

NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE  
IN ARCHÄOMETRIE UND  
SOLARENERGIEFORSCHUNG

**DISSERTATION**

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES  
„DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN“

im Fach „Kernchemie“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

**Christian Stieghorst**

geb. in Herford

Mainz, den 2. Mai 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2016

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

„Das ist in meinen Augen gerade der große moralische Wert der naturwissenschaftlichen Ausbildung, daß wir lernen müssen, Ehrfurcht vor der Wahrheit zu haben, gleichgültig, ob sie mit unseren Wünschen oder vorgefaßten Meinungen übereinstimmt oder nicht.“

---

LISE MEITNER (1878–1968)

# Abstract

For 80 years now, neutron activation analysis (NAA) has been providing reliable data of the elemental composition for different materials in various scientific fields. Today, there are still many applications for NAA, and new methods based on neutron activation were developed during the last couple of years. In this work the focus was on the precise elemental analysis of different materials.

For the provenance studies of ancient Roman limestone objects the elemental composition of samples and quarries were compared by using geochemical indicators and multivariate statistics of the elemental composition dataset, which was previously produced by using instrumental neutron activation analysis (INAA). The samples of this work originated from different archeological sites and quarries in the French region of Lorraine as well as samples from excavations in the Belgian city of Tongeren. Various objects could successfully assign to one of the Lorraine quarries via principle component analysis (PCA) and support vector machines (SVM).

The aim of the co-operation between the Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE in Freiburg, Germany, and the Institute of Nuclear Chemistry in Mainz, Germany, was to reduce the energy and cost consumption during the production process of multicrystalline solar cells at a constant efficiency level. The test ingots were produced at the ISE and measured with NAA. The colleagues' work on this topic was focused on INAA measurements of the 3d transition metals and a new developed method for phosphorus detection. In this work prompt-gamma neutron activation analysis (PGAA) was used to measure the dopant boron as well as hydrogen. The PGAA facility of the FRM II reactor close to the city of Munich was used for this purposes. For the measurement of boron amounts below the PGAA detection limit in the medium  $\text{ppb}_w$ -range a new method developed at the FRM II by LICHTINGER was tested. A qualitative boron detection was successful.



# Zusammenfassung

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) liefert zahlreichen Wissenschaftsdisziplinen seit nunmehr 80 Jahren verlässliche Daten über die Elementzusammensetzung verschiedenster Materialien. Trotz des hohen Alters des Verfahrens gibt es noch immer eine ganze Reihe von Anwendungen und methodischen Neuentwicklungen für die NAA. In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der präzisen Elementbestimmungen in verschiedenen Materialien mittels NAA.

Für Kalksteinobjekte der Römerzeit wurden Herkunftsbestimmungen durchgeführt, indem die Elementkonzentrationsdatensätze von Proben und Lagerstätten mittels geochemischer Merkmale und multivariater Verfahren verglichen wurden. Die Rohdaten wurden zuvor mit Hilfe der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) bestimmt. Untersucht wurden Proben von archäologischen Fundstätten in der französischen Region Lothringen und in der belgischen Stadt Togerren sowie von verschiedenen lothringischen Steinbrüchen. Ein größerer Teil der Proben konnte mit Hauptkomponentenanalyse (PCA) und Support Vector Machines (SVM) erfolgreich einer der dortigen Lagerstätten zugeordnet werden.

Im gemeinsamen Projekt des Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg und dem Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz wurde das Ziel verfolgt, die Energie- und Produktionskosten im Herstellungsprozess von multikristallinen Solarzellen bei konstanter Effizienz zu reduzieren. Die am ISE hergestellten Testblöcke wurden mittels NAA untersucht. Während sich die parallel entstandenen Arbeiten von B. KARCHES und K. WELTER mit der INAA von Verunreinigungen durch 3d-Übergangsmetalle und einer neuen Methode für die Messung von Phosphor befassen, konnten in dieser Arbeit der Dotierstoff Bor sowie Wasserstoff mit Hilfe der Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA) am FRM II in Garching analysiert werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine von LICHTINGER am FRM II entwickelte koinzidente Messmethode auf eine mögliche Tauglichkeit zur Boranalyse in Solarsilicium getestet. Borkonzentrationen unterhalb der PGAA-Nachweisgrenze im mittleren  $\text{ppb}_w$ -Bereich konnten damit – zunächst qualitativ – noch nachgewiesen werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Überblick über diese Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Neutronenaktivierungsanalyse – Eine etablierte Methodik zur Elementbestimmung</b>	<b>5</b>
2.1	Elementanalyse mit Neutronenaktivierung . . . . .	6
2.1.1	Eigenschaften des Neutrons . . . . .	6
2.1.2	Prinzip der Neutronenaktivierung . . . . .	8
2.1.3	Instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA) . . . . .	12
2.1.4	Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA) . . . . .	13
2.2	Die Neutronenaktivierungsanalyse im Jahr 2016 – Eine 80-jährige Geschichte . . . . .	14
2.2.1	Erste Entwicklungen . . . . .	14
2.2.2	Weiterentwicklung und intensive Nutzung . . . . .	15
2.2.3	Vorteile der Neutronenaktivierung . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Forschungsreaktoren als Neutronenquellen</b>	<b>23</b>
3.1	Von den Anfängen bis in die Gegenwart . . . . .	24
3.1.1	Der Forschungsreaktor Mainz – Ein Reaktor vom Typ TRIGA Mark II . . . . .	26
3.1.2	Der FRM II der Technischen Universität München . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Teil I – Archäometrische Messungen an römischen Kalksteinobjekten</b>	<b>31</b>

