} \\ &= \mathbf{A}^\top(\mathbf{w}) \mathbf{U}_x^{-1} \mathbf{F} \\ &= \mathbf{A}^\top(\mathbf{w}) \mathbf{U}_x^{-1} (\mathbf{A}(\mathbf{w}) \mathbf{y} - \mathbf{x}) \\ &= \mathbf{0}. \end{aligned}$$

Werden die Matrizen $(\mathbf{A}^\top)^{-1}$ und \mathbf{U}_x von links an die Gleichung

$$\mathbf{A}^\top(\mathbf{w}) \mathbf{U}_x^{-1} (\mathbf{A}(\mathbf{w}) \mathbf{y} - \mathbf{x}) = \mathbf{0}$$

heranmultipliziert, bleibt $\mathbf{A}(\mathbf{w}) \mathbf{y} - \mathbf{x} = \mathbf{0}$ übrig, was nach \mathbf{y} aufgelöst wieder zu $\mathbf{y} = \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w})$ führt.

Die Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_y , die \mathbf{y} zugeordnet ist, folgt aus:

$$\mathbf{U}_y = \mathbf{G}_v \mathbf{U}_v \mathbf{G}_v^\top. \quad (6.11)$$

$\mathbf{G}_v = (\partial G_i / \partial v_k)$ ist dabei die Matrix der partiellen Ableitungen der Funktionen G_i mit $i = 1, 2, \dots, n_F$. Um die Bedeutung der Bestimmungsgleichung von \mathbf{U}_y zu vermitteln, wird für den einfachen Fall, dass nur eine Messgröße als Funktion von mehreren Variablen vorliegt, die Unsicherheit dieser Messgröße bestimmt. Die Messgröße y sei als Funktion der Variablen v_1, v_2, \dots, v_{n_v} gegeben [Wol67]:

$$y = G(v_1, v_2, \dots, v_{n_v}) \text{ mit } n_v \in \mathbb{N}.$$

Wenn Δy und Δv_i die Abweichungen von den wahren Werten \tilde{y} und \tilde{v}_i bezeichnen und klein sind, kann die Änderung Δy geschrieben werden als:

$$\Delta y = \frac{\partial G}{\partial v_1} \cdot \Delta v_1 + \frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot \Delta v_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial v_{n_v}} \cdot \Delta v_{n_v}.$$

Das Quadrieren dieser Gleichung führt zu:

$$\begin{aligned} (\Delta y)^2 &= \left(\frac{\partial G}{\partial v_1} \cdot \Delta v_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot \Delta v_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial v_{n_v}} \cdot \Delta v_{n_v} \right)^2 \\ &+ 2 \cdot \frac{\partial G}{\partial v_1} \frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot \Delta v_1 \cdot \Delta v_2 + \text{weitere Kreuzprodukte.} \end{aligned}$$

Werden die Variablen v_1, v_2, \dots, v_n m -fach gemessen, kann die vorige Gleichung für die Mittelwerte aufgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta y)^2} &= \overline{\left(\frac{\partial G}{\partial v_1} \cdot \Delta v_1 \right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot \Delta v_2 \right)^2} + \dots + \overline{\left(\frac{\partial G}{\partial v_{n_v}} \cdot \Delta v_{n_v} \right)^2} \\ &+ \overline{\left(2 \cdot \frac{\partial G}{\partial v_1} \frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot \Delta v_1 \cdot \Delta v_2 \right)} + \text{weitere Kreuzprodukte.} \end{aligned}$$

Durch die Mittelwertbildung gehen $(\Delta y)^2$ und alle $(\Delta v_i)^2$ in die Varianzen $u^2(y)$ und $u^2(v_i)$ über. Im Falle der Kreuzprodukte führen Korrelationen zwischen den v_i dazu, dass $\Delta v_i \cdot \Delta v_j$ nicht durch $u(v_i) \cdot u(v_j)$ ersetzt werden kann, sondern durch $u(v_i, v_j)$:

$$\begin{aligned} u^2(y) &= \left(\frac{\partial G}{\partial v_1} \cdot u(v_1) \right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot u(v_2) \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial v_{n_v}} \cdot u(v_{n_v}) \right)^2 \\ &+ 2 \cdot \frac{\partial G}{\partial v_1} \frac{\partial G}{\partial v_2} \cdot u(v_1, v_2) + \text{weitere Kreuzprodukte.} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Sind die x_i unkorreliert verschwinden die Kreuzprodukte und es bleibt das Gaußsche Varianzenfortpflanzungsgesetz übrig. Ausdrücke in der Form von Gleichung (6.12) stehen für das jeweilige y_i auf der Diagonalen der Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_y . Daneben enthält sie auch die Kovarianzen $u(y_i, y_j)$ als Nichtdiagonalelemente. Die Kovarianzen folgen aus der Gleichung:

$$u(y_i, y_j) = \sum_{k,l=1}^{n_v} \frac{\partial G_i}{\partial v_k} \frac{\partial G_j}{\partial v_l} u(v_k, v_l) \text{ mit } i \neq j. \quad (6.13)$$

Daraus geht hervor, dass selbst bei unkorrelierten Eingangsgrößen mit korrelierten Ergebnisgrößen zu rechnen ist, denn es verschwinden nur alle $u(v_k, v_l)$ mit $k \neq l$. Insgesamt bedeutet das, dass die Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_y die folgende Gestalt hat:

$$\mathbf{U}_y = \begin{pmatrix} u^2(y_1) & \cdots & u(y_1, y_{n_y}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u(y_{n_y}, y_1) & \cdots & u^2(y_{n_y}) \end{pmatrix}.$$

Die ausgeglichenen Werte \mathbf{z} der Eingangsgrößen ergeben sich aus der Beziehung $\mathbf{x} = \mathbf{H}(\mathbf{y}, \mathbf{w})$, wenn dort \mathbf{y} als Ergebnis der Ausgleichung eingesetzt wird.

Die folgenden Lösungen der Minimierungsaufgabe stehen dann zur Verfügung:

$$\mathbf{y} = \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w}) = \mathbf{G}(\mathbf{v}) \quad (6.14)$$

$$\mathbf{z} = \mathbf{H}(\mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{H}(\mathbf{G}(\mathbf{v}), \mathbf{w}) = \mathbf{H}(\mathbf{v}) \quad (6.15)$$

Alternativ dazu kann \mathbf{z} auch über die Gleichung

$$\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{U}_x \mathbf{F}_x^T \mathbf{K} \mathbf{F} \quad (6.16)$$

berechnet werden, die sich aus der Minimierung ergibt. Die Unsicherheit von \mathbf{z} lässt sich analog zur Unsicherheit U_y ableiten:

$$\mathbf{U}_z = \mathbf{H}_v \mathbf{U}_v \mathbf{H}_v^T. \quad (6.17)$$

$\mathbf{H}_v = (\partial H_i / \partial v_k)$ ist dabei die Matrix der partiellen Ableitungen der Funktionen H_i mit $i = 1, 2, \dots, n_F$. Am Ende der Ausgleichung stehen die vollständigen Messergebnisse der Ergebnisgrößen und die ausgeglichenen Werte der Eingangsgrößen mit ihrer Unsicherheitsmatrix fest:

$$(\mathbf{y} = \mathbf{G}(\mathbf{v}), \mathbf{U}_y = \mathbf{G}_v \mathbf{U}_v \mathbf{G}_v^T) \quad (6.18)$$

$$(\mathbf{z} = \mathbf{H}(\mathbf{v}), \mathbf{U}_z = \mathbf{H}_v \mathbf{U}_v \mathbf{H}_v^T) \quad (6.19)$$

Die Abbildung (6.1) zeigt die bisherigen Operationen noch einmal im Überblick.

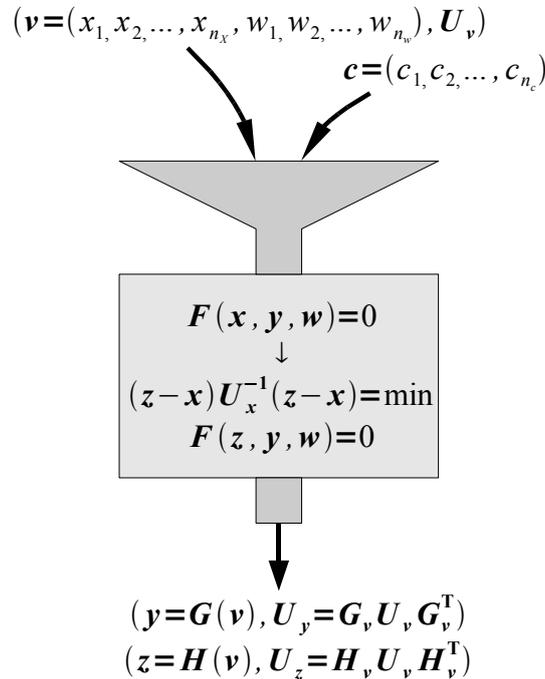


Abbildung 6.1: Prozess der Auswertung - Eingangsdaten gehen in das Modell ein und werden mit dem „Ausgleichungsapparat“ zu Schätzwerten für die Ergebnisgrößen \mathbf{Y}_i und zu verbesserten Schätzwerten für die Eingangsgrößen \mathbf{X}_i weiterverarbeitet.

6.2.4 Berechnen der charakteristischen Grenzen

Die Angabe charakteristischer Grenzen verlangt, dass die Funktionen $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$ für alle $i = 1, 2, \dots, n_y$ ermittelt werden. Sie können als die Standardunsicherheiten $u(y_i)$ an den Stellen der wahren Werte \tilde{y}_i aufgefasst werden. Jedes $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$ lässt sich aber nur vor dem Hintergrund aller anderen Schätzwerte y_j mit $i \neq j$ bestimmen, was die Korrelationen zwischen den Ergebnisgrößen widerspiegelt. Gesucht sind also die Funktionen

$$\tilde{u}(\tilde{y}_i) = \tilde{u}(\tilde{y}_i \mid y_1, y_2, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_{n_y}) \text{ mit } i = 1, 2, \dots, n_y.$$

Zur Ihrer Berechnung wird die i -te Vektorkomponente von \mathbf{y} durch \tilde{y}_i ausgetauscht, wodurch $\hat{\mathbf{y}}$ entsteht, das in die Funktion $\mathbf{z} = \mathbf{H}(\mathbf{y}, \mathbf{w})$ eingesetzt ein neues $\hat{\mathbf{z}}$ liefert. Wenn die Komponenten von $\hat{\mathbf{z}}$ Zählereignisse \hat{z}_i sind, unterliegen sie Poisson-Verteilungen. Die veränderte Unsicherheitsmatrix $\hat{\mathbf{U}}_x$ ergibt sich daraus, indem ihre Diagonalelemente an den Stellen (i, i) gleich \hat{z}_i gesetzt werden:

$$\hat{\mathbf{U}}_x = \begin{pmatrix} \hat{z}_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \hat{z}_{n_x} \end{pmatrix}.$$

Die Unsicherheitsmatrix $\hat{\mathbf{U}}_x$ ersetzt die alte Teilmatrix \mathbf{U}_x in der Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_v . Damit geht \mathbf{U}_v in die neue Matrix $\hat{\mathbf{U}}_v$ über, die auf die Gleichung $\mathbf{U}_y = \mathbf{G}_v \mathbf{U}_v \mathbf{G}_v^T$ angewendet zu $\hat{\mathbf{U}}_y$ führt. Die Wurzel aus dem Diagonalelement $\hat{u}_{y,ii}$ ist die gesuchte Funktion $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$. Die Abbildung (6.2) soll dieses Verfahren verdeutlichen.

mit $y_i \equiv \tilde{y}_i$	\Rightarrow	$\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_{n_y})^T$
	\Rightarrow	$\hat{\mathbf{y}} = (y_1, y_2, \dots, \tilde{y}_i, \dots, y_{n_y})^T$
	\Rightarrow	$\hat{\mathbf{z}} = \mathbf{H}(\hat{\mathbf{y}}, \mathbf{w})$
	\Rightarrow	$\hat{\mathbf{U}}_x = \text{diag}(\hat{\mathbf{z}})$
	\Rightarrow	$\hat{\mathbf{U}}_v = \hat{\mathbf{U}}_x + \mathbf{U}_w$
	\Rightarrow	$\hat{\mathbf{U}}_y = \mathbf{G}_v \hat{\mathbf{U}}_v \mathbf{G}_v^T$
	\Rightarrow	$\tilde{u}(\tilde{y}_i) = \sqrt{\hat{u}_{y,ii}}$

Abbildung 6.2: Verfahren zur Ermittlung von $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$.

Der besseren Übersicht wegen ist $\tilde{u}(\tilde{y}_i)$ in der Unsicherheitsmatrix $\hat{\mathbf{U}}_y$ an der Stelle (i, i) fett markiert worden:

$$\hat{\mathbf{U}}_y = \begin{pmatrix} u^2(y_1) & \cdots & u(y_1, y_{n_y}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u(y_{n_y}, y_1) & \cdots & \tilde{u}^2(\tilde{y}_i) \end{pmatrix}.$$

Um die Erkennungsgrenze y_i^* zu berechnen, wird $\tilde{u}(\tilde{y}_i = 0)$ benötigt, das mit dem in Abbildung (6.2) beschriebenen Verfahren ermittelt werden kann, wenn darin $\tilde{y}_i = 0$ gesetzt wird.

Dann lautet die Erkennungsgrenze (Vgl. Gleichung (4.29), Seite 84):

$$y_i^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\tilde{y}_i = 0 \mid y_1, y_2, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_{n_y}) \quad (6.20)$$

Bei der Festlegung der Nachweisgrenze $y_i^\#$ ist $\tilde{u}(y_i^\#)$ zu bestimmen, das sich iterativ mit dem beschriebenen Verfahren errechnen lässt, wenn die Iteration mit der Näherung $\tilde{y}_i = y_{i,0}^\# = 2 \cdot y_i^*$ beginnt. Die Iterationsgleichung für die Nachweisgrenze hat die folgende Form (Vgl. Gleichung (4.33), Seite 84):

$$y_{i,k+1}^\# = y_i^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(y_{i,k}^\# \mid y_1, y_2, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_{n_y}) \quad (6.21)$$

mit $k \in \mathbb{N}$.

Diese erste Näherung unterschätzt die Nachweisgrenze, weshalb der Wert von dort beginnend gegen einen Grenzwert wachsen sollte, sofern eine Lösung existiert und damit $y_i^\# > y_i^*$ gilt. Bleibt die Konvergenz gegen eine Lösung aus, muss davon ausgegangen werden, dass das Messverfahren im Rahmen der Anforderungen für den vorgesehenen Messzweck ungeeignet ist. Der Iterationsprozess ist in Abbildung (6.3) dargestellt.

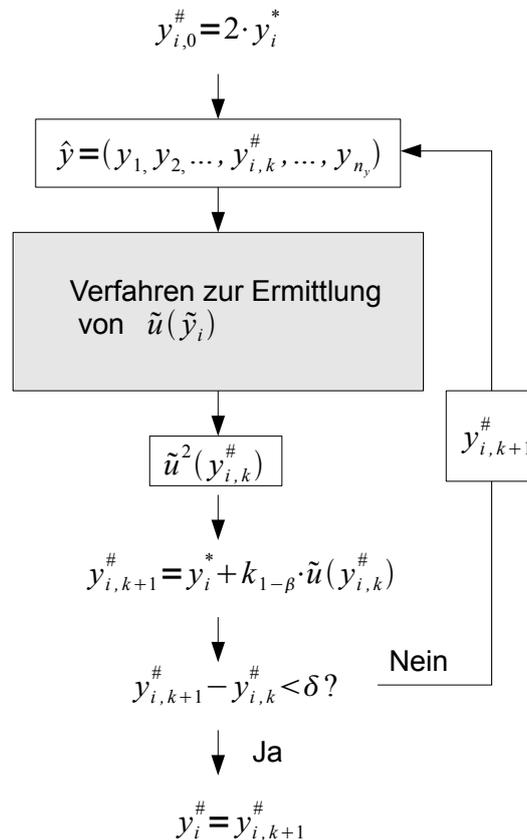


Abbildung 6.3: Iterative Bestimmung der Nachweisgrenze mit dem Verfahren von Abbildung (6.2). Die Iteration wird abgebrochen, wenn die Abweichung δ zwischen zwei aufeinander folgenden Werten für die Genauigkeitsansprüche des Anwenders hinreichend klein und Konvergenz erkennbar ist.

6.3 Direkte Minimierung von χ^2

Trotz der Vorteile, die die Formulierung in Matrixschreibweise und die problemunabhängige Darstellung der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme (MKQS) bietet, ergibt sich beim ersten Studium dieser Methode eine Frage, deren Antwort sehr wichtig für das Verständnis des Wirkprinzips der MKQS ist:

Wie lässt sich der Mechanismus veranschaulichen, mit dem die MKQS Lösungen für Gleichungssysteme hervorbringt?

Um den Mechanismus zu verdeutlichen wird der Ausdruck

$$\chi^2 = (\mathbf{z} - \mathbf{x})^T \mathbf{U}_x^{-1} (\mathbf{z} - \mathbf{x})$$

für einen sehr einfachen Fall direkt minimiert. Folgendes Beispiel sei gegeben: Ein elektrischer Stromkreis bestehe aus einer Spannungsquelle und einem Verbraucher, der den elektrischen Widerstand R hat. Der zu R gehörende Schätzwert sei r . Mit einem Ampere-Meter wird die Stromstärke I gemessen, die durch den Verbraucher fließt. Gesucht sei die über R abfallende Spannung U . Das Modell der Auswertung ist das Ohmsche Gesetz in integraler Form: $U = R \cdot I$. Um einen Schätzwert u für die gesuchte Spannung U zu berechnen, wird der Schätzwert i von I in das Ohmsche Gesetz eingesetzt: $u = r \cdot i$. Wie funktioniert das mit der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme?

In dem Modell tritt nur eine Eingangsgröße auf: die Stromstärke I . Die Ergebnisgröße ist die Spannung U . Der elektrische Widerstand R fungiert dabei als Konstante. Demnach können folgende Zuordnungen vorgenommen werden:

$$\begin{aligned} X &\mapsto I \\ Y &\mapsto U \\ C &\mapsto R \end{aligned}$$

Das Modell der Auswertung lautet mit diesen Zuordnungen:

$$F(X, Y) = Y - C \cdot X = 0 \iff F(I, U) = U - R \cdot I = 0.$$

Für die Schätzwerte ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$F(x, y) = y - c \cdot x = 0 \iff F(i, u) = u - r \cdot i = 0.$$

Daraus folgen dann auch die Funktionen G und H :

$$\begin{aligned} y = c \cdot x = G(x) &\iff u = r \cdot i = G(i) \\ z = \frac{1}{c} \cdot y = H(y) &\iff i' = \frac{1}{r} \cdot u = H(u) \end{aligned}$$

Mit der Methode der kleinsten Quadratsumme sollen sich nun die gesuchte Lösung u beziehungsweise y und der ausgeglichene Wert der Eingangsgröße i' beziehungsweise z berechnen lassen. Das kann auf zwei Wegen geschehen.

1. Wir minimieren $\chi^2 = (y/c - x)^2/u^2(x)$ durch Variieren von y und bestimmen z durch Einsetzen von y in die Gleichung $z = y/c$. Der Messwert x ist dabei fest und kann nicht variiert werden.

2. Wir minimieren $\chi^2 = (z - x)^2/u^2(x)$ durch Variieren von z und setzen das Ergebnis in die Gleichung $y = c \cdot x$ ein.