4.1	Einführung und Grundlagen . . . . .	31
4.1.1	Die Archäometrie – Eine Schnittstelle zwischen Archäologie und Naturwissenschaft . . . . .	31
4.1.2	Die Römerzeit . . . . .	34
4.1.3	Steinabbau in der Römerzeit . . . . .	35
4.1.4	Kalkstein – Eigenschaften und Entstehung . . . . .	37
4.2	Übersicht und Stand der archäometrischen Provenienzforschung an Kalksteinobjekten . . . . .	40
4.3	Anmerkungen zur Provenienzbestimmung . . . . .	42
4.3.1	Voraussetzungen . . . . .	42
4.3.2	Vorteile der INAA bei Analysen von Kalkstein . . . . .	44
4.4	Das Projekt und seine Ziele . . . . .	46
4.4.1	Fragestellungen . . . . .	47
4.4.2	Vorarbeiten . . . . .	48
4.5	Die Untersuchungsobjekte . . . . .	50
4.5.1	Kalksteinlagerstätten . . . . .	52
4.5.2	Archäologische Funde . . . . .	58
4.6	Ermittlung der Konzentrationsdaten . . . . .	61
4.6.1	Kontaminationsarme Beprobung der Steine . . . . .	61
4.6.2	Vorbereitung und Durchführung der Bestrahlung . . . . .	64
4.6.3	Gammaspektrometrische Messungen . . . . .	66
4.6.4	Berechnung der Konzentration . . . . .	70
4.6.5	Abschätzung der Nachweisgrenze . . . . .	71
4.6.6	Korrekturen . . . . .	75
4.7	Ergebnisse und Diskussion der Daten . . . . .	89
4.7.1	Überblick über die Elementkonzentrationen . . . . .	90
4.7.2	Vergleich mit der PGAA . . . . .	94
4.7.3	Verteilung der Elementkonzentrationen . . . . .	96
4.7.4	Behandlung von Missing Values und Ausreißern . . . . .	101
4.7.5	Seltene Erden . . . . .	103
4.7.6	Anomalien . . . . .	112
4.7.7	Multivariate Datenanalyse . . . . .	117
4.8	Qualitätssicherung . . . . .	138

4.8.1	Vergleich von Kurz- und Langzeitanalyse am Beispiel von Natrium . . . . .	139
4.8.2	Weitere Doppelbestimmungen . . . . .	140
4.8.3	Standardreferenzmaterialien zum internen Messvergleich	141
4.8.4	Halbwertszeitkontrolle . . . . .	146
4.8.5	PGAA-Daten zur Durchführung eines Messvergleichs . .	147
4.9	Zusammenfassung . . . . .	151
<b>5</b>	<b>Teil II – PGAA an Materialien zur Herstellung multikristalli- ner Silicium-Solarzellen</b>	<b>155</b>
5.1	Einleitung und Motivation . . . . .	155
5.1.1	Fossile Energieträger und der Klimawandel . . . . .	155
5.1.2	Erneuerbare Energien . . . . .	156
5.2	Solarenergie . . . . .	157
5.3	Die Solarzelle . . . . .	159
5.3.1	Materialien für Solarzellen . . . . .	159
5.3.2	Anwendungen . . . . .	161
5.3.3	Funktionsprinzip einer Solarzelle aus Silicium . . . . .	161
5.3.4	Wirkungsgrad . . . . .	165
5.3.5	Wirtschaftliche Aspekte . . . . .	168
5.3.6	Dotierstoffe und Verunreinigungen in Solar-Silicium . . .	169
5.3.7	Herstellung und Reinigungsverfahren . . . . .	169
5.4	Das Projekt . . . . .	171
5.5	Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse zur Messung von mc-Si . .	173
5.5.1	Die PGAA-Anlage am FRM II . . . . .	173
5.5.2	Vorbereitung der Proben für die Messung . . . . .	174
5.5.3	Bestimmung der Konzentrationen . . . . .	176
5.5.4	Abschätzung der Nachweisgrenze . . . . .	183
5.5.5	Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Feedstock . . . .	186
5.5.6	Messung der Bor-Verteilung . . . . .	190
5.6	Koinzidenzmethode zur Borbestimmung . . . . .	200
5.7	Zusammenfassung . . . . .	206
<b>A</b>	<b>Daten und Tabellen</b>	<b>209</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Energien von verschiedenen Neutronenquellen. . . . .	7
2.2	Vereinfachtes Schema der Neutronenaktivierung. . . . .	9
2.3	Aktivitätsverlauf und Sättigungsaktivität. . . . .	13
3.1	Blick in die Reaktorhalle des TRIGA Mainz. Fotografie: © Thomas Hartmann, JGU. . . . .	27
3.2	Bestrahlungspositionen für die INAA am TRIGA Mainz. Fotografie: © Thomas Hartmann, JGU. . . . .	28
3.3	Die Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz. . . . .	29
4.1	Ausdehnung und Einflussbereich des Röm. Imperiums im 2. Jh. nach Christus. Erstellt nach einer Abbildung von ELSNER. . . . .	34
4.2	Spuren der römischen Steinbearbeitung in der Kalksteinlager- stätte bei Norroy. . . . .	37
4.3	Die Minerale Aragonit und Calcit. . . . .	39
4.4	Bis auf die Grundplatte abgebauter Bereich im Steinbruch bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson. . . . .	48
4.5	Übersichtskarte zu den Fundorten und Lagerstätten (1:2 Mio.). Kartenmaterial (ohne Markierungen): © OpenStreetMap-Mit- wirkende, Humanitarian OpenStreetMap Team (Lizenzen: OD- bL, CC-BY-SA). . . . .	51
4.6	Die Lagerstätten bei Pont-à-Mousson. Kartenmaterial (ohne Mar- kierungen): Kartendaten: © OSM-Mitwirkende, SRTM; Kar- tendarstellung: © OpenTopoMap (Lizenz: CC-BY-SA). . . . .	54
4.7	Die Steinbrüche bei Verdun. Kartenmaterial (ohne Markierun- gen): Kartendaten: © OSM-Mitwirkende, SRTM; Kartendar- stellung: © OpenTopoMap (Lizenz: CC-BY-SA). . . . .	57

4.8	Oben: Modell des Jupiter-Tempels von Atuatuca Tungrorum. Unten: Fragment von einem Pilaster aus einer Grabkammer (© Gallo-Romeins Museum). . . . .	60
4.9	Links: Wolframbohrer verschiedener Größen. Rechts: Bohrlöcher nach Probennahme an einem Kalkstein aus Norroy. Fotografie im rechten Bild zusammen mit J.P. NEUMANN erstellt. . . . .	62
4.10	Manuelle Entfaltung mit Hilfe des interaktiven Peakfits von GENIE 2000. . . . .	69
4.11	Flussgradient in der Rohrpost. . . . .	77
4.12	Der mit FLUKA simulierte Fluss in der Position „RP2“. . . . .	80
4.13	Ermittlung der Summationskorrektur für die Effizienzkalibrierung nach DEBERTIN. . . . .	87
4.14	Korrekturen einer betriebsbedingten Bestrahlungspause von verschiedener Dauer. . . . .	88
4.15	Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert (Teil 1/4). . . . .	92
4.16	Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert (Teil 2/4). . . . .	92
4.17	Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert (Teil 3/4). . . . .	93
4.18	Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert (Teil 4/4). . . . .	93
4.19	Die Konzentrationen von Lanthan und Scandium sind in den untersuchten Kalksteinproben korreliert. . . . .	94
4.20	Der Wasserstoffgehalt in den zusätzlich mittels PGAA gemessenen Proben. . . . .	95
4.21	Einige zusätzliche Elementkonzentrationen aus der PGAA-Messung. . . . . .	95
4.22	Quantil-Quantil-Plots der Cerdaten (oben) sowie der logarithmierten Cerdaten (unten) von „Norroy-Nord“. . . . .	99
4.23	Schema der Behandlung von Datenreihen, die Fehlstellen (Missing Values) enthalten. . . . .	102

4.24	Die auf die chondritische Zusammensetzung normierten Elementkonzentrationen der Lanthanide für die verschiedenen Lagerstätten . . . . .	105
4.25	REE-Muster der Proben aus Tongeren. . . . .	106
4.26	Proben des Altarsteins aus Tongeren. Die einzelnen Fotografien wurden gemeinsam mit J.P. NEUMANN erstellt. . . . .	109
4.27	REE-Muster der Proben aus dem Fundort bei Dieulouard . . . .	110
4.28	Aus den REE-Mustern abgeleitete Provenienzen für die Gesamtheit der Tongeren-Proben sowie der „Villa Larry“. . . . .	111
4.29	Aus den REE-Mustern abgeleitete Provenienzen für die Gesamtheit Moselbrücke „Le Spitz“. . . . .	112
4.30	Cer-Anomalie Ce/Ce* für alle Kalksteinproben. . . . .	115
4.31	Auftragung der ersten beiden Hauptkomponenten für die untersuchten Lagerstätten. . . . .	124
4.32	Hauptkomponentenanalyse der Lagerstätten „Norroy-Nord“, „Maidières“ und jenen bei Verdun. . . . .	126
4.33	Hauptkomponentenanalyse der Lagerstätten „Norroy-Nord“, „Norroy-Süd“, „Maidières“ und jenen bei Verdun. . . . .	126
4.34	Hauptkomponentenanalyse der Proben aus Tongeren sowie der Abbauschicht der Steinbrüche bei Norroy („ges“ = „Nord“ und „Süd“), der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. . . . .	128
4.35	Hauptkomponentenanalyse der Proben der Moselbrücke „Le Spitz“ sowie der verschiedenen Gesteinsschichten aus „Norroy“, der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. . . . .	128
4.36	Hauptkomponentenanalyse der Proben der „Villa Larry“ sowie der verschiedenen Gesteinsschichten aus „Norroy“, der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. . . . .	129
4.37	Vergleich der Konzentrationswerte von Natrium in den Kalksteinproben. . . . .	140
4.38	Naji Plots der Standardreferenzmaterialien NCS 70301 (oben) und NIST 2711 (unten). . . . .	144
4.39	Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit von Strontium zu Kontrollzwecken. . . . .	147



4.40	Naji-Plot des Messvergleichs der INAA am TRIGA Mainz mit der PGAA am FRM II. . . . .	150
5.1	Multikristallines Silizium, angeätzt. . . . .	160
5.2	Entwicklung der weltweit höchsten erreichten Wirkungsgrade verschiedener Typen von Solarzellen. . . . .	166
5.3	Die PGAA-Anlage am FRM II. . . . .	173
5.4	Am ISE mit der Bandsäge herauspräparierte Proben, hier aus Block 68 Westrand. . . . .	175
5.5	Bestückung der Segmente der Probenleiter. . . . .	177
5.6	Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit zur Neutronenenergie für die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionen bei der PGAA von Solarsilizium. . . . .	179
5.7	Wasserstoffgehalte ohne Untergrundkorrektur in zwei verschiedenen Granulaten und Untergrund aus Referenzmaterial. . . . .	187
5.8	Fit des dopplerverbreiterten Borpeaks mit aufsitzendem Siliziumpeak. . . . .	193
5.9	Der vertikale Verlauf der Borkonzentration innerhalb des Blocks Nr. 68 folgt der Scheil-Gleichung. . . . .	196
5.10	Horizontaler Verlauf der Borkonzentration in Block 67. . . . .	197
5.11	Zebrastreifen-Ingots mit alternierender B-P-Zudotierung. . . . .	198
5.12	Verschiedene Tiegeltests. . . . .	199
5.13	Schematischer Aufbau des koinzidenten Bornachweises über die Neutroneneinfangreaktion. . . . .	202
5.14	Energiekorrelationspektrum der Bormessung am 1 $\mu\text{m}$ -Si-Wafer. Grafische Darstellung von J. LICHTINGER. . . . .	204

# Tabellenverzeichnis

4.1	Messplan der Kurzzeitbestrahlung. . . . .	64
4.2	Messplan der Langzeitbestrahlung. . . . .	65
4.3	INAA-Nachweisgrenzen ausgewählter Elemente. . . . .	75
4.4	Korrekturfaktoren für $(n, p)$ - und $(n, \alpha)$ -Beiträge am TRIGA. . .	81
4.5	Eigene Spaltkorrekturen zu den in dieser Arbeit relevanten Elementen sowie von Mo und Zr. . . . .	83
4.6	Resultate des Shapiro-Wilk-Tests für die Elementkonzentrationen in den Proben der Lagerstätte „Norroy-Nord“. . . . .	101
4.7	Ergebnisse der SVM-Analyse. Es wurde paarweise „Norroy“ (die gesamte Abbauschicht aus Nord und Süd) mit „Maidières“ bzw. „Verdun“ (Châtillon, Haudiomont und La Falouse zusammengenommen) verglichen. . . . .	137
4.8	Doppelbestimmungen verschiedener Elemente aus zwei verschiedenen Bestrahlungs-/Messdurchgängen. . . . .	141
5.1	Stöchiometrische Faktoren der analysierten Verbindungen. . . .	180
5.2	Siebfraktionen von „GrA“ und ihre Werte. . . . .	189
5.3	Borwerte der Feedstockmaterialien. . . . .	194
A.1	Verwendete HPGe-Detektoren. . . . .	213
A.2	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Ia. . .	216
A.3	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Ib. . .	217
A.4	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Ic. . .	218
A.5	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Id. . .	219
A.6	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIa. . .	220
A.7	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIb. . .	221
A.8	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIc. . .	222