Weg 1: Minimieren von $\chi^2 = (y/c - x)^2/u^2(x)$ durch Variieren von y bedeutet, χ^2 nach y abzuleiten, Null zu setzen und nach y aufzulösen:

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \frac{(y/c - x)^2}{u^2(x)} = \min \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial y} &= \frac{2(y/c - x)}{cu^2(x)} = 0 \\ \implies &y/c - x = 0 \\ \implies &y = c \cdot x \\ \implies &z = c \cdot x/c = x.\end{aligned}$$

Da das Modell exakt lösbar ist, stimmt der ausgeglichene Wert z mit dem Messwert x überein, und y ergibt sich wie erwartet einfach durch Einsetzen von x in die Gleichung $y = c \cdot x$. Die Ausgleichsrechnung führt also zu einem konsistenten Ergebnis.

Weg 2: Minimieren von $\chi^2 = (z - x)^2/u^2(x)$ durch Variieren von z bedeutet, χ^2 nach z abzuleiten, Null zu setzen und nach z aufzulösen:

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \frac{(z - x)^2}{u^2(x)} = \min \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial z} &= \frac{2(z - x)}{u^2(x)} = 0 \\ \implies &z - x = 0 \\ \implies &z = x \\ \implies &y = c \cdot z = c \cdot x.\end{aligned}$$

Dieser Weg führt zu demselben Ergebnis wie der erste. Dabei wird deutlich, dass die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme einen gewissen Spielraum zur Lösung des Problems lässt. Da der Rechenweg länger ausfällt, als er sein müsste, wenn einfach der Messwert x in die Gleichung $y = c \cdot x$ eingesetzt würde, wird nicht ersichtlich, warum hierbei die Ausgleichsrechnung von Vorteil ist. Das ändert sich aber, wenn die Eingangsgröße zwei Mal gemessen wird und sich die Messwerte x_1 und x_2 unterscheiden. Welcher Messwert sollte nun als Schätzwert für die Eingangsgröße verwendet werden und wie ist dann die Ergebnisgröße zu berechnen? Hierauf gibt die Ausgleichsrechnung eine Antwort, womit ihre eigentliche Stärke deutlich wird.

Weg 1: Die Quadratsumme muss auf beide Messwerte erweitert werden:

$$\chi^2 = \frac{(y/c - x_1)^2}{u^2(x_1)} + \frac{(y/c - x_2)^2}{u^2(x_2)}$$

Wieder führt das Minimieren von χ^2 durch Variieren von y zu einer Lösung, indem χ^2 nach y abgeleitet, Null gesetzt und nach y gelöst wird.

Wir variieren y so lange, bis es am besten zu den Messwerten passt, also χ^2 minimiert.

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \frac{(y/c - x_1)^2}{u^2(x_1)} + \frac{(y/c - x_2)^2}{u^2(x_2)} = \min \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial y} &= \frac{2(y/c - x_1)}{cu^2(x_1)} + \frac{2(y/c - x_2)}{cu^2(x_2)} = 0 \\ \implies &\dots \\ \implies &y = c \cdot \frac{x_1/u^2(x_1) + x_2/u^2(x_2)}{1/u^2(x_1) + 1/u^2(x_2)} = c \cdot \bar{x}_{\text{gew}} \\ \implies &z = c \cdot \bar{x}_{\text{g}}/c = \bar{x}_{\text{gew}}.\end{aligned}$$

Die Methode der kleinsten Quadratsumme schlägt also das gewichtete Mittel \bar{x}_{gew} der beiden Messwerte als besten Schätzwert für die Eingangsgröße vor und erklärt zudem, dass die Ergebnisgröße genau damit nach dem Modell der Auswertung zu berechnen ist.

Weg 2: Zu demselben Ergebnis führt die folgende Rechnung, wenn

$$\chi^2 = \frac{(z - x_1)^2}{u^2(x_1)} + \frac{(z - x_2)^2}{u^2(x_2)}$$

minimiert wird. Jetzt variieren wir z so lange, bis χ^2 minimal ist und bestimmen damit den ausgeglichenen Schätzwert für die Eingangsgröße. Mit ihm berechnen wir dann y .

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \frac{(z - x_1)^2}{u^2(x_1)} + \frac{(z - x_2)^2}{u^2(x_2)} = \min \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial z} &= \frac{2(z - x_1)}{u^2(x_1)} + \frac{2(z - x_2)}{u^2(x_2)} = 0 \\ \implies &\dots \\ \implies &z = \frac{x_1/u^2(x_1) + x_2/u^2(x_2)}{1/u^2(x_1) + 1/u^2(x_2)} = \bar{x}_{\text{gew}} \\ \implies &y = c \cdot \bar{x}_{\text{gew}}.\end{aligned}$$

Das Ergebnis ließe sich leicht auf n Messwerte ausdehnen. Doch das soll hier nicht geschehen. Vielmehr ging es darum zu demonstrieren, wo die Stärke der Ausgleichrechnung liegt. Einerseits eignet sie sich insbesondere für die Lösung überbestimmter Gleichungen und andererseits bietet sie einen großen Spielraum hinsichtlich der zu variierenden Größen. In Kapitel 3.4 wird ein weiterer Fall behandelt, in dem Modellparameter das Ziel der Minimierung sind.

6.4 Charakteristische Grenzen bei der Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr

Im Folgenden sollen die besprochenen Verfahren zur Bestimmung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen auf den Fall der Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr mit einem Flüssigkeitsszintillationszähler (Liquid Scintillation Counter, LSC) angewendet werden. Gesucht sind die Aktivitätskonzentrationen von ^{89}Sr und ^{90}Sr direkt nach dem Abtrennen von ^{90}Y . Da zwei Unbekannte zu bestimmen sind, werden mindestens zwei Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 benötigt, die jeweils eine Zeit $t_{\text{m},1}$ und $t_{\text{m},2}$ in Anspruch nehmen. Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden bei den Zählereignissen n , den Aktivitätskonzentrationen $a(0)$, den

Nachweiswahrscheinlichkeiten ϵ , den Zerfallskonstanten λ und den Messzeitkorrekturen φ die Indizes (1, 2, 3) an Stelle von Nuklidkürzeln verwendet. Dem liegen folgende Zuordnungen zugrunde:

$$\begin{aligned} 1 &\longmapsto {}^{89}\text{Sr} \\ 2 &\longmapsto {}^{90}\text{Sr} \\ 3 &\longmapsto {}^{90}\text{Y}. \end{aligned}$$

Eine Messung am LSC erfasst innerhalb der Messzeit t_m die Gesamtereigniszahl $n(t, t_m)$, die durch die Zerfälle von ${}^{89}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Sr}$ und ${}^{90}\text{Y}$ sowie durch den Nulleffekt verursacht und vom Messzeitpunkt t an integriert wird. Daher gilt für die Gesamtereigniszahl $n(t, t_m)$:

$$n(t, t_m) = n_1(t, t_m) + n_2(t, t_m) + n_3(t, t_m) + n_0 \cdot \frac{t_m}{t_0}. \quad (6.22)$$

n_1, n_2, n_3 = Zählereignisse der entsprechenden Nuklide

n_0 = Zählereignisse des Nulleffekts

t_0 = Messdauer des Nulleffekts

Da die Zählereignisse $n_1(t, t_m), n_2(t, t_m), n_3(t, t_m)$ vom Detektor innerhalb der Messzeit t_m summiert werden, sind die Integrale über die Aktivitätskonzentrationen der drei Nuklide in den Grenzen t und $t + t_m$ zu berechnen. Da ${}^{90}\text{Sr}$ und ${}^{90}\text{Y}$ in genetischem Zusammenhang stehen, kann die Näherungsgleichung (2.9) für die Aktivitätskonzentration des ${}^{90}\text{Y}$ benutzt und integriert werden. Die Halbwertszeit von ${}^{90}\text{Sr}$ ($T_{1/2} = 28,6$ a) ist gegenüber der von ${}^{90}\text{Y}$ ($T_{1/2} = 64,1$ h) hinreichend groß, um die Aktivitätskonzentration des ${}^{90}\text{Sr}$ als konstant anzusehen. Die Integrationen der zeitabhängigen Aktivitätskonzentrationen über das Intervall $[t, t + t_m]$ bedingen, dass die Zählereignisse Funktionen der Zeit t und der Messzeit t_m sind. Die Funktionen der Zählereignisse lauten:

$$n_1(t, t_m) = a_1(0) \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_m \cdot \varphi_1(t, t_m) \quad (6.23)$$

$$n_2(t, t_m) = a_2(0) \cdot \epsilon_2 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_m \quad (6.24)$$

$$n_3(t, t_m) = a_2(0) \cdot \epsilon_3 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_m \cdot \varphi_3(t, t_m) \quad (6.25)$$

$$\text{mit } \varphi_1(t, t_m) = e^{-\lambda_1 \cdot t} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_m}}{\lambda_1 \cdot t_m}$$

$$\text{und } \varphi_3(t, t_m) = 1 - e^{-\lambda_3 \cdot t} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_3 \cdot t_m}}{\lambda_3 \cdot t_m}.$$

$a(0)$ = Aktivitätskonzentrationen von ${}^{89}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Sr}$ nach ${}^{90}\text{Y}$ -Abtrennung

ϵ = Nachweiswahrscheinlichkeiten der Nuklide

ϵ_{ch} = Chemische Ausbeute des Tracers

Die Auswertung der Gleichung (6.22) zu den Zeiten t_1 und t_2 mit den Messzeiten $t_{m,1}$ und $t_{m,2}$ liefert das folgende Gleichsystem:

$$n(t_1, t_{m,1}) = n_1(t_1, t_{m,1}) + n_2(t_1, t_{m,1}) + n_3(t_1, t_{m,1}) + n_0 \cdot \frac{t_{m,1}}{t_0} \quad (6.26)$$

$$n(t_2, t_{m,2}) = n_1(t_2, t_{m,2}) + n_2(t_2, t_{m,2}) + n_3(t_2, t_{m,2}) + n_0 \cdot \frac{t_{m,2}}{t_0}. \quad (6.27)$$

Werden die Zählereignisse der Nuklide für die entsprechenden Zeiten in die Gleichungen (6.26)-(6.27) eingesetzt, ergibt das die Gleichungen:

$$\begin{aligned} n(t_1, t_{m,1}) &= a_1(0) \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot \varphi_1(t_1, t_{m,1}) + a_2(0) \cdot \epsilon_2 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \\ &\quad + a_2(0) \cdot \epsilon_3 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot \varphi_3(t_1, t_{m,1}) + n_0 \cdot \frac{t_{m,1}}{t_0} \end{aligned} \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned} n(t_2, t_{m,2}) &= a_1(0) \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot \varphi_1(t_2, t_{m,2}) + a_2(0) \cdot \epsilon_2 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \\ &\quad + a_2(0) \cdot \epsilon_3 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot \varphi_3(t_2, t_{m,2}) + n_0 \cdot \frac{t_{m,2}}{t_0}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Zusammenfassen von Summanden und Umordnen führt zu:

$$\begin{aligned} n(t_1, t_{m,1}) &= n_0 \cdot \frac{t_{m,1}}{t_0} + a_1(0) \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot \varphi_1(t_1, t_{m,1}) \\ &\quad + a_2(0) \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot (\epsilon_2 + \epsilon_3 \cdot \varphi_3(t_1, t_{m,1})) \end{aligned} \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned} n(t_2, t_{m,2}) &= n_0 \cdot \frac{t_{m,2}}{t_0} + a_1(0) \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot \varphi_1(t_2, t_{m,2}) \\ &\quad + a_2(0) \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot (\epsilon_2 + \epsilon_3 \cdot \varphi_3(t_2, t_{m,2})). \end{aligned} \quad (6.31)$$

Damit liegt ein Gleichungssystem mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten vor. Dieses Gleichungssystem repräsentiert das Modell der Auswertung im Sinne des Abschnitts (6.2.1) auf Seite 161. Die Gesamtzählereignisse $n(t_1, t_{m,1}) \equiv n_{g,1}$ und $n(t_2, t_{m,2}) \equiv n_{g,2}$ gehören zu den unsicheren Eingangsdaten des Modells und sollen Ziel der Ausgleichung sein. Sie sind deshalb die Komponenten des zweidimensionalen Vektors \mathbf{x} . Da sie aus unabhängigen Experimenten hervorgehen, hat ihre Unsicherheitsmatrix Diagonalform. Die Diagonalelemente sind die Zählereignisse selbst, da sie einer Poisson-Verteilung unterliegen:

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2)^T = (n_{g,1}, n_{g,2})^T \quad (6.32)$$

$$\mathbf{U}_x = \begin{pmatrix} u^2(x_1) & 0 \\ 0 & u^2(x_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{g,1} & 0 \\ 0 & n_{g,2} \end{pmatrix}. \quad (6.33)$$

Zu den Eingangsdaten zählen auch die Nachweiswahrscheinlichkeiten $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ und die chemische Ausbeute ϵ_{ch} sowie die Ereigniszahl des Nulleffekts n_0 . Alle in den Gleichungen auftretenden Zeiten werden sicher betrachtet und daher als Konstanten behandelt, ebenso die Zerfallskonstanten in den Messzeitkorrekturen $\varphi(t, t_m)$. Damit gehören auch diese zu den Konstanten. Die folgenden Gleichungen fassen die Zuordnungen zusammen:

$$\mathbf{w} = (w_1, w_2, w_3, w_4, w_5)^T = (n_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_{\text{ch}})^T \quad (6.34)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_w &= \begin{pmatrix} u^2(w_1) & & & & \\ & u^2(w_2) & & & \\ & & u^2(w_3) & & \\ & & & u^2(w_4) & \\ & & & & u^2(w_5) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} n_0 & & & & \\ & u^2(\epsilon_1) & & & \\ & & u^2(\epsilon_2) & & \\ & & & u^2(\epsilon_3) & \\ & & & & u^2(\epsilon_{\text{ch}}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\mathbf{c} = (c_1, c_2, c_3, c_4)^T = (t_{m,1}, t_{m,2}, \varphi(t_1, t_{m,1}), \varphi(t_2, t_{m,2}))^T. \quad (6.36)$$

Die Schätzwerte der Ergebnisgrößen sind die gesuchten Aktivitätskonzentrationen von ^{89}Sr und ^{90}Sr nach der ^{90}Y -Abtrennung:

$$\mathbf{y} = (y_1, y_2)^T = (a_1(0), a_2(0))^T. \quad (6.37)$$

Das Modell der Auswertung, das bisher von den Gleichungen (6.30) und (6.31) getragen worden ist, lässt sich mit den nachfolgend erklärten Ersetzungen übersichtlicher schreiben:

$$n_{g,1} = d_1 + a_{11} \cdot a_1(0) + a_{12} \cdot a_2(0) \quad (6.38)$$

$$n_{g,2} = d_2 + a_{21} \cdot a_1(0) + a_{22} \cdot a_2(0) \quad (6.39)$$

$$d_1 = n_0 \cdot \frac{t_{m,1}}{t_0}$$

$$d_2 = n_0 \cdot \frac{t_{m,2}}{t_0}$$

$$a_{11} = \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot \varphi_1(t_1, t_{m,1})$$

$$a_{12} = \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,1} \cdot (\epsilon_2 + \epsilon_3 \cdot \varphi_3(t_1, t_{m,1}))$$

$$a_{21} = \epsilon_1 \cdot \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot \varphi_1(t_2, t_{m,2})$$

$$a_{22} = \epsilon_{\text{ch}} \cdot t_{m,2} \cdot (\epsilon_2 + \epsilon_3 \cdot \varphi_3(t_2, t_{m,2})).$$

Der Übergang zur Matrizenschreibweise vereinfacht die Darstellung des Modells der Auswertung:

$$\begin{pmatrix} n_{g,1} \\ n_{g,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1(0) \\ a_2(0) \end{pmatrix}. \quad (6.40)$$

Das Gleichungssystem lässt sich noch kompakter schreiben, wenn mit den Zuordnungen der problemspezifischen Größen zu den abstrakten gearbeitet wird (Gleichungen (6.32)-(6.37), Seite 173). Die Matrixelemente a_{ij} sind dabei die Elemente der Ansprechmatrix $\mathbf{A}(\mathbf{w})$. Darüber hinaus lässt sich die Funktion $\mathbf{H}(\mathbf{y}, \mathbf{w})$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{d}(\mathbf{w}) + \mathbf{A}(\mathbf{w}) \cdot \mathbf{y} \\ &= \mathbf{H}(\mathbf{y}, \mathbf{w}) \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\text{mit } \mathbf{d}(\mathbf{w}) = (d_1, d_2)^T.$$

Damit handelt es sich um ein lineares Modell, das nach den Regeln des vorigen Abschnitts als Gleichungssystem $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ geschrieben werden kann:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{w}) = \mathbf{A}(\mathbf{w}) \cdot \mathbf{y} - \mathbf{x} + \mathbf{d}(\mathbf{w}) = \mathbf{0} \quad (6.42)$$

Die gesuchten Lösungen \mathbf{y} ergeben sich direkt, wenn Gleichung (6.41) nach \mathbf{y} aufgelöst wird, was die Invertierbarkeit der Ansprechmatrix voraussetzt. Damit ist dann auch die Funktion $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w})$ festgelegt:

$$\begin{aligned} \mathbf{y} &= \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{w}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{d}(\mathbf{w})) \\ &= \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{w}). \end{aligned} \quad (6.43)$$

Ausgeschrieben lauten die Funktionen G_1 und G_2 :

$$\begin{aligned} G_1(\mathbf{v}) &= \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{\left(\frac{n_{g,1}}{t_{m,1}} - \frac{n_0}{t_0}\right) (\epsilon_2 + \varphi_3(t_2, t_{m,2})\epsilon_3) - \left(\frac{n_{g,2}}{t_{m,2}} - \frac{n_0}{t_0}\right) (\epsilon_2 + \varphi_3(t_1, t_{m,1})\epsilon_3)}{\varphi_1(t_1, t_{m,1})\varphi_1(t_2, t_{m,2})\epsilon_1^2 - (\epsilon_2 + \varphi_3(t_1, t_{m,1})\epsilon_3)(\epsilon_2 + \varphi_3(t_2, t_{m,1})\epsilon_3)} \\ &\equiv \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_1(\mathbf{v})}{g_1(\mathbf{v})} \end{aligned} \quad (6.45)$$

$$\begin{aligned} G_2(\mathbf{v}) &= \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{\varphi_1(t_1, t_{m,1}) \left(\frac{n_{g,2}}{t_{m,2}} - \frac{n_0}{t_0}\right) - \varphi_1(t_2, t_{m,2}) \left(\frac{n_{g,1}}{t_{m,1}} - \frac{n_0}{t_0}\right)}{\varphi_1(t_1, t_{m,1})\varphi_1(t_2, t_{m,2})\epsilon_1^2 - (\epsilon_2 + \varphi_3(t_1, t_{m,1})\epsilon_3)(\epsilon_2 + \varphi_3(t_2, t_{m,1})\epsilon_3)} \\ &\equiv \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_2(\mathbf{v})}{g_2(\mathbf{v})}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

G_v ist dann wie folgt zu berechnen:

$$\mathbf{G}_v = \left(\frac{\partial G_i}{\partial v_k} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} & \frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} & \frac{\partial G_1}{\partial n_0} & \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_1} & \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_2} & \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_3} & \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_{\text{ch}}} \\ \frac{\partial G_2}{\partial n_{g,1}} & \frac{\partial G_2}{\partial n_{g,2}} & \frac{\partial G_2}{\partial n_0} & \frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_1} & \frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_2} & \frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_3} & \frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_{\text{ch}}} \end{pmatrix}. \quad (6.47)$$