A.9	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIId.	223
A.10	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIA.	224
A.11	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIB.	225
A.12	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIC.	226
A.13	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIID.	227
A.14	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVa.	228
A.15	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVb.	229
A.16	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVc.	230
A.17	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVd.	231
A.18	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Va.	232
A.19	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Vb.	233
A.20	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Vc.	234
A.21	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Vd.	235
A.22	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIa.	236
A.23	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIb.	237
A.24	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIc.	238
A.25	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VId.	239
A.26	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIa.	240
A.27	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIb.	241
A.28	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIc.	242
A.29	Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIID.	243
A.30	Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-1.	244
A.31	Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-2.	245
A.32	Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-3.	246
A.33	Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-4.	247
A.34	Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittel- ten Konzentrationswerte $c_{obs}$ mit den Referenzwerten $c_{ref}$ (Stan- dard: <b>NCS 70301</b> ).	249

A.35 Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittelten Konzentrationswerte $c_{obs}$ mit den Referenzwerten $c_{ref}$ (Standard: <b>NIST 2711</b> ). . . . .	250
A.36 Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittelten Konzentrationswerte $c_{INAA}$ mit den Konzentrationswerten mittels PGAA $c_{PGAA}$ (ausgewählte Proben). . . . .	251
A.37 Die Wasserstoffkonzentrationen in den verschiedenen Feedstockmaterialien. . . . .	253
A.38 Die Borkonzentrationen in den einzelnen Blöcken. . . . .	254
A.39 Die Borkonzentrationen im Zebrastrreifeningot. . . . .	255
A.40 Die Borkonzentrationen in den verschiedenen Feedstockmaterialien. . . . .	255
A.41 Borkonzentration in Quarzglastiegeln bei verschiedenen Beschichtungsmethoden und zweier Tiegeltests. . . . .	256
A.42 Borkonzentrationen in Quarzgut- und Siliciumnitridtiegeln an Ober- und Unterseite, sowie in Siliciumnitridpulver zur Beschichtung. . . . .	256
A.43 Borkonzentration eines weiteren Beschichtungsansatzes und zwei Messungen an einem Siliciumnitridtiegel. . . . .	257

# Kapitel 1

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Elementbestimmungen in zwei verschiedenen Materialien mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Multikristallines Silicium wurde analysiert, um technische Ansätze zur Energie- und Kostenreduktion in der Solarzellenproduktion bewerten zu können. Antiker römischer Kalkstein wurde zur Bestimmung seiner Herkunft untersucht. Die beiden Projekte sind als einzelne in sich geschlossene Teile innerhalb dieser Arbeit zu verstehen. Nichtsdestotrotz lassen sich bei näherer Betrachtung zwanglos einige Gemeinsamkeiten entdecken.

Für die Kalksteinanalytik wurde die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA), und zur Messung von Solarsilicium die Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA) verwendet. Sie basieren beide auf dem Prinzip der Aktivierung stabiler Atomkerne: Ungeladene Neutronen dringen leicht in Kerne verschiedener chemischer Elemente ein und regen diese dann zur Abgabe auswertbarer charakteristischer Gammastrahlung an. Die untersuchten Materialien haben in beiden Fällen die für die Analyse vorteilhafte Eigenschaft, dass sich ihre Hauptbestandteile jeweils wesentlich schlechter aktivieren, als viele relevante Spurenelemente. So werden besonders niedrige Nachweisgrenzen erreicht. Interessanterweise spielt die Reinheit der Materialien in beiden Kontexten eine tragende Rolle: Vor Jahrhunderten begehrten die Römer die fremdstoffarmen und somit rein weißen Kalksteine zur Konstruktion repräsentativer Bauwerke. Von noch eminenterer Bedeutung ist die Materialreinheit im Fall des Siliciums als Ausgangsmaterial für die heutige Solarzellenproduktion.

## 1.1 Überblick über diese Arbeit

Die folgenden beiden kurzen Kapitel bilden die „thematische Klammer“ dieser Arbeit, da ihr Inhalt sowohl für das Solar- als auch das Kalksteinprojekt von Relevanz ist. In **Kapitel 2** werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Neutronenaktivierungsanalyse behandelt. Zusätzlich findet sich dort ein kompakter Überblick über die mittlerweile 80jährige Entwicklungs- und Anwendungsgeschichte der Methode, wobei auch auf neuere Arbeiten eingegangen wird. Gegen Ende werden einige Vorteile der NAA aufgezeigt. Den Forschungsreaktoren, welche die wichtigsten Quellen zur Neutronenaktivierung darstellen, wurde mit **Kapitel 3** ein eigener Abschnitt gewidmet. An dieser Stelle werden auch die für diese Arbeit relevanten Anlagen vorgestellt.

Mit der Thematik der Herkunftsanalysen an römischen Kalksteinobjekten in **Kapitel 4** wird der erste Hauptteil der Arbeit abgedeckt. Dafür werden zunächst einige archäologische Begrifflichkeiten und Zusammenhänge umrissen, anschließend der Stand der Forschung an Kalksteinobjekten dargelegt und die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Herkunftsbestimmung genannt. Es folgt eine Beschreibung des Projekts und der untersuchten Funde. Im nächsten Abschnitt werden die experimentellen Arbeiten zur Ermittlung der Elementkonzentrationen ausführlicher behandelt. Die anschließende Ergebnisdarstellung und Diskussion der Daten beinhaltet vor allem eine schrittweise aufeinander aufbauende Herkunftsanalyse mit Hilfe von Konzentrationsverteilungen, geochemischen Anomalien sowie multivariater Statistik. Gegen Ende des Kapitels werden die getroffenen Maßnahmen zur Qualitätssicherung vorgestellt, die zum Teil auch für das folgende Kapitel von Relevanz sind.

Den zweiten großen Teil der Arbeit nimmt das **Kapitel 5** über die Analyse von Materialien zur Herstellung multikristalliner Solarzellen ein. Hier wird zunächst die Notwendigkeit zur Abkehr von fossilen Energieträgern herausgestellt und auf die erneuerbaren Energien eingegangen. Anschließend wird auf die Photovoltaik und im Speziellen auf die Solarzelle eingegangen. Den Hauptteil nimmt die Beschreibung der einzelnen Messungen und die zugehörige Ergebnisdarstellung ein.