Daraus ergeben sich die partiellen Ableitungen folgendermaßen:

$$\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} = (\epsilon_2 + \varphi_3(t_2, t_{m,2})\epsilon_3) \cdot \frac{1}{t_{m,1}\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{1}{g_1(\mathbf{v})} \quad (6.48)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} = (\epsilon_2 + \varphi_3(t_1, t_{m,1})\epsilon_3) \cdot \frac{1}{t_{m,2}\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{1}{g_1(\mathbf{v})} \quad (6.49)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial n_0} = (\varphi_3(t_2, t_{m,2}) - \varphi_3(t_1, t_{m,1})) \cdot \frac{\epsilon_3}{t_0\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{1}{g_1(\mathbf{v})} \quad (6.50)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_1} = -2\varphi_1(t_1, t_{m,1})\varphi_1(t_2, t_{m,2}) \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_1(\mathbf{v})}{(g_1(\mathbf{v}))^2} \quad (6.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_2} &= \left(\frac{n_{g,1}}{t_{m,1}} - \frac{n_{g,2}}{t_{m,2}}\right) \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{1}{g_1(\mathbf{v})} \\ &\quad + (2\epsilon_2 + (\varphi_3(t_1, t_{m,1}) + \varphi_3(t_2, t_{m,2}))\epsilon_3) \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_1(\mathbf{v})}{(g_1(\mathbf{v}))^2} \end{aligned} \quad (6.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_3} &= \left(\varphi_3(t_2, t_{m,2}) \left(\frac{n_{g,1}}{t_{m,1}} - \frac{n_0}{t_0}\right) - \varphi_3(t_1, t_{m,1}) \left(\frac{n_{g,2}}{t_{m,2}} - \frac{n_0}{t_0}\right)\right) \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{1}{g_1(\mathbf{v})} \\ &\quad + ((\varphi_3(t_1, t_{m,1}) + \varphi_3(t_2, t_{m,2}))\epsilon_2) \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_1(\mathbf{v})}{(g_1(\mathbf{v}))^2} \\ &\quad + 2\varphi_3(t_1, t_{m,1})\varphi_3(t_2, t_{m,2})\epsilon_3 \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot \frac{f_1(\mathbf{v})}{(g_1(\mathbf{v}))^2} \end{aligned} \quad (6.53)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_{\text{ch}}} = -\frac{1}{\epsilon_{\text{ch}}} \cdot G_1 \quad (6.54)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial n_{g,1}} = -\varphi_1(t_2, t_{m,2}) \cdot \frac{\epsilon_1}{t_{m,1}\epsilon_{ch}} \cdot \frac{1}{g_2(\mathbf{v})} \quad (6.55)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial n_{g,2}} = \varphi_1(t_1, t_{m,1}) \cdot \frac{\epsilon_1}{t_{m,2}\epsilon_{ch}} \cdot \frac{1}{g_2(\mathbf{v})} \quad (6.56)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial n_0} = (\varphi_1(t_1, t_{m,1}) - \varphi_1(t_2, t_{m,2})) \cdot \frac{\epsilon_1}{t_0\epsilon_{ch}} \cdot \frac{1}{g_2(\mathbf{v})} \quad (6.57)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_1} = \left(g_2(\mathbf{v}) - 2\varphi_1(t_1, t_{m,1})\varphi_1(t_2, t_{m,2})\epsilon_1^2 \right) \cdot \frac{1}{\epsilon_{ch}} \cdot \frac{f_2(\mathbf{v})}{(g_2(\mathbf{v}))^2} \quad (6.58)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_2} = (2\epsilon_2 + (\varphi_3(t_2, t_{m,2}) + \varphi_3(t_1, t_{m,1}))\epsilon_3) \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{ch}} \cdot \frac{f_2(\mathbf{v})}{(g_2(\mathbf{v}))^2} \quad (6.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_3} &= ((\varphi_3(t_1, t_{m,1}) + \varphi_3(t_2, t_{m,2}))\epsilon_2) \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{ch}} \cdot \frac{f_2(\mathbf{v})}{(g_2(\mathbf{v}))^2} \\ &\quad + (2\varphi_3(t_1, t_{m,1})\varphi_3(t_2, t_{m,2})\epsilon_3) \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{ch}} \cdot \frac{f_2(\mathbf{v})}{(g_2(\mathbf{v}))^2} \end{aligned} \quad (6.60)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_{ch}} = -\frac{1}{\epsilon_{ch}} \cdot G_2. \quad (6.61)$$

Damit steht das vollständige Messergebnis $(\mathbf{y}, \mathbf{U}_y)$ fest. Für die Berechnung von $\tilde{u}(\tilde{y}_1|y_2)$ und $\tilde{u}(\tilde{y}_2|y_1)$ werden die Diagonalelemente der Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_y benötigt. Sie ergeben sich aus:

$$\begin{aligned} u^2(y_1) &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} \right)^2 u^2(n_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} \right)^2 u^2(n_{g,2}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_0} \right)^2 u^2(n_0) \\ &\quad + \left(\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_1} \right)^2 u^2(\epsilon_1) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_2} \right)^2 u^2(\epsilon_2) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_3} \right)^2 u^2(\epsilon_3) \\ &\quad + \left(\frac{\partial G_1}{\partial \epsilon_{ch}} \right)^2 u^2(\epsilon_{ch}) \end{aligned} \quad (6.62)$$

$$\begin{aligned} u^2(y_2) &= \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_{g,1}} \right)^2 u^2(n_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_{g,2}} \right)^2 u^2(n_{g,2}) + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_0} \right)^2 u^2(n_0) \\ &\quad + \left(\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_1} \right)^2 u^2(\epsilon_1) + \left(\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_2} \right)^2 u^2(\epsilon_2) + \left(\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_3} \right)^2 u^2(\epsilon_3) \\ &\quad + \left(\frac{\partial G_2}{\partial \epsilon_{ch}} \right)^2 u^2(\epsilon_{ch}). \end{aligned} \quad (6.63)$$

Die für die Erkennungsgrenzen erforderlichen Ausdrücke $\tilde{u}(\tilde{y}_1 = 0 | y_2)$ und $\tilde{u}(\tilde{y}_2 = 0 | y_1)$ werden nach dem Verfahren von Abbildung (6.2) auf Seite 167 bestimmt. Dazu sind nacheinander

$$\begin{aligned} (\tilde{y}_1 = \tilde{a}_1(0) = 0, y_2 = a_2(0))^T, \\ (y_1 = a_1(0), \tilde{y}_2 = \tilde{a}_2(0) = 0)^T \end{aligned}$$

in die anschaulichere Gleichung (6.40) einzusetzen, wie es weiter unten gezeigt wird. Daraus folgen jeweils die neuen Schätzwerte der Eingangsdaten $\hat{\mathbf{z}} = (\hat{n}_{g,1}, \hat{n}_{g,2})^T$. Da es sich um Zählereignisse handelt, nehmen die Diagonalelemente von $\hat{\mathbf{U}}_x$ folgende Form an:

$$\begin{aligned} \hat{u}_{x,11} &= u^2(\hat{n}_{g,1}) = \hat{n}_{g,1} \\ \hat{u}_{x,22} &= u^2(\hat{n}_{g,2}) = \hat{n}_{g,2}. \end{aligned}$$

Diese neuen Unsicherheiten gehen dann die Gleichungen (6.62)-(6.63) ein. Darüber hinaus müssen die partiellen Ableitungen der Funktionen G_i mit den Werten $\hat{n}_{g,1}$ und $\hat{n}_{g,2}$ neu berechnet werden. Aus diesem Prozess ergeben sich die gesuchten Schätzwerte für

$$\tilde{u}(\tilde{a}_1(0) = 0 \mid a_2(0)) \text{ und } \tilde{u}(\tilde{a}_2(0) = 0 \mid a_1(0)).$$

Nachfolgend werden die Rechnungen so weit dargestellt, wie das ohne Rechner sinnvoll ist.

Vorbereitungen zur Berechnung von $\tilde{u}(\tilde{a}_1(0) = 0 \mid a_2(0))$

$$\begin{aligned} \hat{z} &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} \\ \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ a_2(0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{12} \cdot a_2(0) \\ d_2 + a_{22} \cdot a_2(0) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \hat{U}_x &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} & 0 \\ 0 & \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{12} \cdot a_2(0) & 0 \\ 0 & d_2 + a_{22} \cdot a_2(0) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \tilde{u}^2(\tilde{a}_1(0) = 0 \mid a_2(0)) &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,2}) + \dots \end{aligned}$$

Vorbereitungen zur Berechnung von $\tilde{u}(\tilde{a}_2(0) = 0 \mid a_1(0))$

$$\begin{aligned} \hat{z} &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} \\ \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1(0) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{11} \cdot a_1(0) \\ d_2 + a_{21} \cdot a_1(0) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \hat{U}_x &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} & 0 \\ 0 & \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{11} \cdot a_1(0) & 0 \\ 0 & d_2 + a_{21} \cdot a_1(0) \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \tilde{u}^2(\tilde{a}_2(0) = 0 \mid a_1(0)) &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,2}) + \dots \end{aligned}$$

Um die Nachweisgrenzen berechnen zu können, werden die Ausdrücke $\tilde{u}(a_1^\sharp(0) \mid a_2(0))$ und $\tilde{u}(a_2^\sharp(0) \mid a_1(0))$ benötigt. Sie ergeben sich iterativ aus dem Verfahren nach Abbildung (6.3) auf Seite 168, wenn die Iterationen beginnen mit:

$$\begin{aligned} (a_{1,0}^\sharp(0) &= 2a_1^*(0), \quad a_2(0))^\top, \\ (a_1(0), \quad a_{2,0}^\sharp(0) &= 2a_2^*(0))^\top. \end{aligned}$$

Beginn der Iteration für $\tilde{u}(a_1^\sharp(0) | a_2(0))$

$$\begin{aligned}
 \hat{z} &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} \\ \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2a_1^\star(0) \\ a_2(0) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} d_1 + 2a_{11} \cdot a_1^\star(0) + a_{12}a_2(0) \\ d_2 + 2a_{21} \cdot a_1^\star(0) + a_{22}a_2(0) \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \hat{U}_x &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} & 0 \\ 0 & \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} d_1 + 2a_{11} \cdot a_1^\star(0) + a_{12}a_2(0) & 0 \\ 0 & d_2 + 2a_{21} \cdot a_1^\star(0) + a_{22}a_2(0) \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \tilde{u}^2(a_{1,0}^\sharp(0) | a_2(0)) &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,2}) + \dots \\
 \Rightarrow a_{1,1}^\sharp(0) &= a_1^\star(0) + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}^2(a_{1,0}^\sharp(0) | a_2(0))
 \end{aligned}$$

Rechnergestützte Iteration...

Beginn der Iteration für $\tilde{u}(a_2^\sharp(0) | a_1(0))$

$$\begin{aligned}
 \hat{z} &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} \\ \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1(0) \\ 2a_2(0)^\star \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{11} \cdot a_1(0) + 2a_{12}a_2^\star(0) \\ d_2 + a_{21} \cdot a_1(0) + 2a_{22}a_2^\star(0) \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \hat{U}_x &= \begin{pmatrix} \hat{n}_{g,1} & 0 \\ 0 & \hat{n}_{g,2} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} d_1 + a_{11} \cdot a_1(0) + 2a_{12}a_2^\star(0) & 0 \\ 0 & d_2 + a_{21} \cdot a_1(0) + 2a_{22}a_2^\star(0) \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \tilde{u}^2(a_{2,0}^\sharp(0) | a_1(0)) &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,1}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,1}) + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_{g,2}} \Big|_{\hat{z}} \right)^2 u^2(\hat{n}_{g,2}) + \dots \\
 \Rightarrow a_{2,1}^\sharp(0) &= a_2^\star(0) + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}^2(a_{2,0}^\sharp(0) | a_1(0))
 \end{aligned}$$

Rechnergestützte Iteration...

Damit ist das Ziel, die Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die Analyse von ^{89}Sr und ^{90}Sr zu berechnen, erreicht.

6.5 Zusammenfassung

Obwohl die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme für die Behandlung von überbestimmten Gleichungssystemen gedacht ist, lässt sie sich auch auf exakt lösbare anwenden. Dabei führt der eigentlich für nichtlineare Modelle entwickelte mathematische Formalismus bei linearen dazu, dass sich die Erkennungs- und Nachweisgrenzen von korrelierten Messgrößen sehr einfach berechnen lassen. Das setzt allerdings eine rechnergestützte Auswertung voraus, weil Lösungen iteriert werden müssen. Aber gerade bei Messproblemen mit einer großen Anzahl an Eingangsgrößen und Konstanten kann schon allein wegen des Verwaltungsaufwands nicht auf eine rechnergestützte Auswertung verzichtet werden. Dass die Ausgleichsrechnung in Matrixnotation formuliert ist, erleichtert es dann erheblich, einen der jeweiligen Messaufgabe angepassten Lösungsalgorithmus zu programmieren. Als einzig nachteilig ließe sich die aufwendige Berechnung der partiellen Ableitungen der Modellfunktionen einstufen. Die Ableitungen können jedoch auch numerisch genähert werden, was insbesondere bei sehr komplexen Modellfunktionen angeraten ist. Bei der programmtechnischen Realisierung der Strontium-Analyse erwies sich der zunächst abstrakt erscheinende Formalismus als sehr hilfreich. Er erhöhte die Übersichtlichkeit und führte zu einer kompakten Behandlung der gesamten Auswertung. Darüber hinaus gewährt der Formalismus einen gewissen Spielraum für eine unterschiedliche Festlegung der Eingangsgrößen. So hätten zum Beispiel statt der Zählereignisse $n_i(t, t_m)$ auch deren Bruttozählraten $r_i(t, t_m)$ als auszugleichende Eingangsdaten verwendet werden können. Insgesamt ist diese Auswertemethode als sehr leistungsfähig einzustufen und eignet sich daher besonders für lineare Modelle mit korrelierten Messgrößen, die im Rahmen der Kernstrahlungsspektrometrie auftreten. Die allgemein gehaltene mathematische Formulierung der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadratsumme erlaubt es, diese auf eine große Klasse von Messproblemen anzuwenden. Sie sollte deshalb auch für Probleme aus anderen Wissenschaftsbereichen einen effektiven Lösungsalgorithmus darstellen.

Anhang A

Laborarbeit

A.1 Herstellen von Flächenstandardpräparaten

Die in dieser Arbeit benutzten Flächenstandardpräparate wurden aus Filterpapier und der Lösung eines Standardpräparats (QCY48, Pb-210) auf folgende Weise hergestellt [Lue09]:

1. Ausschneiden einer kreisförmigen Folie mit 10 cm Durchmesser,
2. Einlegen der Folie in den Deckel einer Petrischale (wandenges Anliegen der Folie),
3. Einlegen eines Filterpapiers mit 9 cm Durchmesser in den mit Folie ausgelegten Deckel,
4. Aufpipettieren und einwiegen der Lösung des Standardpräparats auf den Filter im Deckel der Petri-Schale,
5. Lufttrocknung,
6. Herausnahme des Filters auf untergelegter Folie, Bedecken mit zweiter Folie gleichen Durchmessers,
7. Einkleben des in Folien eingelegten Filterpapiers zwischen zwei Klebefolien.

Die Folie wurde deshalb in den Deckel der Petri-Schale eingelegt, um zu verhindern, dass Teile der Radionuklide aus der Standardlösung am Deckel absorbiert werden. Ein Problem stellte die Welligkeit der Filter dar. Um sie zu unterdrücken wurde bei Messungen eine Plexiglasplatte auf den Filter gelegt und mit einer kleinen Poly-Ethylen-Flasche mit destilliertem Wasser beschwert.

A.2 Herstellen von Kalibrierstandards mit Ringschalen

Die Kalibrierstandards für die dichteabhängige Kalibrierung hinsichtlich der Liniennachweiswahrscheinlichkeit wurden im mehreren Schritten hergestellt. Diese gliederten sich wie folgt:

1. Volumenmessung von allen verwendeten Ringschalen,
2. Einwiegen der Trägermatrizen in die Ringschalen,
3. Bestimmen der Schüttdichten,

4. Abtrennen von Aliquots und Einbringen von Aluminiumoxid Al_2O_3 zur Aufnahme der Standardlösungen,
5. Injizieren und Einwiegen der Standardlösungen in das Al_2O_3 der Aliquots,
6. Trocknen der beimpften Aliquots an der Luft,
7. Aufbrechen von erkannten Aggregaten in den Aliquots,
8. Rückführen der Aliquots in die verbliebenen Trägermatrizen,
9. Einfüllen der vervollständigten Trägermatrizen in Glasflaschen,
10. mindestens 3-tägiges Homogenisieren auf Über-Kopf-Drehern,
11. Visuelle Kontrolle der Homogenität und Abfüllen in die Ringschalen,
12. Wiegen der Ringschalen und endgültiges Bestimmen der Schüttdichten.

Um die Schüttdichten möglichst genau zu bestimmen, wurde das Volumen einer jeden Ringschale indirekt gemessen. Dazu wurde Leitungswasser bis zu der Füllhöhe in die Ringschalen eingewogen, die auch bei der Probenaufbereitung erreicht wurde. Aus der Masse des Wassers konnte das Volumen über $V = m/\rho$ bestimmt werden. Da die Dichte von Wasser temperaturabhängig ist, wurde die Temperatur des Leitungswassers gemessen und die Dichte nach der Beschreibung in A.6 berechnet. Aus der eingewogenen Nettomasse m_n einer Trägermatrix und dem Volumen V der zugehörigen Ringschale folgte die Schüttdichte ρ_S nach $\rho_S = m_n/V$. Von den eingewogenen Trägermatrizen wurden Aliquots abgetrennt und in Bechergläser gefüllt. Um sicherzustellen, dass die Standardlösungen keine chemischen Reaktionen mit dem Boden eingehen und gut absorbiert werden, wurde granulöses Aluminiumoxid zugegeben. Die Lösungen wurden dann in das Aluminiumoxid pipettiert und damit eingewogen. Die Aliquots trockneten an der Luft. Es wurde befürchtet, dass das leichtflüchtige Quecksilber durch eine erhöhte Energiezufuhr aus dem QCY48-Standard entfernt werden könnte. Der Hinweis auf die Leichtflüchtigkeit des Quecksilbers stammt vom Hersteller des QCY48. Wenn kleine Teile des Aluminiumoxids beim Trocknen aggregierten, wurden die Aggregate mit zwei feinen Spateln im Becherglas aufgebrochen. Als problematisch erwies sich das Homogenisieren der Trägermatrizen. Insbesondere bei den verwendeten Auenböden, die auf 2 mm gesiebt worden waren, führten unterschiedliche Korngrößen zur Entmischung, weshalb die betroffenen Proben ersetzt werden mussten. Aus Zeitgründen konnte nicht kontrolliert werden [Der94], ob sich die Standardpräparate gleichmäßig in der Trägermatrix verteilt hatten. Die gesamte Prozedur wurde mit dem Ziel geplant, die Lösungen der Standardpräparate so wenig wie möglich in Kontakt mit Gefäßwänden und Werkzeugen kommen zu lassen, um Absorptionen zu verhindern. Deshalb wurden auch Glasflaschen mit sehr glatten Oberflächen benutzt. Aus ihnen ließen sich die Reste der präparierten Trägermatrizen leicht auskehren.

A.3 Verdünnen des Standardpräparats QCY48

Die Multinuklidlösung QCY 48 befand sich in einer Ampulle aus Glas mit einem Volumen von etwa 5 ml und einer Aktivität von 202 kBq. Um eine für die Messzwecke geeignetere spezifische γ -Emissionsrate zu erhalten, wurde die Lösung mit 4 molarer hochreiner Salzsäure verdünnt. Dies entsprach dem Lösungsmittel der Stammlösung und garantierte unveränderte Löslichkeitsprodukte der gelösten Radionuklide. Die Kalibrierlösung wurde in einer Flasche

aus Duran-Glas angesetzt. Um die Sorption der radioaktiven Ionen durch das Glas zu verringern, wurden zwei Maßnahmen getroffen:

1. Vor dem Verdünnen der Stammlösung wurde die Flasche mit einer Trägerlösung befüllt und zwei Tage geschwenkt.
2. Der verdünnten Lösung wurde Trägerlösung zugesetzt.