Diese Arbeit wurde mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X gesetzt. Als Editor wurde die Software *TeXnic Center* Version 2.02 verwendet. Es wurde eine Dokumentvorlage der *Deutschen Nationalbibliothek* genutzt, die unter folgender Internet-Adresse abrufbar ist: [www.dnb.de/DE/Wir/Projekte/Abgeschlossen/dissonlineTutor.html](http://www.dnb.de/DE/Wir/Projekte/Abgeschlossen/dissonlineTutor.html)

Die in dieser Arbeit verwendeten Zitate sind nach der Reihenfolge ihres Erscheinens im Text fortlaufend durchnummeriert. Es wurde bis auf wenige Ausnahmen auf wörtliche Zitate verzichtet. Um die sinngemäßen Zitate übersichtlich zu halten, wurde nach folgendem System verfahren: Alleinstehende Fakten und Zahlen wurden direkt im Anschluss mit einem Zitat versehen. Ein in einem einzelnen Satz beschriebener Zusammenhang wurde mit einem Zitat vor dem Satzschlusszeichen gekennzeichnet. Mehrere Zitate aus derselben Quelle oder eine Argumentation über mehrere Sätze bzw. einen Abschnitt wurden mit einem Zitat nach dem Satzschlusszeichen belegt. Bei längeren Herleitungen wird die zu Hilfe genommene Literatur eingangs genannt. Die Urheber von Grafiken oder Teilgrafiken sind direkt unter den Abbildungen zu finden. Fehlt dieser Hinweis, handelt es sich um ein eigenes Werk des Autors dieser Arbeit.

Die Verzeichnisse der Abbildungen und Tabellen sind dem Haupttext vorangestellt. Einzige Ausnahme ist das nachgestellte Literaturverzeichnis. Die vollständigen Datensätze sowie ergänzende Informationen zu den verwendeten Geräten und der eingesetzten Software befinden sich im Anhang.





## Kapitel 2

# Neutronenaktivierungsanalyse – Eine etablierte Methodik zur Elementbestimmung

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist eine quasi-zerstörungsfreie Multielementanalyse, die in zahlreichen Anwendungsbereichen gute Nachweisgrenzen für viele Elemente liefert. Das Grundprinzip besteht aus der Erzeugung radioaktiver Nuklide durch Neutronenbeschuss und anschließender Messung der Strahlung aus dem Zerfall dieser Aktivierungsprodukte. Die Anfänge der NAA reichen weit bis in die erste Hälfte des vorigen Jahrhunderts zurück. In der Folgezeit wurden viele verschiedene Anwendungsbereiche erschlossen. Die Messmethode wurde seitdem stetig weiterentwickelt und trotz ihrer langen Geschichte gibt es auch heute noch Neuerungen, die regelmäßig in Publikationen und auf Konferenzen wie der *Modern Trends in Activation Analysis* (MTAA) vorgestellt werden. Die vorliegende Arbeit nutzt die *instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse* (INAA) und die *Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse* (PGAA, bisweilen auch: PGNAA) als etablierte und zuverlässige Methoden für Elementanalysen in zwei unterschiedlichen Bereichen – zum einen für die Provenienzanalyse römischer Kalksteinobjekte am *TRIGA Mainz* und zum anderen zur Untersuchung von Dotierungen und Verunreinigungen in multikristallinem Silicium für Solarzellen an der *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz* in Garching. In der PGAA-Anlage wurde dort außerdem erstmals eine neue Methodik zur Boranalyse in extrem dünnen Wafern getestet.

## 2.1 Elementanalyse mit Neutronenaktivierung

### 2.1.1 Eigenschaften des Neutrons

Die Entdeckung des Neutrons durch James CHADWICK im Jahr 1932 war einer der großen Meilensteine<sup>1</sup> in der Erforschung des Aufbaus der Materie und eine der Grundlagen für eine umfangreiche technische Nutzung: Gemeinsam mit der Entdeckung und der theoretischen Deutung der Kernspaltung durch Otto HAHN, Fritz STRASSMANN, Lise MEITNER und Otto FRISCH in den Jahren 1938/39 wies sie den Weg zur Entwicklung von ersten Kernreaktoren<sup>2</sup> und machte auch die Neutronenaktivierungsanalyse überhaupt erst möglich.

Das Neutron kann als Isospinzustand  $I_Z = -1/2$  des Teilchens „Nukleon“ aufgefasst werden. Der zweite Zustand des Dupletts  $I = 1/2$  mit  $I_Z = +1/2$  ist das Proton. Die starke Wechselwirkung behandelt Neutron und Proton also gleich. Im Gegensatz zum Proton mit positiver Elementarladung ist das Neutron elektrisch neutral<sup>3</sup> und unterliegt beim Eindringen in einen Atomkern nicht der Coulombabstoßung. Durch sein magnetisches Moment reagiert es jedoch neben Gravitation, starker und schwacher Wechselwirkung auch auf die elektromagnetische Wechselwirkung.

Neutronen bestehen aus drei Quarks (immer  $udd$ ) und gehören somit zu den Baryonen. Die Tatsache, dass sie Fermionen sind, ist von zentraler Bedeutung für den Kernaufbau nach dem Schalenmodell. Die Masse des Neutrons beträgt knapp 940 MeV und liegt geringfügig über der des Protons. Daher kann das Neutron unter Aussendung eines Elektrons und eines Elektronantineutrinos in ein Proton zerfallen. Freie Neutronen sind generell instabil und weisen eine Halbwertszeit von etwa zehn Minuten auf. Die genaue Kenntnis der Lebensdauer ist für das Verständnis der primordialen Nukleosynthese [3] von großer Bedeutung.

---

<sup>1</sup> Bereits drei Jahre später wurde er dafür mit dem Nobelpreis geehrt [1].

<sup>2</sup> Und bedauerlicherweise auch zur Entwicklung von Kernwaffen.

<sup>3</sup> Die Ladung des Neutrons muss nach bisherigem Kenntnisstand nicht zwingend exakt den Wert Null besitzen. Es wird nach extrem geringfügigen Abweichungen gesucht, siehe z. B. [2].