Die Trägerlösung enthielt inaktive Ionen der Nuklide des QCY 48, außer ^{241}Am .

Verdünnen der Stammlösung: Zum Verdünnen standen zwei Techniken zur Auswahl:

1. Entleeren und Ausspülen der Ampulle in eine Vorlage aus 4 molarer Salzsäure und Trägerlösung
2. Zugabe der geöffneten Ampulle und ihrer Kappe zu der Vorlage aus 4 molarer Salzsäure und Trägerlösung.

Das Entleeren und Ausspülen der Ampulle wurde verdächtigt, die Stoffmengenkonzentration der Radionuklide stärker zu verfälschen als die zweite Technik. Darüber hinaus erschien diese auch sicherer, was die praktischen Arbeitsschritte anging. Deshalb fiel die Entscheidung darauf, die geöffnete Ampulle und ihre Kappe der Vorlage zuzugeben, nachdem sie vom Etikett befreit und hinreichend gereinigt worden war. Die kleine Öffnung der Ampulle stellte aber ein Problem dar. Vermutet wurde, dass die kleine Öffnung den Diffusionsprozess, der die Lösung homogenisieren sollte, deutlich verlangsamt. Daher wurde eine Wartezeit von einer Woche eingeplant. In dieser Zeit stand die Lösung auf einem Schüttler, dessen Frequenz möglichst groß, aber noch so klein war, dass die schwingende Lösung den Verschluss der Flasche nicht berührte. Zusätzlich wurde täglich von Hand geschwenkt, so dass die Ampulle rasch rotierte. Die Ergebnisse von drei Blindversuchen rechtfertigten dieses Vorgehen.

Abschätzen der Wartezeit: Die Blindversuche sollten einen Schätzwert für die Wartezeit liefern. Sie basierten auf der Diffusion von Farbmolekülen aus einer Ampulle in das anfangs farblose Wasser außerhalb der Ampulle. Zu bestimmen war die Zeit, in der das umgebende Wasser die gleiche Farbe annahm wie das Wasser in der Ampulle. Die Versuche wurden mit zwei Flaschen durchgeführt, die den gleichen Typ hatten wie die Flasche, in der die Kalibrierlösung angesetzt wurde. Verfügbar waren Ampullen aus Glas mit einem Volumen von 2 ml. Methylviolett diente als Farbstoff. Eine seiner Grenzformeln ist in Abbildung A.1 zu sehen [Chr89, Seite 800].

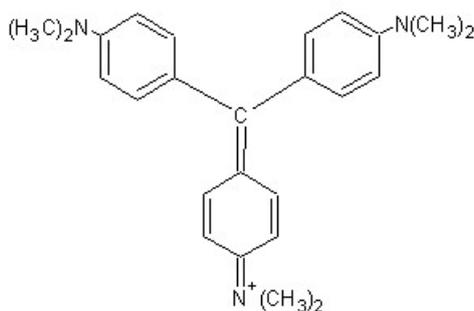


Abbildung A.1: Eine Grenzformel von Methylviolett.

Zuerst wurden zwei Ampullen vollständig mit angefärbtem Wasser befüllt, danach die Flaschen mit farblosem Wasser. Nachdem eine Ampulle in eine der beiden Flaschen gegeben worden war, wurde vier Mal kräftig geschwenkt, so dass die Ampulle jedes Mal stark rotierte. Dies reichte aus, um einen Farbausgleich zu erreichen. Die zweite Flasche verblieb zusammen mit der angesetzten QCY 48-Lösung auf dem Schüttler und wurde täglich beobachtet. Sie wurde im Gegensatz zur Flasche mit der QCY-Lösung nicht geschwenkt. Innerhalb von drei Tagen fand auch hier ein Farbausgleich statt, so dass eine Wartezeit von einer Woche mit täglichem Schwenken als ausreichend betrachtet wurde, um eine homogene Lösung zu erhalten. Der Farbausgleich hätte mit einem Photometer genauer kontrolliert werden können. Der experimentelle Aufwand wäre aber zu groß gewesen.

Berechnen des Verdünnungsfaktors: Der Verdünnungsfaktor κ wurde aus der Masse der ursprünglichen Multinuklidlösung m_{Std} und der Gesamtmasse m_{ges} von Trägerlösung, Salzsäure und Multinuklidlösung berechnet. Die Gleichungen unter (A.2) und (A.3) bildeten die mathematische Grundlage für κ und seine Unsicherheit $u(\kappa)$ nach Gaußscher Varianzenfortpflanzung.

$$\kappa = \frac{m_{\text{Std}}}{m_{\text{ges}}} \quad (\text{A.1})$$

$$u(\kappa) = \frac{1}{m_{\text{ges}}} \cdot \sqrt{u^2(m_{\text{Std}}) + \kappa^2 \cdot u^2(m_{\text{ges}})} \quad (\text{A.2})$$

(5370.90 ± 0.11) mg Multinuklidlösung wurden auf (223218.7 ± 4.1) mg Gesamtlösung verdünnt. Der Wert des Verdünnungsfaktors betrug damit

$$\kappa = (240612 \pm 7) \cdot 10^{-7}.$$

A.4 Herstellen einer verdünnten ²¹⁰Pb-Lösung

Das Aktivitätsnormal befand sich in einer Ampulle aus Glas mit einem Volumen von etwa 3 ml und einer Aktivität von 137,5 kBq. Um eine für die Messzwecke geeignetere spezifische Aktivität zu erhalten, wurde die Lösung mit 1,5 molarer hochreiner Salpetersäure verdünnt, der Blei- und Bismutnitrat in einer Konzentration von 30 mg l⁻¹ zugesetzt worden war. Dies entsprach dem Lösungsmittel der Stammlösung und garantierte unveränderte Löslichkeitsprodukte der gelösten Radionuklide. Blei- und Bismutnitrat diente als Träger, der die Adsorption der Radionuklide an Gefäßwände reduzieren sollte. Ansonsten verlief die Herstellung analog zum QCY48 mit der Ausnahme, dass die Ampulle durch leichtes Klopfen auf den Boden in die Duran-Glasflasche entleert wurde, bevor sie ganz in die Flasche glitt.

Der Verdünnungsfaktor κ wurde aus der Masse des Aktivitätsnormals m_{Std} und der Gesamtmasse m_{ges} von Salpetersäure und Aktivitätsnormal berechnet. (2000,00 ± 0,04) mg ²¹⁰Pb-Präparat wurden auf (90710 ± 4) mg Gesamtlösung verdünnt. Der Wert des Verdünnungsfaktors betrug damit

$$\kappa = (220483 \pm 11) \cdot 10^{-7}.$$

A.5 Volumenmessung von Ring- und Petrischalen

Die Volumina der Ringschalen wurden bestimmt, indem aus der Nettomasse m_n von eingefülltem Leitungswasser auf dessen Volumen V geschlossen wurde. Da die Füllhöhe des Wassers mit der aus der Probenvorbereitung übereinstimmte, wurde das Wasservolumen mit dem Volumen der Ringschale gleichgesetzt. Um die Oberflächenspannung und damit die Wölbung der Oberfläche zu reduzieren, wurde dem Wasser ein Tropfen Spülmittel zugegeben. Das Volumen ergab sich aus der Beziehung $V = m_n/\rho$, wobei ρ die temperaturabhängige Dichte von luftgesättigtem Wasser ist. Während der Messungen lag die Temperatur des Wassers zwischen 20 und 21 °C. Gerechnet wurde mit 20,5 °C. Das für die Temperaturmessung verwendete Quecksilberthermometer hatte mindestens 5 Minuten Zeit, mit dem Wasser ins thermische Gleichgewicht zu kommen. Die Dichte des Wassers wurde mit der Virialgleichung für luftgesättigtes Wasser berechnet. Dies ist ausführlich im Anhang A.6 dargestellt.

Die Volumina der Polystyrol-Petrischalen folgten aus der Volumenformel für einen Kegelstumpf [Mey95], da die Schalen konisch zuliefen. Die Höhe h und die benötigten Innenradien r_1 und r_2 von der Unter- und Oberseite des Kegelstumpfs wurden mit einem Messschieber auf 0,05 mm genau gemessen. Das Volumen wurde mit folgender Formel berechnet:

$$V = \frac{\pi h}{3} \cdot (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2). \quad (\text{A.3})$$

Bei den Glas-Petrischalen vereinfachte sich die Formel, weil die Schalen zylinderförmig waren:

$$V = \pi r_1^2 h. \quad (\text{A.4})$$

A.6 Berechnen der Dichte von Wasser

Um das Volumen V von Wasser zu berechnen, das zu Messzwecken in ein Gefäß gefüllt worden war, musste seine Dichte $\rho(\vartheta, p)$ ermittelt werden, die von der Temperatur ϑ und vom Luftdruck p abhing. Dies geschah mit Hilfe der Virialgleichung (A.5) für luftfreies Wasser (LF) und der Korrektur für luftgesättigtes Wasser (LG) nach Gleichung (A.6), BETTIN und SPIEWECK [PTB1]. Die Gleichungen gelten bei einem Luftdruck von $p = 1013,25$ hPa in einem Temperaturbereich von 0-150 °C. Die Koeffizienten für Gleichung (A.5) befinden sich in der Tabelle (B.6) auf Seite 189. BETTIN und SPIEWECK gaben eine maximale relative Abweichung von $7 \cdot 10^{-9}$ zwischen den Messdaten und den Daten der Ausgleichung auf der Basis der angegebenen Koeffizienten an. Daher werden die Koeffizienten im Weiteren als Konstanten ohne Unsicherheiten behandelt.

$$\rho_{\text{LF}}(\vartheta, p = 1013,25\text{hPa}) = \frac{a_0 + a_1 \cdot \vartheta + a_2 \cdot \vartheta^2 + a_3 \cdot \vartheta^3 + a_4 \cdot \vartheta^4 + a_5 \cdot \vartheta^5}{1 + b \cdot \vartheta} \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_{\text{LG}} = \rho_{\text{LF}} - 0,004612 + 0,000106 \cdot \vartheta \quad (\text{A.6})$$

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie groß der Einfluss von Druckänderungen auf die Dichte des Wasser ist, wurde an verschiedenen Tagen der Luftdruck mit einem Dosenbarometer im Labor gemessen und abgeschätzt, wie stark sich die Dichte des Wassers ändert. Da es sich um ein Dosenbarometer einfacher Bauart handelte, hätte die Anzeigenadel wegen einer schwergängigen Mechanik Sprünge machen können, wenn sich der Druck änderte. Um zu dies zu überprüfen, wurde das Barometer in einen kleinen Exsikkator gelegt, und mit Hilfe einer

Wasserstrahlpumpe 10 mal ein Unterdruck erzeugt. Druckabbau und Druckaufbau geschahen langsam, um das Verhalten der Anzeigenadel leicht beobachten zu können. Die erwarteten Sprünge in der Anzeige blieben aus. Auch stieg der Druck bei jedem Versuch wieder auf den ursprünglichen Wert an. Deshalb wurde das Barometer als für die Messzwecke geeignet eingestuft. Das Dosenbarometer wurde anhand der Luftdruckdaten vom Institut für Meteorologie und Klimatologie (MUK) der Leibniz Universität Hannover¹ im Freien kalibriert. Die größte innerhalb von zwei Wochen gemessene Abweichung vom Standarddruck bei $p = 1013,25$ hPa betrug 150 hPa. Um die Auswirkung auf die Dichte des Wassers abzuschätzen, wurde die Dichte des Wassers als Funktion der Druckänderung und der Kompressibilität dargestellt.

Näherungsweise ist die Kompressibilität der Proportionalitätsfaktor in dem linearen Zusammenhang zwischen der relativen Volumenänderung $-\Delta V/V$ und der Druckänderung Δp , Gleichung (A.7) [Demt1]. Dabei werden konstante Temperatur T und Teilchenzahl n vorausgesetzt. Die Gleichung bedeutet, dass von dem Anfangsvolumen V ausgegangen und von diesem aus eine Volumenänderung $-\Delta V$ durch die Druckänderung Δp verursacht wird [LexPhy3]. Die Kompressibilität selbst ist wiederum von der Temperatur und vom Druck abhängig.

$$-\frac{\Delta V}{V} = \kappa(T, p) \cdot \Delta p \quad (\text{A.7})$$

Im Grenzübergang wird daraus die Definitions-Gleichung für κ

$$\kappa(T, p) = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n, T}. \quad (\text{A.8})$$

Unter der Annahme, dass die Kompressibilität näherungsweise konstant ist, liefert Variablentrennung und Integration das Volumen V

$$V = V_0 \cdot e^{(-\kappa \cdot \Delta p)}, \quad (\text{A.9})$$

wenn von einem Anfangsvolumen V_0 und einem Anfangsdruck p_0 ausgegangen wird. Eingesetzt in $\rho = m/V$ ergibt das die Dichte $\rho(\Delta p)$

$$\rho(\Delta p) = \rho_0 \cdot e^{(\kappa \cdot \Delta p)}, \quad (\text{A.10})$$

wenn ρ_0 die Dichte vor der Druckerhöhung um Δp ist. Da die Kompressibilität von Wasser bei etwa $5 \cdot 10^{-10} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ beträgt [Demt1], erhöht sich die Dichte um $7,5 \cdot 10^{-4} \%$, wenn der Druck um 150 hPa steigt. Dies wurde als vernachlässigbar angesehen, weshalb die Virialgleichung (A.5) verwendet wurde, obwohl sie nur bei 1013,25 hPa gilt.

Bei einer Temperatur von $20,5$ °C wurde für luftgesättigtes Wasser folgende Dichte berechnet:

$$(0,9981 \pm 0,0048) \text{ g cm}^{-3}.$$

¹Das MUK befindet sich in unmittelbarer Nähe zum ZSR.

Anhang B

Tabellen

Tabelle B.1: Technische Daten der für die γ -Spektrometrie verwendeten Detektoren. Be = Beryllium, CE = Carbon Epoxy

Detektor	Benno	Josef	Jenö	Liese
Typ	n-Type, koaxial	n-Type, koaxial	n-Type, planar	n-Type, koaxial
Hersteller	Ortec	Canberra	Canberra	Canberra
Modell	GMX-30200-P	GX3018	GL2820R	GR2818
Serien-Nr.	34-TN20508A	b99154	b97611	b95691
Betriebsspannung	-2500 V	+ 4500 V	-3000 V	-5000V
Rel. AV	30 %	30 %		30 %
Kristall-Höhe	53,5 mm	53,5 mm	20 mm	59,5 mm
Kristall- \emptyset	59,9 mm	60 mm	60 mm	53 mm
Bohrloch-Tiefe		39 mm		49 mm
Borhloch- \emptyset		10,5 mm		10,5 mm
Fenster	Be 0,5 mm	Be	CE 0,5 mm	CE 0,5 mm
Dicke der Totschicht	0,3 μm	0,3 μm	0,3 μm	0,3 μm
FWHM Co-60, 1332 keV	1,8 keV	1,8 keV		1,8 keV
FWHM Co-57, 122 keV		875 eV	750 eV	920 eV
P/C Co-60, 1332 keV	48	58		60

Tabelle B.2: Konservativ geschätzte relative Unsicherheiten für Nachweiswahrscheinlichkeiten. Zusätzlich angegeben sind die Kenndaten und Parameter der Ausgleichung.

E (keV)	$u_{\text{rel}}(\epsilon)$	Kenndaten	Parameter
46,54	0,10	$s_{\text{rest}} = 0,001$	$a_0 = 0,049873781$
63,28	0,07	$r^2 = 0,9963$	$a_1 = 0,47284681$
67,67	0,07	$u_{\text{rel}}(\epsilon)(0) = 0,52$	$a_2 = 0,048300157.$
143,76	0,05	$u_{\text{rel}}(\epsilon)(\infty) = 0,05$	
154,21	0,05		
163,33	0,05		
185,72	0,05		
186,10	0,05		
205,31	0,05		
209,25	0,05		

Tabelle B.3: Schüttdichten der verwendeter Kalibriermatrizen und injizierte Mengen an verdünnten Standardlösungen für Ringschalen mit einem mittleren Volumen von 557 ml (gr.R.) und 230 ml (kl.R.).

Probe	ρ (g cm ⁻³)	$u(\rho)$ (g cm ⁻³)	m_{Pb} (g)	$u(m_{\text{Pb}})$ (g)	m_{QCY} (g)	$u(m_{\text{QCY}})$ (g)
gr.R.						
4 M HCl	1,07	0,05	2,000	0,0058	3,420	0,0058
13/1 50-65	1,37	0,01	2,083	0,0003	2,468	0,0003
Kreideton	1,57	0,05	1,957	0,0003	2,497	0,0003
ZM Roc	1,70	0,05	1,917	0,0003	2,511	0,0003
ZM T05	1,70	0,05	2,032	0,0003	2,437	0,0003
VM T51 2	1,94	0,06	2,011	0,0003	2,336	0,0003
kl.R.						
4 M HCl	1,07	0,01	1,016	0,0003	1,060	0,0003
Kreideton	1,59	0,01	1,044	0,0003	1,064	0,0003

Tabelle B.4: Zum Kalibrieren von Waagen benutzte Gewichte.

m (g)	$u(m)$ (g)	GK
10	0,00006	E2
100	0,00016	E2
200	0,0003	E2
500	0,0008	E2
1000	0,0075	DKD 03
2000	0,0150	DKD 03

GK: Genauigkeitsklasse

E2: Genauigkeitsklasse E2 nach der Empfehlung R111 der Organisation Internationale de Métrologre Lègale

DKD 03: Kalibrierschein des Deutschen Kalibrierdienstes von 2003

Tabelle B.5: Zur Auswertung der Probe IAEA444 benutzte Linien, Daten aus [Sch98].

Nuklid	Energie (keV)
⁶⁰ Co	1173,24
	1332,50
⁵⁴ Mn	843,84
⁶⁵ Zn	1115,55
¹³⁴ Cs	563,24
	569,33
	604,72
	795,86
¹³⁷ Cs	801,95
	661,66
²⁴¹ Am	59,54

Tabelle B.6: Virialkoeffizienten zur Dichteberechnung von luftgesättigtem Wasser.

a_0	=	999,83952	g l^{-1}
a_1	=	16,952577	$^{\circ}\text{C}^{-1} \text{g l}^{-1}$
a_2	=	$-7,9905127 \cdot 10^{-3}$	$^{\circ}\text{C}^{-2} \text{g l}^{-1}$
a_3	=	$-4,6241757 \cdot 10^{-5}$	$^{\circ}\text{C}^{-3} \text{g l}^{-1}$
a_4	=	$1,0584601 \cdot 10^{-7}$	$^{\circ}\text{C}^{-4} \text{g l}^{-1}$
a_5	=	$-2,8103006 \cdot 10^{-10}$	$^{\circ}\text{C}^{-5} \text{g l}^{-1}$
b	=	0,0168872	$^{\circ}\text{C}$

Tabelle B.7: Verwendete Modellfunktionen

Modellfunktion $f(x; a_1, \dots, a_m) =$
$a_1 \cdot x$
$a_0 + a_1 \cdot x$
$a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2$
$a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3$
$a_0 + a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot x)$
$a_0 + a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot x) + a_3 \cdot \exp(-a_4 \cdot x)$
$a_0 + a_1 \exp\left(-\frac{(x-a_2)^2}{2 \cdot a_3^2}\right)$
Jäckel-Westmeier-Funktion:
$\exp(g(x) \cdot \arctan(\exp(h(x))) - 25)$
mit $g(x) = \frac{2}{\pi} \cdot (a_0 + a_1 \cdot \ln(x) + a_2 \cdot \ln^2(x))$
und $h(x) = a_3 + a_4 \cdot \ln(x) + a_5 \cdot \ln^3(x)$

Tabelle B.8: Dichteabhängige Parameter der Jäckel-Westmeier-Funktion für große Ringschalen (557 ml).

	Dichte (g/cm ³)				
	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
a_0	2,729E+01	2,721E+01	2,743E+01	2,780E+01	2,791E+01
a_1	-1,059E+00	-1,035E+00	-1,109E+00	-1,228E+00	-1,264E+00
a_2	1,164E-02	9,422E-03	1,512E-02	2,420E-02	2,689E-02
a_3	5,033E+00	4,896E+00	4,887E+00	4,681E+00	4,656E+00
a_4	-1,567E+00	-1,526E+00	-1,532E+00	-1,467E+00	-1,468E+00
a_5	5,898E-02	5,831E-02	5,818E-02	5,648E-02	5,646E-02
	Dichte (g/cm ³)				
	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
a_0	2,791E+01	2,787E+01	2,826E+01	2,846E+01	2,836E+01
a_1	-1,264E+00	-1,255E+00	-1,379E+00	-1,443E+00	-1,420E+00
a_2	2,689E-02	2,599E-02	3,536E-02	4,006E-02	3,827E-02
a_3	4,656E+00	4,742E+00	4,387E+00	4,233E+00	4,625E+00
a_4	-1,468E+00	-1,509E+00	-1,391E+00	-1,344E+00	-1,496E+00
a_5	5,646E-02	5,742E-02	5,470E-02	5,358E-02	5,675E-02

Tabelle B.9: Dichteabhängige Parameter der Jäckel-Westmeier-Funktion für kleine Ringschalen (230 ml).

	Dichte (g/cm ³) 0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
a_0	2,688E+01	2,684E+01	2,711E+01	2,722E+01	2,713E+01
a_1	-8,948E-01	-8,779E-01	-9,585E-01	-9,903E-01	-9,582E-01
a_2	3,590E-03	1,796E-03	7,460E-03	9,678E-03	6,748E-03
a_3	1,144E+01	1,013E+01	7,837E+00	7,165E+00	6,612E+00
a_4	-3,944E+00	-3,468E+00	-2,624E+00	-2,382E+00	-2,188E+00
a_5	1,114E-01	1,017E-01	8,375E-02	7,856E-02	7,481E-02
	Dichte (g/cm ³) 1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
a_0	2,713E+01	2,692E+01	2,713E+01	2,705E+01	2,743E+01
a_1	-9,582E-01	-8,872E-01	-9,500E-01	-9,191E-01	-1,028E+00
a_2	6,748E-03	6,366E-04	5,095E-03	1,883E-03	9,512E-03
a_3	6,612E+00	5,850E+00	5,104E+00	4,105E+00	2,911E+00
a_4	-2,188E+00	-1,924E+00	-1,651E+00	-1,294E+00	-8,610E-01
a_5	7,481E-02	7,017E-02	6,394E-02	5,687E-02	4,727E-02

Tabelle B.10: Für die angegebenen Geometrien benutzte Summationskorrekturen, kl RS = Ringschale (230 ml), gr RS = Ringschale (557 ml), PS = Petrischale (9 cm × 1,4 cm), Hk = Herkunft, D = [Deb90], G = [Gar01].

Nuklid	E (keV)	kl RS			gr RS			PS		
		k_S	$u(k_S)$	Hk	k_S	$u(k_S)$	Hk	k_S	$u(k_S)$	Hk
Th-234	63,28	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Pa-234m	766,37	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
	1001,03	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Th-230	67,67	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Ra-226	186,1	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Pb-214	295,22	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,01	0,10	D
	351,93	1,01	0,01	G	1,00	0,00	D	1,00	0,01	G
Bi-214	609,31	1,12	0,02	G	1,08	0,11	D	1,13	0,01	G
	1120,29	1,14	0,02	G	1,09	0,11	D	1,16	0,01	G
Pb-210	1764,49	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
	46,54	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
U-235	143,76	1,01	0,10	D	1,01	0,10	D	1,02	0,10	D
	163,33	1,00	0,01	G	1,01	0,10	D	0,94	0,01	G
	185,72	1,00	0,01	G	1,00	0,00	D	1,06	0,02	G
	205,31	0,96	0,01	G	0,99	0,10	D	0,70	0,01	G
Th-227	235,97	1,02	0,01	G	1,00	0,00	D	1,00	0,00	G
Ra-223	154,21	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
	269,46	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Rn-219	271,23	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Ac-228	209,25	1,05	0,11	D	1,05	0,11	D	1,07	0,11	D
	338,32	1,01	0,10	D	1,01	0,10	D	1,01	0,10	D
	911,2	1,05	0,02	G	1,02	0,10	D	1,09	0,01	G
	968,97	1,07	0,02	G	1,02	0,10	D	1,05	0,01	G
Pb-212	238,63	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Bi-212	727,33	1,01	0,02	G	1,02	0,10	D	1,03	0,02	G
Tl-208	583,19	1,17	0,02	G	1,10	0,11	D	1,18	0,01	G
	860,56	1,04	0,10	D	1,04	0,10	D	1,04	0,10	D
Am-241	59,54	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Cs-137	661,66	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Co-60	1173,24	1,08	0,11	D	1,08	0,11	D	1,09	0,11	D
	1332,50	1,08	0,11	D	1,08	0,11	D	1,10	0,11	D
K-40	1460,83	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D	1,00	0,00	D
Mn-54	843,84							1,00	0,00	D
Zn-65	1115,55							1,00	0,00	D
Cs-134	563,24							1,23	0,12	D
	569,33							1,23	0,12	D
	604,72							1,13	0,11	D
	795,86							1,13	0,11	D
	801,95							1,21	0,12	D

Tabelle B.11: Daten zum relativen Wasserverlust (τ) und relativen Skelettanteil (rS) der Profile und Oberbodenmischproben des Auenbodenprojekts. s_{rest} = Restvarianz der Ausgleichung, r^2 = Determinationskoeffizient.

	Tiefe (cm)	τ (%)	$u(\tau)$ (%)	s_{rest} (g)	r^2 (%)	rS (%)	$u(rS)$ (%)
13/1	0-15	100,0	0,6	3,1	99,99	3,6	0,00004
	15-20	100,0	0,7	0,7	99,99	0,7	0,00001
	20-25	100,0	0,6	0,6	99,99	0,2	0,00000
	25-35	100,0	0,9	2,0	99,98	82,4	0,00077
	35-40	99,2	2,5	9,6	99,87	0,1	0,00001
	40-45	100,0	2,9	2,9	99,83	5,2	0,00006
	45-50	100,0	0,3	0,8	100,00	0,1	0,00000
	50-65	100,0	0,0	0,1	100,00	17,6	0,00015
	65-72	100,0	0,4	1,9	100,00	0,6	0,00001
	72-75	100,0	1,0	1,3	99,98	5,3	0,00006
75-85	100,0	2,8	1,2	99,84	25,8	0,00028	
13/2	0-12	100,0	1,5	4,2	99,95	1,2	0,00002
	12-20	99,5	1,4	1,8	99,96	0,3	0,00002
	20-38	98,5	3,8	7,0	99,67	1,0	0,00001
	38-43	95,4	7,6	24,6	98,59	3,0	0,00005
	43-53	99,7	1,7	3,6	99,93	1,9	0,00003
	53-58	99,8	0,4	0,8	100,00	30,2	0,00038
	58-70	100,0	2,0	1,8	99,92	12,1	0,00013
	70-100	99,9	0,4	2,7	100,00	0,8	0,00001
31/1	0-18	100,0	0,2	0,6	100,00	0,77	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	18-33	100,0	0,4	0,9	99,99	0,10	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	33-45	100,0	2,0	4,8	100,00	0,17	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	45-53	98,3	5,2	17,5	99,49	0,03	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	53-58	100,0	0,4	0,3	100,00	0,02	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	58-66	99,9	0,2	0,4	100,00	0,03	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	66-76	99,7	0,5	1,4	100,00	0,03	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
	76-100	95,6	1,5	6,9	99,96	0,31	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
31/2	0-12	100,0	1,9	6,4	99,94	0,51	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	12-21	100,0	0,8	2,0	99,99	0,10	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	21-35	100,0	4,4	5,9	99,70	0,08	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	35-45	100,0	7,4	5,1	99,11	0,07	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	45-70	100,0	0,4	0,5	100,00	0,10	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	70-84	100,0	0,3	0,5	100,00	0,02	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	84-100	100,0	0,8	1,6	99,99	0,20	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
	OM10	T01A					0,24
T01B						0,16	0,00003
T02A						0,56	0,00011
T04ART						10,67	0,00266
T13A						1,86	0,00053
T13B						2,59	0,00086
T22A						0,18	0,00005
T22B						0,33	0,00009
T27A						6,17	0,00007

Tabelle B.12: Bodenkundliche Daten zum Profil 13/1 des Auenbodenprojekts.

Profil T131

Datum: 25.06.2008

Nutzung: Grünland/Wiese

Lage: RW: 4555901 HW: 5654681

Relief: Auenlage

ODL: 228 nSv/h

Bodenform: Vega

Probe	Horizont	Tiefe (cm)	Bodenart	Beschreibung
13/1 0-15	aAh	0-15	Us	graubraun (10YR 3/3); schwach humos, sehr stark durchwurzelt; sandiger Schluff
13/1 15-20	II aAh	15-20	Us	graubraun (10YR 3/3); schwach humos, stark durchwurzelt; stark sandiger Schluff
13/1 20-25	III aM	20-25	Uu	graubraun (10YR 3/2); Schluff; schwach humos; mäßig durchwurzelt
13/1 25-35	IV aM	25-35	S (G)	graubraun (10YR 3/3); unregelmäßiges Kiesband ab 25 cm Tiefe, darunter Sand; schwach humos; mäßig durchwurzelt
13/1 35-40	V aM-Go	35-40	S / Ut2	hell graubraun (10YR 4/2)/Sand bzw. braun (10YR 3/3)/lehmi-ger Schluff, gebändert; Fe/Mn-Fleckung; sehr schwach humos, mäßig durchwurzelt
13/1 40-45	VI aM-Go	40-45	Ls3	braun (10YR 4/3); sandiger Lehm; Fe/Mn-Fleckung; schwach durchwurzelt;
13/1 45-50	VII aM-Go	45-50	Ls3 / S	graubraun (10YR 3/2); humoser sandiger Lehm mit hellen Sandnestern; Fe/Mn-Fleckung; schwach durchwurzelt;
13/1 50-65	VIII aM	50-65	S (G) / Ls2	graubraun (10YR 3/3); kiesiger Sand, unterbrochen von Lehmbändern; sehr schwach durchwurzelt
13/1 65-72	IX aM-Go	65-72	Ls2	graubraun (10YR 3/3); schwach sandiger Lehm; Fe/Mn-Fleckung; sehr schwach durchwurzelt
13/1 72-75	X aM-Go	72-75	Sl2	dunkel braungrau (10YR 3/1); schwach lehmiger Sand; schwach humos; Fe/Mn-Fleckung; sehr schwach durchwurzelt
13/1 75-85	XI aM	75-85	S (G)	Grobsand mit Kies; sehr schwach durchwurzelt
(keine Probe)	XII	> 85	(G)	Kies

Tabelle B.14: Bodenkundliche Daten zum Profil 31/1 des Auenbodenprojekts.

Profil T311

Datum: 26.06.2008

Nutzung: Grünland/Wiese

Lage: RW: 4552553 HW: 5688318

Relief: Auenlage

ODL: 112 nSv/h

Bodenform: Vega

Probe	Horizont	Tiefe (cm)	Bodenart	Beschreibung
31/1 0-18	aAh	0-18	Us / Su	graubraun (10YR 3/2), sandiger Schluff, schwach humos, mit helleren, sandigeren Partien; stark durchwurzelt
31/1 18-33	II aM-Go	18-33	Us	hell graubraun (10YR 4/2), sandiger Schluff mit unregelmäßigen, schmalen Sandbändern; mäßig durchwurzelt; schwache Hydromorphie-Merkmale
31/1 33-45	III aM-Go	33-45	Us (S)	sandiger Schluff, graubraun (10YR 3/2), eingefasst von zwei schmalen Sandbändern, hell graubraun (10YR 4/2); mäßig durchwurzelt; Hydromorphie-Merkmale
31/1 45-53	IV aM-Go	45-53	Uu	graubraun (10YR 3/2), Schluff; schwach durchwurzelt; Hydromorphie-Merkmale
31/1 53-58	V aM-Go	53-58	S	dunkel braungrau (10YR 3/1) mit helleren Körnern, Sand, skelettfrei; schwach durchwurzelt; Fe/Mn-Fleckung
31/1 58-66	VI aM-Go	58-66	Ls2	graubraun (10YR 3/2), Lehm, skelettfrei; schwach durchwurzelt; Hydromorphie-Merkmale
31/1 66-76	VII aM-Go	66-76	Su (S)	graubraun (10YR 3/2), Lehm, skelettfrei; schmale Bänder aus organischem Material; Horizont durch schmales Sandband abgegrenzt; sehr schwach durchwurzelt; Hydromorphie-Merkmale
31/1 76-100	VIII aM-Go	76-100	Ls2	dunkel braungrau (10YR 3/1), Lehm mit unregelmäßigen, breiten Sandbändern; einzelne Wurzeln; Hydromorphie-Merkmale

Tabelle B.16: Gauß-Krüger-Koordinaten der Oberbodenmischproben. Angegeben sind die Koordinaten des Eckpunkts, an dem die jeweilige Probennahme begann. TF = Testfläche, RW = Rechtswert, HW = Hochwert, AT = Flussabschnitt, ZM = Zwickauer Mulde, VM = Vereinigte Mulde, i.d.A. = in dieser Arbeit

TF	RW	HW	AT	Bearbeitet	Beschreibung
T01A	4535849	5628859	ZM	i.d.A.	Probenahmeffläche auf schmalen Streifen zwischen Mulde und Deich; Wiese neu, praktisch krautfrei; Boden sU, sehr trocken, aber leidlich gut zubeprobieren.
T01B	4535922	5629415	ZM	i.d.A.	
T02A	4536253	5630353	ZM	i.d.A.	Gräser mäßig mit Kräutern durchsetzt, ungleichmäßig ernährt/gedüngt; Probenahmeffläche näher am Deich als an der Mulde.
T04 RT	4541299	5636583	ZM	i.d.A.	Boden sehr trocken, sandiger Schluff.
T13A	4555874	5654577	ZM	i.d.A.	Wiese ungepflegt, viel Treibgut; viele Bäume, Probenahmeffläche daher sehr langgestreckt; Boden uS, z.T. skelettreich, trocken.
T13B	4555860	5654564	ZM	i.d.A.	
T22A	4552047	5676391	VM	i.d.A.	Fläche A nah an der Mulde, aber außerhalb der Testfläche; Fläche B parallel zu A muldefern und innerhalb der Testfläche; Boden schluffig, trocken.
T22B	4551992	5676196	VM	i.d.A.	
T27A	4553307	5684030	VM	i.d.A.	sehr wenig Kräuter; Boden schluffig, skeletthaltig; trocken, aber nicht hart.
T31A	4552214	5688615	VM	[Lue09]	
T31B	4552546	5688323	VM	[Lue09]	
T31C	4552538	5688349	VM	[Lue09]	
T34A	4548087	5694788	VM	[Lue09]	
T34B	4548541	5694513	VM	[Lue09]	
T36A	4547364	5696859	VM	[Lue09]	
T36B	4547532	5696872	VM	[Lue09]	
T40A	4544986	5704522	VM	[Lue09]	
T40B	4544325	5704406	VM	[Lue09]	

Tabelle B.17: Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts. Es bedeuten: $< G \Leftrightarrow a < a^*$ und $\star \Leftrightarrow a^* < a < a^\ddagger$.

Probe	U-238		Ra-226		Pb-214/Bi-214	
	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)
13/1 0-15	666,2	40,2	492,3	87,5	462,1	13,4
13/1 15-20	722,0	56,5	511,9	87,5	482,9	14,0
13/1 20-25	1044,6	67,8	2028,6	187,9	2049,6	58,7
13/1 25-35	580,2	107,6	813,3	88,5	746,4	21,5
13/1 35-40	866,4	55,2	<G	-	90,8	2,8
13/1 40-45	447,0	39,6	*84,4	*44	90,9	2,9
13/1 45-50	210,2	14,0	92,4	27,1	88,7	2,7
13/1 50-65	97,8	13,4	72,6	16,5	77,9	2,4
13/1 65-72	101,2	18,0	90,6	18,1	89,7	2,7
13/1 72-75	137,0	29,0	90,5	21,1	105,1	3,2
13/1 75-85	79,0	12,2	72,0	11,3	73,3	1,7
13/2 0-12	539,3	37,5	260,4	69,4	277,6	8,3
13/2 12-20	648,8	53,5	297,5	77,9	277,1	8,1
13/2 20-38	556,4	54,6	278,3	63,9	299,9	9,1
13/2 38-43	1018,5	67,5	506,3	115,6	548,9	15,9
13/2 43-53	898,7	57,0	591,7	102,0	629,7	18,0
13/2 53-58	906,0	76,4	700,7	106,7	701,6	20,1
13/2 58-70	175,0	13,0	127,9	24,0	123,2	3,8
13/2 70-100	107,3	11,7	122,4	21,0	119,8	3,3
31/1 0-18	122,9	16,3	96,8	21,0	84,3	2,5
31/1 18-33	282,6	30,5	*110,2	*36,9	124,5	3,7
31/1 33-45	400,7	22,0	196,9	44,3	184,8	5,6
31/1 45-53	515,9	34,7	261,5	59,1	230,9	6,7
31/1 53-58	263,3	34,3	168,3	29,8	153,3	4,6
31/1 58-66	530,2	38,2	233,2	59,1	243,1	7,2
31/1 66-76	710,6	61,2	342,4	81,5	358,6	10,5
31/1 76-100	1037,3	95,2	1110,9	136,7	1079,7	31,2
31/2 0-12	208,7	23,2	145,5	25,3	136,8	4,0
31/2 12-21	224,9	28,0	179,9	29,3	161,1	4,6
31/2 21-35	96,8	12,6	99,3	19,2	87,3	2,8
31/2 35-45	66,4	16,8	37,0	9,4	50,1	1,6
31/2 45-70	66,4	9,3	61,9	12,2	61,1	1,9
31/2 70-84	80,6	17,3	53,0	12,6	61,1	12,6
31/2 84-100	68,8	16,5	55,2	12,8	56,4	1,7
T01A	486,2	29,4	208,2	56,9	209,5	6,3
T01B	477,7	48,2	249,3	55,8	223,7	6,7
T02A	416,2	38,1	264,3	52,5	259,9	7,6
T04 RT	149,6	26,6	95,9	21,0	105,1	3,1
T13A	427,9	35,9	257,6	50,8	257,6	7,8
T13B	337,8	32,6	189,9	44,6	204,4	6,2
T22A	200,9	17,2	129,6	30,0	135,2	4,0
T22B	178,3	17,4	118,0	24,8	121,9	3,7
T27A	172,1	26,2	100,4	26,3	116,8	3,5

Tabelle B.18: Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts.