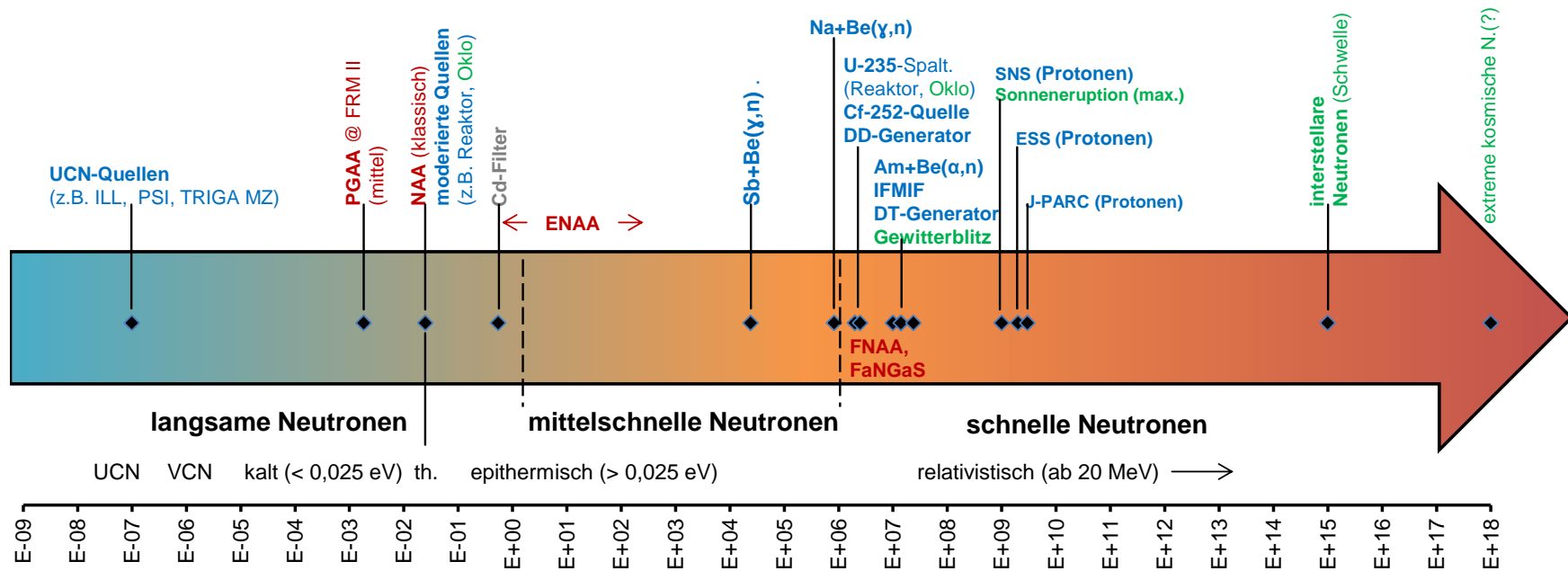


Abbildung 2.1: Energien von Neutronenquellen in eV (künstl.: blau, natürl.: grün) und Aktivierungsanwendungen (rot), tw. auf Größensordnung gerundet. Energiebereiche der Neutronen in der Literatur uneinheitlich [4], [5]. Anmerkungen und Literaturquellen: UCN (*ultra cold neutrons*) [6]; VCN (*very cold neutrons*); PGAA am FRM II mit kalten Neutronen [7], PGAA funktioniert auch mit anderen Energien (jedoch  $1/v$ -Abhängigkeit von  $\sigma$ ).; Die Naturreaktoren von Oklo funktionieren aufgrund des veränderten U-235/U-238-Verhältnis nicht mehr [8].; Cd filtert thermische Neutronen (*Abk.*: th.) heraus.; ENAA = epithermal NAA.; FNAA = NAA mit schnellen Neutronen [9], für FaNGaS siehe [10] und [11].; Energien zu Photoneutronen-Quellen mit Be aus [12].; Angaben zur Spontanspaltquelle Cf-252 in [13], zur Am-Be-Quelle in [14] und zu den Fusions-Neutronengeneratoren in [15].; IFMIF = *International Fusion Materials Irradiation Facility*, basiert auf Beschleuniger [16].; Gewitter erzeugt Neutronen bis 24 MeV [17], Sonneneruptionen bis 1 GeV [18].; Für die Spallationsquellen SNS, ESS (geplant) und J-PARC ist die Protonenenergie angegeben [19] [20] [21].; Kosmische Neutronen benötigen mind.  $10^{14} - 10^{15}$  eV, um nach relativistischer Rechnung interstellare Distanzen zu überwinden ohne zu zerfallen [22]. Energien bis  $10^{18}$  eV vermutet [23].

Neutronen lassen sich nach ihrer kinetischen Energie einteilen. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Gruppen und ausgewählte Quellen und Anwendungen eingetragen. Aktivierungsanalysen nutzen einen großen Bereich dieses Energiespektrums. Durch die Moderation der Neutronen im Reaktor setzt sich das Reaktorneutronenspektrum aus drei Energiebereichen zusammen. Die niederenergetischste Komponente bilden die *thermischen Neutronen*, die idealerweise durch vollständige Moderation entstehen. Die Neutronendichte in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit  $n(v)$  gehorcht einer *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*. Für die Energie ist der wahrscheinlichste Wert<sup>4</sup>  $E = 1/2 \cdot k_B T$ . Daran schließt sich der *epithermische Bereich* mit  $1/E^{1+\alpha}$  an, wobei  $\alpha$  die Abweichung vom  $1/E$ -Verhalten angibt, welche spezifisch für jeden Reaktor ist. Seine Kenntnis ist z. B. für die sogenannte  $k_0$ -NAA wichtig, die ohne Elementstandards auskommt. Schließlich wird der dritte Bereich aus der Energieverteilung der *Spaltneutronen* gebildet, die nach [26] durch

$$s(E) = 0,484e^{-E} \sinh(\sqrt{2E}) \quad (2.1)$$

angenähert werden kann, wobei  $s(E)$  die Anzahl der Spaltneutronen pro Energieeinheitsintervall ist und die Energie der Spaltneutronen in MeV angegeben ist. Die Energieverteilung besitzt einen ausgeprägten Tail zu hohen Energien hin, im Mittel liegt die Energie jedoch bei 2 MeV.

## 2.1.2 Prinzip der Neutronenaktivierung

Unter der Aktivierung eines Nuklids  ${}^A_Z X$  versteht man eine Kernreaktion mit einem Projektil a, bei dem der in der Regel zuvor stabile Kern in einen instabilen Zustand  ${}^{A'}_{Z'} Y$  übergeht und ein oder mehrere Ejektile b aussendet. Ganz allgemein lässt sich schreiben:



<sup>4</sup> Der Wert  $E = k_B T$  der bei  $T = 17^\circ\text{C}$  (etwa Raumtemperatur)  $0,025\text{ eV}$  beträgt ist nicht die mittlere Energie, wie gelegentlich fälschlicherweise konstatiert wird, sondern die kinetische Energie eines einzelnen Neutrons bzw. der wahrscheinlichste Wert des thermischen Neutronenflusses. Die mittlere Energie der Neutronendichte liegt stattdessen bei  $E = 3/2 \cdot k_B T$  (siehe auch [24] und [25]).