Probe	Pb-210 Ringschale		Pb-210 Petrischale		Th-230	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
13/1 0-15	338,1	34,7	108,5	10,3	673,9	89,4
13/1 15-20	335,5	33,9	380,8	23,2	688,0	91,2
13/1 20-25	1402,5	141,2	1726,8	104,1	3149,1	397,7
13/1 25-35	478,0	48,7	533,2	22,8	887,5	114,1
13/1 35-40	106,1	12,3	133,4	12,8	164,6	25,6
13/1 40-45	93,3	9,5	118,4	7,8	78,3	23,6
13/1 45-50	95,3	9,8	136,3	19,5	63,0	13,1
13/1 50-65	83,6	9,7	94,7	9,0	87,2	21,5
13/1 65-72	86,8	9,1	87,1	9,5	73,6	19,5
13/1 72-75	108,0	11,3	124,9	9,4	131,4	22,8
13/1 75-85	75,0	6,4	80,6	8,0	92,9	14,6
13/2 0-12	253,1	29,0	224,0	12,8	376,5	60,7
13/2 12-20	248,3	27,8	264,6	12,0	421,0	67,4
13/2 20-38	247,0	27,4	279,1	23,1	473,0	72,3
13/2 38-43	404,9	41,9	511,3	35,7	791,0	107,2
13/2 43-53	475,2	53,8	508,0	16,9	1016,2	136,9
13/2 53-58	466,1	50,6	551,2	16,9	871,8	112,8
13/2 58-70	115,5	12,9	114,0	10,3	175,3	29,2
13/2 70-100	112,2	11,2	105,3	8,7	166,7	25,4
31/1 0-18	79,6	8,3	108,5	9,2	123,6	22,2
31/1 18-33	110,9	13,0	141,9	16,3	152,2	29,0
31/1 33-45	156,5	15,8	199,0	12,6	261,8	39,8
31/1 45-53	203,9	22,3	253,6	27,0	282,4	38,6
31/1 53-58	164,8	19,3	233,5	12,3	257,1	37,8
31/1 58-66	232,1	23,5	295,3	21,2	394,4	52,9
31/1 66-76	333,8	37,3	449,2	44,6	493,6	64,0
31/1 76-100	737,8	74,7	843,2	25,7	1595,1	203,9
31/2 0-12	109,4	12,6	119,0	11,0	133,5	22,3
31/2 12-21	116,0	11,8	143,1	11,0	194,2	32,0
31/2 21-35	60,1	6,2	88,0	8,3	110,7	18,0
31/2 35-45	41,3	4,5	68,8	8,2	55,7	15,9
31/2 45-70	44,1	4,7	55,2	7,8	91,0	19,3
31/2 70-84	45,1	5,1	57,8	9,2	88,5	21,2
31/2 84-100	46,5	4,9	59,9	7,7	86,8	20,6
T01A	151,2	15,3	147,3	9,6	255,8	36,3
T01B	164,8	16,7	236,9	11,2	256,4	51,5
T02A	181,2	18,3	228,0	13,0	377,0	50,7
T04 RT	77,0	8,0	112,1	20,1	146,9	26,7
T13A	204,5	20,7	234,6	8,1	326,6	44,0
T13B	158,9	16,1	153,2	14,0	314,7	44,4
T22A	103,7	10,7	133,9	10,4	163,8	27,2
T22B	97,0	9,9	141,7	14,4	144,7	23,5
T27A	88,1	9,1	98,5	3,5	170,1	24,9

Tabelle B.19: Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts.

Probe	U-235		Ac-227		Ra-228	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
13/1 0-15	30,6	3,2	25,9	1,7	50,7	4,2
13/1 15-20	32,6	2,7	27,0	1,8	50,5	3,8
13/1 20-25	49,3	4,9	129,5	5,4	54,6	4,6
13/1 25-35	28,1	2,5	35,6	2,2	57,4	4,2
13/1 35-40	40,4	3,2	3,6	0,8	55,2	3,9
13/1 40-45	20,3	1,7	3,5	0,8	63,5	4,4
13/1 45-50	9,7	0,9	3,7	0,7	56,6	4,0
13/1 50-65	4,4	0,7	3,2	0,6	38,7	2,9
13/1 65-72	4,6	0,8	3,8	0,7	54,0	3,8
13/1 72-75	6,4	0,8	3,9	1,1	50,0	3,8
13/1 75-85	3,6	0,4	3,4	0,3	27,1	1,8
13/2 0-12	25,0	2,6	15,7	1,5	47,5	3,7
13/2 12-20	29,2	2,8	15,1	1,3	44,7	3,4
13/2 20-38	25,2	2,2	16,2	1,3	37,6	2,7
13/2 38-43	47,2	3,9	27,7	1,7	39,4	3,0
13/2 43-53	41,8	3,4	36,3	2,3	47,8	3,6
13/2 53-58	41,5	3,4	37,0	2,1	41,3	3,3
13/2 58-70	8,0	0,8	6,7	0,7	43,1	3,3
13/2 70-100	7,8	0,7	6,5	0,6	40,1	2,8
31/1 0-18	5,6	0,6	3,8	0,6	45,3	3,3
31/1 18-33	13,4	1,3	7,2	0,8	49,7	3,5
31/1 33-45	17,7	1,6	10,0	1,1	48,4	3,6
31/1 45-53	24,0	2,0	11,7	1,1	46,9	3,4
31/1 53-58	11,8	0,9	10,2	0,8	33,2	2,4
31/1 58-66	24,2	2,0	12,8	1,1	42,0	3,5
31/1 66-76	32,9	2,7	21,3	1,5	43,8	3,7
31/1 76-100	48,6	4,1	61,8	3,3	48,1	3,9
31/2 0-12	9,6	0,8	8,2	0,8	49,0	3,6
31/2 12-21	10,6	1,1	9,1	0,9	45,7	3,6
31/2 21-35	4,5	0,6	4,4	0,6	44,1	3,3
31/2 35-45	3,2	0,4	2,9	0,6	35,9	2,6
31/2 45-70	3,0	0,5	2,1	0,3	50,3	3,6
31/2 70-84	3,6	0,5	3,0	0,4	60,2	4,3
31/2 84-100	3,2	0,5	2,3	0,4	58,3	4,2
T01A	22,4	2,1	10,8	1,0	60,2	4,4
T01B	21,5	2,1	11,4	1,0	57,6	4,5
T02A	18,8	1,9	13,0	1,3	61,8	4,3
T04 RT	6,8	0,9	4,2	0,6	55,8	4,1
T13A	19,8	1,8	14,5	1,3	44,2	3,1
T13B	16,3	1,8	11,5	1,0	54,1	3,8
T22A	9,4	1,0	7,7	0,9	47,1	3,5
T22B	8,4	1,0	6,2	0,6	53,5	3,8
T27A	9,6	1,1	7,4	0,7	45,9	3,3

Tabelle B.20: Spezifische Aktivitäten der untersuchten Böden des Auenbodenprojekts. Es bedeuten: $\langle G \Leftrightarrow a < a^*$ und $\star \Leftrightarrow a^* < a < a^\ddagger$.

Probe	Th-228		Cs-137		K-40	
	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)	a (Bq/kg)	$u(a)$ (Bq/kg)
13/1 0-15	47,2	2,5	16,4	0,9	712,8	38,1
13/1 15-20	48,3	2,5	9,9	0,6	735,9	41,5
13/1 20-25	49,2	2,3	10,1	0,7	897,4	51,8
13/1 25-35	56,5	2,7	6,6	0,3	758,8	43,0
13/1 35-40	54,7	3,2	0,6	0,1	707,3	37,1
13/1 40-45	62,2	3,6	0,4	0,1	714,0	38,1
13/1 45-50	53,5	2,3	0,5	0,1	691,2	37,2
13/1 50-65	37,3	1,8	0,3	0,1	781,5	41,4
13/1 65-72	51,7	2,3	*0,2	*0,1	749,7	39,1
13/1 72-75	49,3	3,1	$\langle G$	-	770,0	40,7
13/1 75-85	25,2	1,1	$\langle G$	-	865,8	37,5
13/2 0-12	48,0	2,6	10,6	0,6	771,0	40,3
13/2 12-20	44,2	2,4	26,6	1,8	699,5	38,1
13/2 20-38	36,4	1,8	7,7	0,5	783,8	43,2
13/2 38-43	37,4	1,9	6,4	0,4	688,5	36,1
13/2 43-53	45,5	2,3	7,6	0,5	744,3	45,8
13/2 53-58	40,2	2,0	23,0	1,3	781,5	42,3
13/2 58-70	40,3	2,3	2,4	0,2	835,4	44,0
13/2 70-100	37,6	2,0	2,2	0,1	819,4	38,3
31/1 0-18	43,6	2,5	4,7	0,3	773,2	40,2
31/1 18-33	49,4	2,7	11,2	0,9	711,7	37,9
31/1 33-45	45,5	2,5	15,7	0,9	704,3	37,5
31/1 45-53	47,1	2,6	6,7	0,4	726,9	37,9
31/1 53-58	33,3	1,8	3,1	0,2	847,5	45,0
31/1 58-66	38,7	2,0	4,6	0,4	778,8	41,4
31/1 66-76	40,6	2,0	7,6	0,5	718,9	38,0
31/1 76-100	46,6	2,2	14,4	0,8	780,5	44,5
31/2 0-12	48,0	2,4	9,3	0,5	752,7	40,1
31/2 12-21	43,7	2,4	14,7	1,0	756,6	39,4
31/2 21-35	42,3	2,2	2,7	0,3	796,6	42,4
31/2 35-45	33,4	1,5	0,4	0,1	900,6	46,4
31/2 45-70	47,0	2,1	*0,2	*0,1	822,9	43,3
31/2 70-84	56,2	2,7	$\langle G$	-	840,1	44,2
31/2 84-100	56,0	2,5	*0,3	*0,1	839,8	43,4
T01A	60,1	3,4	21,3	1,3	830,9	45,0
T01B	57,9	3,1	20,1	1,2	817,9	42,7
T02A	60,6	3,2	19,6	1,3	855,3	44,8
T04 RT	54,1	2,4	9,9	0,8	870,9	46,2
T13A	42,6	2,2	11,6	0,6	729,8	39,5
T13B	52,1	2,4	9,3	0,7	719,4	38,0
T22A	48,3	2,6	8,6	0,6	761,3	39,8
T22B	50,9	2,2	9,9	0,7	740,7	39,3
T27A	44,2	2,2	11,7	0,8	736,0	41,9

Tabelle B.21: Spezifische Aktivitäten der Oberbodenmischproben aus der Arbeit von LÜLLAU [Lue09].

Probe	U-238		Th-230		Ra-226		Pb-210	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
T31A	285,9	20,2	182,4	33,0	174,8	30,9	136,9	16,0
T31B	244,9	28,1	169,8	35,6	152,7	18,8	123,1	12,7
T31C	201,8	17,6	133,4	33,0	138,8	18,2	110,4	12,0
T34A	286,7	24,8	191,4	56,4	165,4	24,8	140,1	17,4
T34B	299,1	33,4	148,3	33,2	158,3	28,1	125,4	14,6
T36A	320,5	37,4	197,5	33,3	192,3	27,2	143,9	17,6
T36B	325,0	22,7	186,0	41,6	175,0	30,9	142,0	15,3
T40A	366,1	41,2	271,1	50,1	248,6	35,0	180,0	26,2
T40B	240,6	28,2	258,8	49,4	165,4	21,0	131,4	16,7
Probe	U-235		Ac-227		Ra-228		Ra-224	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
T31A	12,9	1,4	8,9	1,3	51,9	3,8	53,6	2,4
T31B	11,1	1,0	7,6	1,1	50,9	3,6	51,8	2,2
T31C	9,0	1,0	6,1	1,4	51,7	4,5	50,8	2,2
T34A	13,1	1,4	8,0	1,5	55,5	3,8	55,8	2,4
T34B	14,8	1,4	7,4	1,2	53,2	3,8	52,4	2,2
T36A	15,0	1,2	9,7	1,3	51,7	3,6	52,8	2,4
T36B	14,9	1,4	7,9	1,0	53,2	4,5	53,3	2,1
T40A	17,1	1,5	12,3	1,9	52,2	3,7	52,2	2,2
T40B	11,1	1,0	8,9	1,5	50,6	3,6	50,7	2,4
Probe	Cs-137		K-40					
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)				
T31A	13,0	0,8	677,2	35,3				
T31B	8,7	0,5	700,9	36,6				
T31C	7,1	0,5	707,6	37,5				
T34A	12,3	0,8	675,9	35,9				
T34B	11,6	0,7	660,5	35,3				
T36A	21,1	1,2	631,4	33,0				
T36B	17,3	1,0	646,0	34,2				
T40A	20,4	1,2	677,2	35,7				
T40B	18,6	1,0	656,2	34,5				

Tabelle B.22: Gewichtete Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten der Oberbodenmischproben für jede Testfläche.

Probe	U-238		Th-230		Ra-226		Pb-210	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
T01	483,9	25,1	256,0	29,7	229,2	39,8	157,4	11,3
T02	416,2	38,1	377,0	50,7	264,3	52,5	181,2	18,3
T04RT	149,6	26,6	146,9	26,7	95,9	21,0	77,0	8,0
T13	378,6	24,1	320,7	31,2	219,3	33,5	176,1	12,7
T22	189,7	12,2	152,8	17,8	122,7	19,1	100,1	7,3
T27	172,1	26,2	170,1	24,9	100,4	26,3	88,1	9,1
T31	239,3	12,0	161,5	19,5	151,8	13,1	121,0	7,7
T34	291,1	19,9	159,4	28,6	162,3	18,6	131,5	11,2
T36	323,8	19,4	193,0	26,0	184,7	20,4	142,8	11,5
T40	280,7	23,3	264,9	35,2	187,4	18,0	145,4	14,0
Probe	U-235		Ac-227		Ra-228		Th-228	
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)
T01	22,0	1,5	11,1	0,7	58,9	3,1	58,9	2,3
T02	18,8	1,9	13,0	1,3	61,8	4,3	60,6	3,2
T04RT	6,8	0,9	4,2	0,6	55,8	4,1	54,1	2,4
T13	18,0	1,3	12,6	0,8	48,2	2,4	46,8	1,6
T22	8,8	0,7	6,7	0,5	50,0	2,6	49,8	1,7
T27	9,6	1,1	7,4	0,7	45,9	3,3	44,2	2,2
T31	10,6	0,6	7,5	0,7	51,4	2,3	52,0	1,3
T34	13,9	1,0	7,7	0,9	54,3	2,7	53,9	1,6
T36	14,9	0,9	8,5	0,8	52,3	2,8	53,1	1,6
T40	12,9	0,8	10,2	1,2	51,4	2,6	51,5	1,6
Probe	Cs-137		K-40					
	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)	<i>a</i> (Bq/kg)	<i>u(a)</i> (Bq/kg)				
T01	20,6	0,9	824,0	31,0				
T02	19,6	1,3	855,3	44,8				
T04RT	9,9	0,8	870,9	46,2				
T13	10,6	0,5	724,4	27,4				
T22	9,1	0,4	750,9	28,0				
T27	11,7	0,8	736,0	41,9				
T31	8,7	0,3	694,6	21,0				
T34	11,9	0,5	668,1	25,2				
T36	18,9	0,8	638,5	23,7				
T40	19,4	0,8	666,4	24,8				

Tabelle B.23: Daten zur Berechnung der Flächendepositionen der Profile. Die fett markierten Lagerungsdichten ρ sind die arithmetischen Mittelwerte aus den nicht fett gedruckten Messdaten. Die Unsicherheiten der Mittelwerte sind durch die Standardunsicherheiten gegeben. Die Unsicherheiten der Messdaten wurden mit 10 % angesetzt. Die Trocknungskorrektur k ist ein Schätzwert aus einer Nachtrocknung. Sie korrigiert die Trockenmasse dieser Arbeit auf eine solche bei einer Trocknungstemperatur von 105 °C.

	Probe	Schichtdicke		Korrektur		Lagerungsdichte	
		h (m)	$u(h)$ (m)	k (%)	$u(k)$ (%)	ρ (g/cm ³)	$u(\rho)$ (g/cm ³)
131	0-15	0,15	0,00	102,4	8,00	1,04	0,10
	15-20	0,05	0,00	102,4	8,00	1,13	0,11
	20-25	0,05	0,00	102,4	8,00	1,17	0,12
	25-35	0,10	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	35-40	0,05	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	40-45	0,05	0,00	102,4	8,00	1,14	0,11
	45-50	0,05	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	50-65	0,15	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	65-72	0,07	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	72-75	0,03	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	75-85	0,10	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
132	0-12	0,12	0,00	102,4	8,00	1,16	0,12
	12-20	0,08	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	20-38	0,18	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	38-43	0,05	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	43-53	0,10	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	53-58	0,05	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	58-70	0,12	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	70-85	0,15	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
311	0-18	0,18	0,00	102,4	8,00	1,27	0,13
	18-33	0,15	0,00	102,4	8,00	1,20	0,12
	33-45	0,12	0,00	102,4	8,00	1,17	0,12
	45-53	0,08	0,00	102,4	8,00	1,01	0,10
	53-58	0,05	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	58-66	0,08	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	66-76	0,10	0,00	102,4	8,00	1,16	0,12
	76-100	0,24	0,00	102,4	8,00	1,22	0,12
312	0-12	0,12	0,00	102,4	8,00	1,15	0,12
	12-21	0,09	0,00	102,4	8,00	1,22	0,12
	21-35	0,14	0,00	102,4	8,00	1,27	0,13
	35-45	0,10	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	45-70	0,25	0,00	102,4	8,00	1,35	0,14
	70-84	0,14	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08
	84-100	0,16	0,00	102,4	8,00	1,18	0,08

Tabelle B.24: Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.

Probe	U-238		Th-230		Ra-226		
	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	
131	0-15	102615,9	14423,4	103803,7	19056,7	75821,6	16565,3
	15-20	41460,8	6181,5	39509,6	7252,4	29395,0	6257,2
	20-25	62406,3	8898,1	188252,6	33706,8	121306,0	19057,4
	25-35	12302,3	2623,2	18819,6	3126,5	17246,0	2609,7
	35-40	52146,6	6414,1	9907,0	1861,1	5466,5	599,3
	40-45	24742,1	3830,3	4335,3	1416,9	5033,8	658,4
	45-50	12652,7	1558,8	3793,5	880,2	5560,5	1728,8
	50-65	14555,3	2493,9	12985,4	3464,9	10806,3	2689,0
	65-72	8479,5	1738,1	6170,8	1754,4	7597,0	1705,9
	72-75	4691,2	1104,0	4496,2	905,1	3097,9	787,5
75-85	7063,6	1308,2	8304,0	1559,1	6435,4	1204,1	
Total	343116,3	20067,8	400377,8	39827,8	287766,1	26449,0	
132	0-12	75893,0	10982,1	52987,1	10874,1	36641,8	10814,7
	12-20	62399,7	8205,8	40491,8	7698,6	28616,8	8044,4
	20-38	119561,8	16959,0	101635,6	18692,3	59798,0	15025,6
	38-43	59532,7	7259,5	46238,8	7855,4	29595,2	7403,4
	43-53	106260,2	12799,5	120151,4	20333,2	69957,8	14022,5
	53-58	38117,8	5056,0	36677,5	6051,8	29480,4	5410,7
	58-70	22254,1	2811,2	22285,6	4362,1	16259,9	3481,2
	70-100	38481,7	5753,8	59772,5	10967,3	43883,2	8765,1
Total	522501,0	27543,6	480240,2	34322,0	314233,1	27876,5	
311	0-18	28534,5	5230,3	28711,0	6305,2	22489,4	5650,6
	18-33	52017,4	8665,2	28015,9	6419,3	22913,4	2986,5
	33-45	57497,1	7952,1	37567,4	7435,3	28253,4	7292,6
	45-53	42658,8	6128,7	23351,1	4355,2	21627,8	5602,9
	53-58	15863,0	2626,5	15492,3	2776,2	10139,6	2075,2
	58-66	51107,2	6395,4	38013,3	6411,1	22477,4	6144,5
	66-76	84363,7	12937,9	58596,9	10633,2	40645,5	10965,3
	76-100	309966,8	48542,7	476640,8	85853,2	331939,9	58675,9
Total	642008,6	52676,6	706388,6	87680,5	500486,3	61078,5	
312	0-12	29334,9	4952,0	18764,1	3941,1	20449,1	4407,4
	12-21	25252,6	4487,5	21802,0	4535,9	20202,8	4169,1
	21-35	17611,9	3204,1	20128,2	4150,8	18065,3	4183,2
	35-45	7992,9	2182,4	6705,8	2029,0	4451,6	1219,3
	45-70	22909,2	4334,1	31410,1	7770,8	21374,0	5009,4
	70-84	13591,8	3239,8	14925,3	3888,2	8942,5	2316,3
	84-100	13247,8	3454,4	16713,2	4323,9	10629,6	2694,0
Total	129941,2	10045,1	130448,6	12314,7	104114,9	9670,1	

Tabelle B.25: Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.

Probe		Pb-210		U-235		Ac-227	
		c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)
131	0-15	52071,8	8501,9	4716,3	774,2	3987,4	567,2
	15-20	19266,8	3123,9	1871,2	282,7	1548,0	221,7
	20-25	83840,2	13581,5	2945,0	473,3	7791,3	1046,1
	25-35	10136,2	1484,6	594,9	82,5	754,6	92,4
	35-40	6384,0	997,4	2431,9	321,1	214,5	55,1
	40-45	5161,7	840,8	1123,8	171,4	195,1	50,6
	45-50	5739,3	837,0	586,9	80,6	220,8	46,6
	50-65	12448,1	1929,1	660,6	120,5	476,6	97,1
	65-72	7271,8	1066,2	381,9	77,2	319,1	69,8
	72-75	3696,3	542,2	218,8	36,0	131,8	39,5
	75-85	6704,6	890,9	320,1	49,7	301,9	43,4
Total		212720,9	16644,8	15851,3	1036,0	15940,9	1224,4
132	0-12	35621,0	6088,4	3522,0	577,5	2210,3	354,9
	12-20	23880,4	3626,1	2812,3	392,3	1451,3	196,5
	20-38	53071,2	8013,1	5418,0	725,3	3490,5	454,8
	38-43	23670,1	3444,7	2758,0	363,2	1616,4	194,4
	43-53	56182,2	8572,4	4938,4	648,7	4290,2	515,2
	53-58	19610,0	2925,7	1747,0	227,8	1557,0	182,3
	58-70	14690,3	2228,3	1018,1	148,2	857,8	128,4
	70-100	40240,8	5763,5	2806,6	387,4	2343,5	332,3
Total		266966,0	15701,0	25020,4	1338,0	17816,8	913,7
311	0-18	18495,7	3036,6	1307,0	215,3	879,8	176,2
	18-33	20420,7	3523,9	2469,5	394,5	1318,4	217,1
	33-45	22459,5	3644,8	2541,4	398,6	1436,4	245,9
	45-53	16858,8	2825,8	1984,3	303,2	965,4	152,0
	53-58	9931,7	1544,0	711,9	92,6	615,5	79,7
	58-66	22373,6	3222,6	2331,0	308,0	1232,1	163,8
	66-76	39630,8	6702,0	3902,3	590,3	2524,9	368,7
	76-100	220468,8	35784,5	14522,1	2207,4	18452,6	2540,4
Total		370639,5	37163,5	29769,5	2403,6	27425,0	2604,7
312	0-12	15371,2	2638,4	1348,3	208,3	1148,7	188,4
	12-21	13028,7	2119,9	1185,8	191,9	1023,4	162,9
	21-35	10923,3	1786,7	816,7	152,1	795,3	146,0
	35-45	4972,1	741,1	383,0	62,7	343,3	84,4
	45-70	15234,0	2517,3	1035,9	206,7	725,3	140,9
	70-84	7610,3	1161,3	606,3	102,0	498,5	90,5
	84-100	8946,5	1313,7	619,7	107,5	449,1	81,7
	Total		76086,2	4960,6	5995,6	414,7	4983,6

Tabelle B.26: Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.

	Probe	Ra-228		Th-228	
		c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)
131	0-15	7809,4	1180,0	7272,8	998,3
	15-20	2898,3	427,2	2771,5	379,2
	20-25	3289,6	518,7	2938,3	398,2
	25-35	1217,4	155,5	1198,2	138,3
	35-40	3324,6	422,7	3295,2	395,1
	40-45	3516,4	509,5	3443,9	479,3
	45-50	3408,9	428,4	3218,5	362,2
	50-65	5759,7	731,2	5559,8	626,7
	65-72	4526,2	560,9	4333,2	484,6
	72-75	1710,7	219,0	1687,3	202,0
	75-85	2427,6	297,0	2252,5	250,0
	Total	39889,0	1864,2	37971,1	1601,9
132	0-12	6679,6	991,7	6759,7	931,2
	12-20	4297,0	550,7	4250,6	491,0
	20-38	8084,1	1013,6	7828,3	890,8
	38-43	2301,3	292,2	2183,5	249,5
	43-53	5654,5	717,8	5382,5	614,6
	53-58	1737,6	226,6	1692,3	192,1
	58-70	5473,5	699,3	5117,3	598,8
	70-100	14387,6	1791,7	13468,9	1549,8
		Total	48615,2	2581,7	46683,0
311	0-18	10522,4	1538,5	10135,5	1414,0
	18-33	9155,8	1332,4	9087,7	1255,1
	33-45	6938,4	1018,8	6530,4	904,7
	45-53	3876,3	565,6	3895,2	538,6
	53-58	2003,1	250,6	2005,8	232,6
	58-66	4049,7	532,5	3729,0	428,6
	66-76	5203,6	792,9	4818,8	657,3
	76-100	14359,9	2159,3	13923,6	1881,8
	Total	56109,1	3337,4	54126,1	2982,3
312	0-12	6891,1	1010,2	6749,1	922,9
	12-21	5127,9	764,5	4902,2	677,2
	21-35	8021,3	1179,3	7698,9	1056,5
	35-45	4324,0	541,3	4024,7	450,4
	45-70	17372,2	2530,6	16220,9	2178,7
	70-84	10152,3	1269,0	9481,3	1073,0
	84-100	11214,2	1401,7	10781,3	1203,9
	Total	63103,1	3642,5	59858,3	3158,6

Tabelle B.27: Daten zur Flächendeposition c der Profile mit individueller Tiefe.

	Probe	Cs-137		K-40	
		c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	$u(c)$ (Bq/m ²)
131	0-15	2521,8	350,4	109794,4	15117,4
	15-20	568,5	80,1	42261,2	5868,9
	20-25	602,0	86,8	53647,5	7479,2
	25-35	139,1	16,4	16090,0	1922,6
	35-40	36,9	7,5	42569,2	5003,6
	40-45	21,0	5,2	39515,9	5439,3
	45-50	28,5	8,0	41606,7	4862,7
	50-65	43,1	10,8	116367,9	13415,7
	65-72	-	-	62845,1	7220,8
	72-75	-	-	26356,2	3036,9
	75-85	-	-	77421,0	8605,5
	Total	3960,9	370,5	628475,1	26763,4
132	0-12	1486,0	207,1	108496,5	14889,4
	12-20	2554,4	312,3	67275,3	7803,6
	20-38	1647,6	205,5	168424,6	19584,0
	38-43	374,0	45,8	40243,5	4628,5
	43-53	897,3	107,4	88000,1	10512,2
	53-58	967,8	112,6	32879,1	3808,4
	58-70	310,5	37,5	106213,2	12227,0
	70-100	801,6	95,3	293791,4	33068,7
	Total	9039,0	468,5	905323,7	45338,6
311	0-18	1089,4	158,2	179550,6	24628,3
	18-33	2061,1	304,9	131010,3	18033,2
	33-45	2254,5	316,0	101061,6	13907,7
	45-53	557,5	78,9	60109,1	8247,3
	53-58	186,1	23,4	51066,7	5889,1
	58-66	444,2	60,7	75075,0	8658,4
	66-76	901,0	129,4	85353,2	11734,9
	76-100	4291,4	596,7	233234,7	32454,5
	Total	11785,2	759,1	916461,3	49938,4
312	0-12	1309,6	181,0	105797,5	14559,8
	12-21	1648,0	235,3	84962,2	11655,2
	21-35	484,7	78,0	144876,4	19938,1
	35-45	53,0	14,8	108469,4	12431,0
	45-70	-	-	284023,9	39021,1
	70-84	-	-	141739,7	16312,9
	84-100	-	-	161628,8	18532,2
		Total	3495,3	307,3	1031497,9

Tabelle B.28: Nuklidspezifische Inventare für alle Profile bezogen auf die gegrabenen Profiltiefen.

	T131 0-85 cm		T132 0-100 cm	
	c (Bq/m ²)	u(c) (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	u(c) (Bq/m ²)
U-238	343.116,3	20.067,8	522.501,0	27.543,6
Th-230	400.377,8	39.827,8	480.240,2	34.322,0
Ra-226	287.766,1	26.449,0	314.233,1	27.876,5
Pb-210	212.720,9	16.644,8	266.966,0	15.701,0
U-235	15.851,3	1.036,0	25.020,4	1.338,0
Ac-227	15.940,9	1.224,4	17.816,8	913,7
Ra-228	39.889,0	1.864,2	48.615,2	2.581,7
Th-228	37.971,1	1.601,9	46.683,0	2.266,9
K-40	764.284,1	31.636,3	942.792,9	46.396,4
Cs-137	4.720,9	393,8	9.577,3	486,2
	T311 0-100 cm		T312 0-100 cm	
	c (Bq/m ²)	u(c) (Bq/m ²)	c (Bq/m ²)	u(c) (Bq/m ²)
U-238	642.008,6	52.676,6	129.941,2	10.045,1
Th-230	706.388,6	87.680,5	130.448,6	12.314,7
Ra-226	500.486,3	61.078,5	104.114,9	9.670,1
Pb-210	370.639,5	37.163,5	76.086,2	4.960,6
U-235	29.769,5	2.403,6	5.995,6	414,7
Ac-227	27.425,0	2.604,7	4.983,6	353,8
Ra-228	56.109,1	3.337,4	63.103,1	3.642,5
Th-228	54.126,1	2.982,3	59.858,3	3.158,6
K-40	918.971,8	50.114,3	1.032.966,8	55.136,2
Cs-137	11.813,7	760,9	3.504,2	308,1

Tabelle B.29: Erste Beurteilung der Aktivitätsverhältnisse unter den Mitgliedern der Uran-Radium-Reihe für die Profilproben. N = Natürliche geochemische Verhältnisse, A = Anthropogene Verhältnisse im Gleichgewicht, U = Mobilisation von Uran, Ra = Kontamination mit Tailing-Material. Die Angaben in der Spalte „Aktivitäten“ dürfen nur paarweise gelesen werden, im Falle von Identitäten gelten sie nicht transitiv.

Probe		$\frac{\text{Ra226}}{\text{U238}}$	$\frac{\text{Pb210}}{\text{Ra226}}$	$\frac{\text{Ra228}}{\text{U238}}$	N	A	U	Ra	Aktivitäten		
131	0-15	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U=Th	Th>Ra	Ra>Pb
	15-20	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra>Pb
	20-25	>1	<1	<0,5	-	-	-	(X)	U<Th	Th>Ra	Ra>Pb
	25-35	=1	<1	<0,5	-	-	-	-	U<Th	Th=Ra	Ra>Pb
	35-40	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th>Ra	Ra=Pb
	40-45	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	45-50	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	50-65	=1	=1	<0,5	-	X	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	65-72	=1	=1	=0,5	(X)	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	72-75	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	75-85	=1	=1	<0,5	-	X	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
132	0-12	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	12-20	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	20-38	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
	38-43	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th>Ra	Ra=Pb
	43-53	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
	53-58	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra>Pb
	58-70	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	70-100	=1	=1	<0,5	-	X	-	-	U<Th	Th=Ra	Ra=Pb
311	0-18	=1	=1	<0,5	-	X	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	18-33	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	33-45	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	45-53	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	53-58	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
	58-66	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th>Ra	Ra=Pb
	66-76	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th>Ra	Ra=Pb
	76-100	=1	<1	<0,5	-	-	-	-	U<Th	Th>Ra	Ra>Pb
312	0-12	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
	12-21	=1	<1	<0,5	-	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra>Pb
	21-35	=1	<1	=0,5	-	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra>Pb
	35-45	<1	=1	=0,5	-	-	X	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	45-70	=1	<1	>0,5	-	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
	70-84	<1	=1	>0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
	84-100	=1	=1	>0,5	X	-	-	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb

Tabelle B.30: Erste Beurteilung der Aktivitätsverhältnisse unter den Mitgliedern der Uran-Radium-Reihe für die Oberbodenmischproben. N = Natürliche geochemische Verhältnisse, A = Anthropogene Verhältnisse im Gleichgewicht, U = Mobilisation von Uran, Ra = Kontamination mit Tailing-Material. Die Angaben in der Spalte „Aktivitäten“ dürfen nur paarweise gelesen werden, im Falle von Identitäten gelten sie nicht transitiv.

Probe	$\frac{\text{Ra226}}{\text{U238}}$	$\frac{\text{Pb210}}{\text{Ra226}}$	$\frac{\text{Ra228}}{\text{U238}}$	N	A	U	Ra	Aktivitäten		
T01A	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T01B	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra>Pb
T02A	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U=Th	Th>Ra	Ra>Pb
T04RT	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
T13A	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T13B	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
T22A	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
T22B	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th=Ra	Ra=Pb
T27A	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb
T31A	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T31B	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T31C	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T34A	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T34B	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra>Pb
T36A	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T36B	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U>Th	Th=Ra	Ra=Pb
T40A	<1	<1	<0,5	-	-	-	-	U>Th	Th=Ra	Ra>Pb
T40B	<1	=1	<0,5	-	-	X	-	U=Th	Th>Ra	Ra=Pb

Anhang C

Datenblätter



GE Healthcare Limited
The Grove Centre



Certificate of calibration of mixed radionuclide
gamma-ray reference solution *DM 17934*

ISSUED BY: GE Healthcare Limited
Radiation & Radioactivity
Calibration Laboratory
The Grove Centre
White Lion Road
Amersham
Buckinghamshire
HP7 9LL

ISSUED FOR: QSA Global GmbH
Gieselweg 1
38110 Braunschweig
Germany

Description Product code: QCY48 Solution number: R8/21/13

This mixed radionuclide gamma-ray reference standard consists of a solution in 4M HCl of the ten radionuclides listed below.

Measurement Reference time: 1200 GMT on 1 September 2008
and accuracy

Mass of solution: 5.3709 grams

Parent radionuclide	Gamma-ray Energy (keV)	Gamma-rays per second per gram	Combined Type A uncertainty	Combined Type B uncertainty	Expanded uncertainty	Calibration start date	Calibration finish date
Americium-241	59.54	1131	± 0.1 %	± 0.8 %	± 1.5 %	07/05/2002	08/05/2002
Cadmium-109	88.03	648	± 0.1 %	± 2.9 %	± 5.7 %	07/04/2008	11/04/2008
Cobalt-57	122.1	585	± 0.1 %	± 0.7 %	± 1.4 %	27/02/2008	27/02/2008
Cerium-139	165.9	715	± 0.1 %	± 0.7 %	± 1.4 %	29/01/2008	29/01/2008
Mercury-203	279.2	1954	± 0.1 %	± 0.7 %	± 1.3 %	14/03/2008	14/03/2008
Tin-113	391.7	2182	± 0.2 %	± 2.0 %	± 4.0 %	14/03/2008	14/03/2008
Strontium-85	514.0	4110	± 0.2 %	± 0.7 %	± 1.4 %	22/01/2008	24/01/2008
Caesium-137	661.6	2457	± 0.2 %	± 0.8 %	± 1.6 %	09/02/2006	10/02/2006
Yttrium-88	898.0	6329	± 0.1 %	± 0.7 %	± 1.5 %	23/11/2007	27/11/2007
Cobalt-60	1173	3389	± 0.1 %	± 0.8 %	± 1.5 %	16/04/2008	16/04/2008
Cobalt-60	1333	3394	± 0.1 %	± 0.8 %	± 1.5 %	16/04/2008	16/04/2008
Yttrium-88	1836	6694	± 0.1 %	± 0.7 %	± 1.4 %	23/11/2007	27/11/2007

The calibration date is provided for added information only, and must not be confused with the reference date. It is the reference date that must be used in all calculations relating to the values of activity.

Approved Signatory

Date of issue

4th September 2008

GE Healthcare



B D D Singleton

Page 1 of 2 pages

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

The solution was prepared by a defined combination of a parent solution of known specific activity (activity divided by mass of solution) and a carrier solution. For the determination of the specific activity of the parent solution sources were prepared by dispensing aliquots of the solution on to thin carriers. The activity values of the sources were determined by measuring the alpha radiation of Po-210 with a 4 π -proportional counter of known detection probability. The measurements covered a time period of approximately one year, thus allowing perturbations of the radioactive equilibrium between Pb-210 and Po-210 in the sources to be calculated. The perturbation of the radioactive equilibrium has been taken into account in the activity determination. The proportional counter used for the measurements is part of the primary standard measuring system used to realize the unit of activity at the PTB.

The specific activity of this activity standard follows from the specific activity and the mass of the applied parent solution and the total mass of the mixed solution.

The activity of this activity standard follows from its specific activity and the mass of the solution.

The masses of the solutions were determined by weighing.

Lösungsmasse:
Mass of solution:

$$m = (2,0921 \pm 0,0017) \text{ g}$$

Spezifische Aktivität:
Specific activity:

$$a = (137,5 \pm 2,1) \text{ kBq/g}$$

Bezugszeitpunkt:
Reference date:

1. November 2008, 00:00 Uhr MEZ
00:00 CET on 1 November 2008

Radioaktive Verunreinigungen:
Radioactive impurities:

Die verwendete Ausgangslösung wurde mit einem kalibrierten Halbleiterspektrometer auf gammastrahlende radioaktive Verunreinigungen geprüft. Dabei wurde Ra-226 mit folgendem Aktivitätsanteil nachgewiesen:

$$A(\text{Ra-226})/A(\text{Pb-210}) = (4,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-5}$$

am Bezugszeitpunkt.

Die oben angegebene spezifische Aktivität bezieht sich allein auf Pb-210.

The parent solution was checked for gamma-emitting radioactive impurities using a calibrated semiconductor spectrometer. The following activity portion of Ra-226 was detected:

$$A(\text{Ra-226})/A(\text{Pb-210}) = (4,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-5}$$

at the reference date.

The above stated specific activity refers to Pb-210 only.