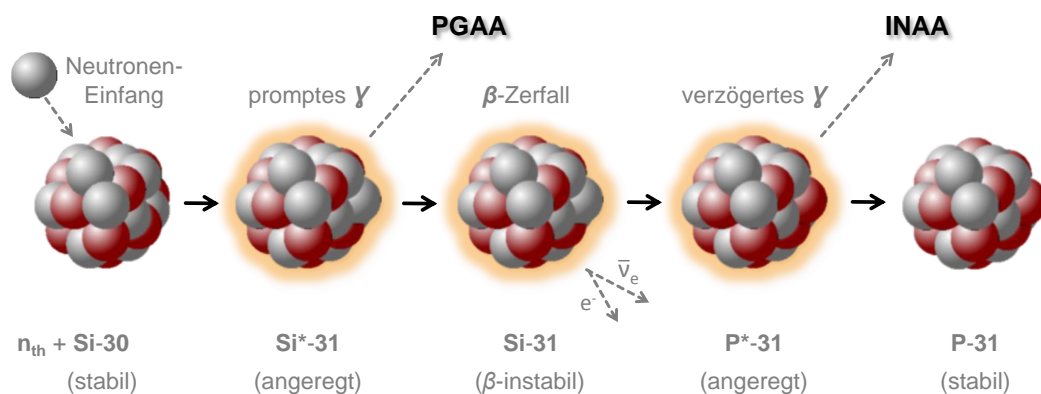


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Schema der Neutronenaktivierung am Beispiel der  $(n, \gamma)$ -Einfangreaktion von Si-30.

Dabei muss sich Massenzahl  $A$  und Kernladungszahl  $Z$  nicht zwangsläufig ändern. Es kann ebenso ein angeregter Zustand desselben Nuklids entstehen, zum Beispiel bei inelastischen Streuprozessen.

Direkt nach dem Prozess oder in der Folge eines späteren radioaktiven Zerfalls kann Energie durch charakteristische Strahlung abgegeben werden, die zur Elementanalyse genutzt werden kann. Ersteres wird auch als *prompte*, letzteres als *verzögerte* Emission bezeichnet. Für diese beiden Fälle besteht ein wesentlicher Unterschied in der Messmethodik. Die Messung prompter Strahlung muss zeitgleich mit der Bestrahlung erfolgen, während bei verzögerter Emission Bestrahlung und Messung räumlich und zeitlich getrennt werden können. Die Art der emittierten Strahlung und der Typ des Zerfalls werden durch die Erhaltungssätze, die für die beteiligten Wechselwirkungen gelten, bestimmt.

Unter den Projektilen, die für eine Elementanalyse genutzt werden, sind Photonen, Protonen und mit großem Abstand thermische Neutronen am häufigsten vertreten. Abbildung 2.2 zeigt den Neutroneneinfang am Beispiel des Si-30. Die Tatsache, dass die Neutronenaktivierungsanalyse bei weitem die größte Verbreitung gefunden hat, liegt primär in der elektrischen Neutralität des Neutrons begründet. Es muss daher nicht wie das Proton erst die Coulombbarriere überwinden, um in den Kern zu gelangen. Außerdem dringen Neutronen in der Regel tiefer in Materie ein als geladene Teilchen.

Im Gegensatz zur Photonenaktivierung gibt es für Neutronen in der Regel keine Energieschwelle, um den Kern anzuregen. Hinzu kommt, dass für die häufig genutzte  $(n, \gamma)$ -Reaktion mit thermischen oder kalten Neutronen für viele relevante Nuklide hohe Einfangquerschnitte existieren, die eine hohe Sensitivität bei der Analyse ermöglichen.

Die Grundgleichung der Neutronenaktivierung ist von vergleichsweise einfacher Struktur. Für die Aktivität eines Aktivierungsprodukts  $\mathcal{X}'$  des Nuklids  $\mathcal{X}$  von Element X gilt:

$$A_{\mathcal{X}'}(t_{irr}) = \Phi_n \sigma_{\mathcal{X}} N_{\mathcal{X}} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}). \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\Phi_n$  der Neutronenfluss,  $\sigma_{\mathcal{X}}$  der Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt von  $\mathcal{X}$ ,  $N_{\mathcal{X}} = \frac{m_X}{M_X} h_{\mathcal{X}} N_A$  die Anzahl der Targetkerne, die sich ihrerseits aus der Masse  $m_X$  und der molaren Masse  $M_X$  des Elements X, der relativen Isotopenhäufigkeit  $h_{\mathcal{X}}$  von  $\mathcal{X}$  sowie der Avogadrokonstante  $N_A$  zusammensetzt. Weiterhin ist  $\lambda$  die Zerfallskonstante des Aktivierungsprodukts  $\mathcal{X}'$  und  $t_{irr}$  die Bestrahlungsdauer.

Die Gleichung lässt sich leicht per Integration aus der Nettoproduktionsrate  $\frac{dN_{\mathcal{X}'}}{dt_{irr}} = \Phi_n \sigma_{\mathcal{X}} N_{\mathcal{X}} - \lambda N_{\mathcal{X}'}$  herleiten. Sie allein genügt den Anforderungen an die Messgenauigkeit in der Regel aber nicht. Mit ihr lässt sich, für  $\sigma_{\mathcal{X}}$  den thermischen Wirkungsquerschnitt verwendend, oft nur die Größenordnung des Ergebnisses abschätzen, denn erstens ist das Neutronenspektrum im Allgemeinen nicht rein thermisch und zweitens zerfallen die Aktivierungsprodukte auch während der Messung. Es gibt darüber hinaus eine ganze Reihe weiterer Korrekturen, auf die in den jeweiligen experimentellen Beschreibungen näher eingegangen wird.

In den meisten Fällen interessiert auch nicht die Aktivität, sondern die Konzentration<sup>5</sup>. Die folgende Darstellung bis Ende dieses Abschnitts orientiert sich an

<sup>5</sup> Eigentlich ist der Begriff „Massenverhältnis“ (engl. *mass fraction*) präziser, da „Konzentration“ mehrdeutig ist (Massen-, Volumen-, Teilchenverhältnis usw.). Da das Wort im Deutschen etwas sperrig ist, wird in dieser Arbeit trotzdem „Konzentration“ verwendet. Es sei darauf hingewiesen, dass damit im Folgenden stets das Massenverhältnis gemeint ist, sofern es nicht explizit anders vermerkt ist.