Literaturverzeichnis

- [Abe73] K. ABEND, E. VOGELANG: *Nukleare Elektronik*. Verlag Karl Thiemig - München, 1973.
- [Ann98] M.F. L'ANNUNZIATA: *Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press San Diego, 1998.
- [Ant98] H. ANTON: *Lineare Algebra - Einführung • Grundlagen • Übungen*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, 1998.
- [ATS99] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR URANIUM*. Atlanta, Georgia, 1999.
- [ATS04] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR AMERICIUM*. Atlanta, Georgia, 2004.
- [Bec86] K.-H. BECKER, M. DÖRFLER: *Computergrafische Experimente mit Pascal*. Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden, 1986.
- [Bem04] D. BEMMERER: *Skript zum Versuch A12: γ -Spektrometrie*. Praktikumsskript, Technische Universität Berlin - Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik - Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum, 2004, <http://kern.physik.tu-berlin.de/Lehre/>.
- [Beu99] P. BEUGE, A. GREIF, T. HOPPE, W. KLEMM, A. KLUGE, M. MARTIN, U. MOSLER, R. STARKE, J. ALFARO, B. ANDERS, K. BEHRENS, N. GRUNWALD, M. HAURAND, A. KNÖCHEL, A. MEYER, H. POTGETER, S. STAUB, M. STOCKER: *Die Schwermetallsituation im Muldesystem - Abschlussbericht an das BMBF*. Bände I-III, ISBN 3-924330-28-X, Im Eigenverlag der Universität Hamburg, Hamburg 1999.
- [BfZ] BUNDESAMT FÜR ZIVILSCHUTZ, Sittkus et al., ISSN 0343-5164.
- [BgB06] STRAHLENSCHUTZKOMMISSION (SSK): *Entwurf der Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung der Strahlenexposition infolge bergbaubedingter Umweltradioaktivität (Berechnungsgrundlagen-Bergbau)*. 06(1846)SSK/A3-183/U2, Stand 13.11.2006.
- [Bit71] H. BITTEL, L. STORM: *Rauschen - Eine Einführung zum Verständnis elektrischer Schwankungserscheinungen*. Springer-Verlag Berlin • Heidelberg • New York, 1971.
- [Blo98] V. BLOBEL, E. LOHRMANN: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart Leipzig, 1998.

- [BMU03] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU): *Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung, Jahresbericht 2003*. Bonn, 2005, http://www.bfs.de/de/bfs/druck/uus/JB_archiv.html
Abfrage: 20.3.2009.
- [BMU05] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten, Gesundheitliche Bewertung*. Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, 2005.
- [BMU06] BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Messanleitung für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen*. Elsevier, München 2006, Stand: 1.3.2006.
- [Bon98] H. BONKA: *Vorlesung - Radioökologie*. WS 98/99, Lehrgebiet Strahlenschutz in der Kerntechnik, RWTH Aachen, 00/SSK/A3/I 65.
- [Bos95] K. BOSCH: *Elementare Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung*. 6. Auflage, Vieweg Studium Basiswissen, 1995.
- [Bre90] H. BREUER: *dtv-Atlas zur Chemie - Tafeln und Texte - Allgemeine und anorganische Chemie Band 1*. 5. Auflage, Deutscher Taschenbuch Verlag, 1990.
- [Cas07] W. CASPARY, K. WICHMANN: *Auswertung von Messdaten - Statistische Methoden für Geo- und Ingenieurwissenschaften*. Oldenburg Verlag, München Wien, 2007.
- [Caw80] P.A. CAWSE: *Studies of enviromental radioactivity in Cumbria: Part 4. Caesium-137 and plutonium in soils of Cumbria*. UKAERE, R-9851, 1980.
- [Cou83] P.J. COUGHTREY, M.C. THORNE: *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems - A Critical Review of Data*. A. A. Balkema/Rotterdam, 1983.
- [Chr89] H.R. CHRISTEN, F. VÖGTLE: *Grundlagen der organischen Chemie*. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer, Arau - Frankfurt am Main - Salzburg, 1989.
- [Deb80] K. DEBERTIN: *Meßanleitung für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB-Bericht PTB-Ra-12, ISSN 0341-6747, 1980.
- [Deb88] K. DEBERTIN, R. HELMER: *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. North-Holland, Amsterdam Oxford New York Tokyo, 1988.
- [Deb90] K. DEBERTIN, U. SCHÖTZIG: *Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlen-Spektrometrie mit Germaniumdetektoren*. Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB-Bericht PTB-Ra-24, ISSN 0341-6747, 1990.
- [Demt1] W. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 1998.
- [Der94] R. DERSCH: *Die Entwicklung volumenhafter Aktivitätsnormale für die Kalibrierung von Gammaskpektrometern*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB-Bericht PTB-Ra-35, ISSN 0341-6747, 1994.

- [DIN1] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Grundlagen der Messtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße Meßunsicherheit*. DIN 1319-3, Beuth Verlag, 1995.
- [DIN2] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt- Erdboden- Teil 3: Messung von Gammastrahlung emittierenden Radionukliden*. Entwurf DIN ISO 18589-3, Beuth Verlag, 2007.
- [DIN3] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Zerstörungsfreie Prüfung von Schweißverbindungen - Durchstrahlungsprüfung von Schmelzschweißverbindungen*. DIN EN 1435, Beuth Verlag, 2002.
- [DIN4] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Grundlagen der Messtechnik - Teil 4: Auswertung von Messungen, Meßunsicherheit*. DIN 1319-4, Beuth Verlag, 1999.
- [DIN5] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Teil 12: Entfaltung von Spektren*. DIN 25482-12, Beuth Verlag, 2003.
- [Frue83] R. FRÜHWIRTH, M. REGLER: *Monte-Carlo-Methoden - Eine Einführung*. BI Wissenschaftsverlag, Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich, 1983.
- [Gar01] M. GARCÍA-TALAVERA, J.P. LAEDERMANN, M. DÉCOMBAZ, M.J. DAZA, B. QUINTANA: *Coincidence summing corrections for the natural decay series in γ -ray spectrometry*. Journal of Radiation and Isotopes 54 (2001) 769-776.
- [FS08] FACHVERBAND FÜR STRAHLENSCHUTZ E.V.: *Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung*. FS-08-147-AKU, ISSN 1013-4506, 2008.
- [Ger97] H. VOGEL: *Gerthsen Physik*. 19. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [Gil95] G. GILMORE, J.D. HEMINGWAY: *Practical Gamma-Ray Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [Gro69] W. GROSSMANN: *Grundzüge der Ausgleichsrechnung*. 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1969.
- [GRS96] GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN UND REAKTORSICHERHEIT MBH (GRS), BEAK CONSULTANTS GMBH: *Radionuklidbelastung von Sedimenten und Auenböden, Datenerfassung, Erstausswertung, Ergebnisdarstellung*. Freiberg, 1996.
- [GRS98] D. WEISS, H. BIESOLD: *Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster)*. Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit mbH (GRS), 1998.
- [GUMd] DIN DEUTSCHS INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheiten beim Messen*. Beuth Verlag, 1995.
- [GUMe] INTERNATIONAL BUREAU OF WEIGHTS AND MEASURES ET. AL.: *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement*. ISBN 3-410-13405-0, 1995.

- [Go08] T. GOCKEL: *Form der wissenschaftlichen Ausarbeitung*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.
- [Har89] K.H. HARTGE, R. HORN: *Die physikalische Untersuchung von Boden*. 2. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1989.
- [Har99] K.H. HARTGE, R. HORN: *Einführung in die Bodenphysik*. 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1999.
- [Hwg68] E. HARDTWIG: *Fehler- und Ausgleichsrechnung*. Bd. 262/262a*, Bibliographisches Institut Mannheim, 1968.
- [Hel08] L. HELD: *Methoden der statistischen Inferenz - Likelihood und Bayes*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2008.
- [Hmt24] F. R. HELMERT: *Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Anwendungen auf die Geodäsie, die Physik und die Theorie der Messinstrumente*. 3. Auflage, Verlag B. G. Teubner Leipzig Berlin, 1924.
- [Her99] W.T. HERING: *Angewandte Kernphysik*. B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, 1999.
- [Hoff02] J. HOFFMAN: *Taschenbuch der Messtechnik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2002.
- [Hug40] R. HUGERSHOFF: *Ausgleichsrechnung, Kollektivmaßlehre und Korrelationsrechnung im Dienste von Technik, Wissenschaft und Wirtschaft*. Verlag Herbert Wichmann, Berlin-Grunewald, 1940.
- [ISO1] DRAFT INTERNATIONAL STANDARD: *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation, Fundamentals and application*. ISO/DIS 11929, 2008.
- [Iva92] M. IVANOVICH, R.S. HARMON: *Uranium-series Disequilibrium - Applications to Earth Marine, and Environmental Sciences*. 2. Auflage, Oxford Science Publication, Oxford University Press Oxford, 1992.
- [Jabl89] G. JANDER, E. BLASIUS: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. 13. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1989.
- [Jur97] M. JURK, S. SAWALLISCH, K. WICHTEREY: *Erste Abschätzungen der von bergbaulich beeinflussten Auen möglichen Strahlenexpositionen*. Bundesamt für Strahlenschutz, Berlin, 1997.
- [KaNu98] G. PFENNIG, H. KLEWE-NEBENIUS, W. SEELMANN-EGGEBERT: *Karlsruher Nuklidkarte*. Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, Dezember 1998.
- [Kell75] G.S. KELL: *Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0 to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale*. J. Chem. & Eng. Data 20 (1975) S. 97 - 105.
- [Kno00] G.F. KNOLL: *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, 2000.
- [Kop89] K. KOPITZKI: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher Physik (1989)

- [LexPhy3] W. GREULICH [Hrsg.]: *Lexikon der Physik*, Bd. 3. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, 1999.
- [LexPhy5] W. GREULICH [Hrsg.]: *Lexikon der Physik*, Bd. 5. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, 1999.
- [Lie80] K. H. LIESER: *Einführung in die Kernchemie*. 2. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, 1980.
- [Lue09] T. LÜLLAU: *Gammaskopmetrische Untersuchungen von anthropogen beeinflussten Umweltproben*. Diplomarbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover, April 2009.
- [Lut07] G. LUTZ: *Semiconductor Radiation Detectors - Device Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [Mar03] O. MARTI: *Vorlesungsskript Einführung in die Fehlerrechnung für Physiker, Wirtschaftsphysiker und Lehramtskandidaten*. Abteilung Experimentelle Physik, Universität Ulm, 2003.
- [Matt07] W.-G. MATTHÄUS: *Statistische Tests mit Excel leicht erklärt - Beurteilende Statistik für jedermann*. B.G. Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [May84] T. MAYER-KUCKUK: *Kernphysik*. 4. Auflage, B.G. Teubner Stuttgart, 1984.
- [Mey95] S. GOTTWALD, H. KÄSTNER, H. RUDOLPH (Hrsg.): *Meyers kleine Enzyklopädie Mathematik*. 14. Auflage, Meyers Lexikonverlag Mannheim Leipzig Wien Zürich, 1995.
- [Mic99] R. MICHEL, K. KIRCHHOFF: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. FS-99-108-AKSIGMA, ISSN 1013-4506, Fachverband für Strahlenschutz e.V., 1999.
- [Mic05] R. MICHEL, J. FEUERBORN, A. KNÖCHEL, F. MILLER, S. RITZEL, H.-C. TREUTLER, W. v. TÜMPLING, C. WANKE: *Radionuclides in the Mulde River System after the August-2002 Flood*. Acta hydrochim. hydrobiol. 33 (2005) 5, 492-506.
- [MiGr01] Programmpaket: *Franzis' Graphics Suite platinum edition*. Franzis' Verlag GmbH Poing, 2001.
- [MUK] [http://: www.muk.uni-hannover.de](http://www.muk.uni-hannover.de) → Wetter.
- [Nic74] P.W. NICHOLSON: *Nuclear Electronics*. John Wiley & Sons, London New York Sydney Toronto, 1974.
- [NR3] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, B.P. FLANNERY: *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing - Source Code CD-Rom v3.0*. Cambridge University Press, 2007.
- [NR89] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, B.P. FLANNERY: *Numerical Recipes in Pascal - The Art of Scientific Computing - Source Code CD-Rom v3.0*. Cambridge University Press, 1989 - Reprint.
- [Nuc00] *Nuclides 2000*. Institute for Transuranium Elements, Joint Research Center - European Commission.

- [Okr05] M. OKRUSCH, S. MATTHES: *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 7. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [Ps98] W. PSCHYREMBEL: *Klinisches Wörterbuch*. 258. Auflage, Berlin: de Gruyter, 1998.
- [PTB1] H. BETTIN, F. SPIEWECK: *Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einführung der Internationalen Temperaturskala von 1990*. PTB-Mitteilungen 100/3-90, Seiten 195-196.
- [Ras06] S. D. KELLY, E. T. RASBURY, S. CHATTOPADHYAY, A. J. KROPF, K. M. KEMNER: *Evidence of a Stable Uranyl Site in Ancient Organic-Rich Calcite*. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 2262-2268.
- [Rie90] E. RIEDEL: *Anorganische Chemie*. 2. Auflage, Walter de Gruyter • Berlin • New York, 1990.
- [Rou99] D.J. ROULSTON: *An Introduction to the Physics of Semiconductor Devices*. Oxford University Press, New York • Oxford, 1999.
- [Sa92] L. SACHS: *Angewandte Statistik*. Springer-Verlag, 1992.
- [Sch98] U. SCHÖTZIG, H. SCHRADER: *Halbwertszeiten und Photonenemissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden*. Physikalisch Technische Bundesanstalt - Radioaktivität, PTB-Ra-16/5, 1998.
- [Sie96] A. SIEHL (Hrsg.): *Umweltradioaktivität*. Ernst & Sohn, Berlin, 1996.
- [Squ66] H.M. SQUIRE, L.J. MIDDELTON: *Behavior of Cs-137 in soils and pasture: a long-term experiment*. Radiat. Bot., Vol. 6, pp. 413-425, 1966.
- [SR03] A. SCHULTE-RENTROP: *Modellierung des Überlandtransportes von Blei im Elbeinzugsgebiet über vier Dekaden (1958-1995)*. Diplomarbeit an der Technischen Universität Braunschweig, Institut für Geoökologie, ISSN 0344-9629, 2003.
- [Stoe96] H. STÖCKER: *Desktop Mathematik*. harri deutsch electronic science, Verlag Haari Deutsch, Thun 1996.
- [Stol85] W. STOLZ: *Messung ionisierender Strahlung*. physik-verlag taschentext, 1985.
- [SSK1] STRAHLENSCHUTZKOMMISSION (SSK): *Strahlenschutzgrundsätze für die Nutzung von durch den Uranbergbau kontaminierten Flächen zur forst- und landwirtschaftlichen Zwecken sowie als Grünanlage (Parkanlage) und Wohngebiet, Empfehlungen der Strahlenschutzkommission*. Bundesanzeiger Nr. 227 vom 7. Dezember 1991.
- [SSK2] STRAHLENSCHUTZKOMMISSION (SSK): *20 Jahre nach Tschernobyl, Eine Bilanz aus Sicht des Strahlenschutzes. Stellungnahme der Strahlenschutzkommission und Fachbeiträge*. Berichte der Strahlenschutzkommission, Heft 50, H. HOFFMANN GmbH Fachverlag, Berlin, 2006.
- [Val04] J.W. VAHLBRUCH: *Über den Transfer von natürlichen Radionukliden in terrestrischen Ökosystemen und die realistische Modellierung der natürlichen Strahlenexposition in Norddeutschland*. Dissertation an der Leibniz Universität Hannover, 2004.

- [Vog06] H.-G. VOGT, H. SCHULTZ: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*. 4. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 2007.
- [Vos04] W. VOSS (Hrsg.): *Taschenbuch der Statistik*. 2.Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2004.
- [Wan04] C. WANKE: *Schadstoffbelastung im Mulde- und Elbe-Einzugsgebiet nach dem Augusthochwasser 2002 - Verlagerungen natürlicher Radionuklide*. Diplomarbeit an der Leibniz Universität Hannover, 2004.
- [Wei95] K. WEISE, R. MICHEL: *Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich in der allgemeinen Kernstrahlungsspektrometrie*. Kerntechnik 60 (1995) 4.
- [Wei99] K. WEISE, W. WÖGER: *Meßunsicherheit und Meßdatenauswertung*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.
- [Wes87] B. JÄCKEL, W. WESTMEIER, P. PATZELT: *On the Photopeak Efficiency of Germanium Gamma-ray Detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (1987) 543-548.
- [Whi70] E.H. WHITE: *Grundlagen der Chemie für Biologen und Mediziner*. 2. Auflage, Kosmos-Studienbücher, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung • Stuttgart, 1970.
- [Wic04] H. WICKE: *Untersuchungen zur internen Strahlenexposition durch Cäsium-137 in der nördlichen Ukraine*. Diplomarbeit an der Leibniz Universität Hannover, 2004.
- [WiNa06] M. WIRTZ, CH. NACHTIGALL: *Deskriptive Statistik - Statistische Methoden für Psychologen - Teil 1*. 4. Auflage, Juventa Verlag Weinheim und München, 2006.
- [WiNa07] M. WIRTZ, CH. NACHTIGALL: *Deskriptive Statistik - Statistische Methoden für Psychologen - Teil 2*. Juventa Weinheim und München, 2007.
- [Wol67] J.R. WOLBERG: *Prediction Analysis*. D. van Nostrand Company, Inc. Princeton New Jersey, 1967.
- [Wol06] J.R. WOLBERG: *Data Analysis - Using the Method of Least Squares - Extracting the Most Information from Experiments*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rolf Michel, der mir diese Diplomarbeit ermöglicht und mich sehr engagiert mit sehr viel Geduld und Verständnis betreut hat. Herrn PD Dr. Ingo Leya danke ich für die Übernahme des Korreferats. Darüber hinaus wäre die Umsetzung meiner Arbeit ohne die Mitarbeiter des ZSR nicht möglich gewesen. Nicht nur für die Hilfe bei der Bewältigung der vielen Teilaufgaben, die während der Diplomarbeit anstanden, sei allen gedankt, sondern auch für die sehr angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Die bearbeiteten Themen brachten es zwangsläufig mit sich, dass die Zusammenarbeit mit einigen Mitarbeitern intensiver ausfiel. So danke ich im Besonderen:

- Frau Dr. Beate Riebe, die stets ein offenes Ohr für die verschiedensten Anliegen meinerseits hatte und keine Mühen scheute, mir zu helfen, nicht zuletzt auch für ihre unermüdliche Hilfe bei der Optimierung dieser Arbeit,
- Frau Gabriele Erb-Bunnenberg, für die tatkräftige Unterstützung bei allen labortechnischen Angelegenheiten,
- Frau Monika Gorny, für die Hilfe bei der Literatursuche,
- meinen Kollegen Stefan Bister, Torben Lüllau, Florian Könn, Alexander Solle und Christian Stieghorst, für die intensive und effektive Zusammenarbeit, die vielen anregenden und motivierenden Fachgespräche und die tatkräftige Unterstützung, die ich von ihnen erhalten habe,
- den Mitarbeitern aus der Werkstatt Michael Senft, Frank Koepke, Carsten Borcharding und Hans-Georg Hannibal, die stets mit Rat und Tat zu Seite standen, wenn es einmal wieder darum ging, einen meiner Sonderwünsche in Sachen messtechnische Hilfsmittel umzusetzen,
- Ralf Groffmann, dessen messtechnischer Ideenreichtum mich fasziniert und sehr motiviert hat,
- Dr. Dieter Jakob, für die anregenden Fachgespräche und die detaillierten Korrekturvorschläge zu dieser Arbeit,
- Dr. Michael Täschner, für die Betreuung auf dem Weg zur Fachkunde im Strahlenschutz,
- Karl Heinz Iwannek, für die Erstellung von Zeichnungen zu dieser Arbeit und die Versorgung mit multimedialen Informationen,
- Rudi Sachse, für die lehrreichen Diskussionen zur γ -Spektrometrie,

- Dr. Claus Bunnenberg, für die Betreuung bei der Auswertung der Proben vom Bikini-Atoll.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Bettina Birkhan und meinen Schwiegereltern Helmi und Werner Knappe, von denen ich uneingeschränkte Unterstützung auf dem gesamten Weg hierher erhalten habe, wofür die ich ihnen sehr dankbar bin.