[27]. Die Konzentration  $c_{X,p}$  eines Elements X in einer Probe mit der Gesamtmasse  $m_p$  ergibt sich aus dem Vergleich mit einem Standard (Komperator):

$$c_{X,p} = c_{X,s} \cdot \frac{\frac{N_p e^{\lambda t_{d,p}}}{(1-e^{-\lambda t_{irr,p}})(1-e^{-\lambda t_{live,p}})t_{d,p}}}{\frac{N_s e^{\lambda t_{d,s}}}{(1-e^{-\lambda t_{irr,s}})(1-e^{-\lambda t_{live,s}})t_{d,s}}} \cdot \frac{m_s h_s \Phi_{th,s} \sigma_{eff,s} \epsilon_{\gamma,s}}{m_p h_p \Phi_{th,p} \sigma_{eff,p} \epsilon_{\gamma,p}} - c_{X,0} \quad (2.4)$$

mit dem effektiven Einfangquerschnitt

$$\sigma_{eff} = \sigma_{th} \left( 1 + \frac{Q_0(\alpha)}{f} \right). \quad (2.5)$$

Dabei ist  $Q_0(\alpha) = I_0(\alpha)/\sigma_{th}$ , wobei der bereits erwähnte Faktor  $\alpha$  die Form des Spektrums im epithermischen Bereich charakterisiert,  $I_0$  das Resonanzintegral (Einfangquerschnitt ab dem epithermischen Bereich) und  $f = \Phi_{th}/\Phi_{epi}$  das Verhältnis zwischen thermischem und epithermischem Fluss bzw. den auf integrierten Fluenzen. Die weiteren Formelzeichen sind analog zu Gleichung 2.3. Zusätzlich bezeichnen  $N_p$  und  $N_s$  hier die Nettopeakflächen (Zählereignisse ohne Untergrund) eines Detektorsystems mit der Gammalinien-Nachweiswahrscheinlichkeit (Effizienz)  $\epsilon$ . Die Abklingzeit wird mit  $t_d$  und die Messdauer mit  $t_{live}$  bezeichnet. Die Indizes  $p$  und  $s$  bedeuten Probe bzw. Standard.

Es gibt im Allgemeinen drei Möglichkeiten, die Konzentration zu ermitteln. Eine einfache, sehr präzise und metrologisch gut rückführbare<sup>6</sup> Methode ist das Mitbestrahlen von Elementstandards für jede Probe. Standards und Probe werden unter den exakt gleichen Bedingungen bestrahlt und auch gemessen. In Gleichung 2.4 kürzen sich dann die meisten Faktoren heraus und die Unsicherheit sinkt. Leider ist diese sogenannte *direkte Komperatormethode* nicht immer praktikabel, insbesondere dann nicht wenn viele Elemente in direkter Nähe zur Probe mitbestrahlt werden müssen. Dies wird mit der *Single-Komperatormethode* umgangen, in der nur ein *Flussmonitor* (i. d. R. ein Einzelelement) mitbestrahlt wird, um Änderungen zwischen verschiedenen Be-

<sup>6</sup> Gemeint ist die Rückführbarkeit (engl. *traceability*) auf eine ursprüngliche Referenz und damit auf das SI über eine dokumentierte, lückenlose Kette von Kalibrierungen mit zugehörigen Messunsicherheiten (siehe dazu VIM [28] und zu den Unsicherheiten GUM [29]).

strahlungen zu erfassen. Es kürzen sich nicht mehr alle Parameter heraus, sodass auch die Unsicherheiten steigen. Im Vorfeld müssen alle Elementstandards gemessen werden. Eine Rückführbarkeit ist unter Umständen möglich. Die Analysen zu den Kalksteinproben in dieser Arbeit gehören prinzipiell zu diesem Typ.

Die  $k_0$ -Methode entkoppelt schließlich geräteabhängige Parameter und nukleare Daten. Somit müssen keine Standards im Vorfeld gemessen werden. Es wird aber eine Charakterisierung des Neutronenspektrums ( $\alpha$ - und  $f$ -Werte) und, wie auch bei der vorherigen Methode, die Detektoreffizienz benötigt. Zu  $k_0$ -Werten gibt es ausführliche Tabellen. Eine metrologische Rückführbarkeit ist meist nicht möglich. Zusätzlich zu den genannten Methoden können die Werte auch direkt über die Aktivierungsgleichung bestimmt werden, was wegen oft ungenauer Literaturwerte, insbesondere von  $\sigma_{th}$  nicht zu empfehlen ist. [27]

### 2.1.3 Instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA)

Für die INAA ist die Probenaufbereitung auf ein Minimum reduziert, denn im Gegensatz zur mit radiochemischen Trennverfahren arbeitenden Methode (RNAA) werden die Proben rein mechanisch gewonnen. Die Bestrahlung findet in der Regel in einem Reaktorkern unter hohen Neutronenflüssen statt. Anschließend wird die Probe aus der Bestrahlungsposition entnommen und die Gammastrahlung der Aktivierungsprodukte gemessen. Um ein qualitativ wie quantitativ auswertbares Energie-Intensitäts-Spektrum zu erhalten, werden heutzutage normalerweise hochreine Germaniumdetektoren (HPGe) eingesetzt, u. a. weil sie eine hohe Energieauflösung liefern.

Durch geeignete Wahl von Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  und Abklingzeit (Wartezeit nach Bestrahlungsende)  $t_d$  lassen sich im Allgemeinen viele Elemente mit guten Nachweisgrenzen erfassen, denn aufgrund der verschiedenen Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  der Aktivierungsprodukte, können durch Aufnahme mehrerer Spektren mit unterschiedlichen Parametern  $t_{irr}$  und  $t_d$  gegenseitige Interferenzen reduziert und die Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse für die jeweiligen Elemente



optimiert werden. Aus der Aktivierungsgleichung 2.3 kann abgelesen werden, dass für lange Bestrahlungsdauern mit  $t_{irr} \gg t_{1/2}$  die Aktivität gegen eine nuklidspezifische Sättigungsaktivität strebt, siehe Abbildung 2.3. D. h., dass für die Analyse kurzlebiger Aktivierungsprodukte entsprechend niedrige Werte für  $t_{irr}$  und  $t_d$  eingestellt werden sollten. Da neben der Tatsache, dass durch längere Bestrahlungsdauer bei kurzlebigen Nukliden kein wesentlicher Aktivitätsgewinn mehr erreicht wird, würde die Aktivität langlebiger Nuklide weiter anwachsen und die Messung stören. Langlebige Nuklide können dagegen am besten nach einer Langzeitbestrahlung und in Messungen nach langen Abklingzeiten erfasst werden, wenn die kurzlebigen Nuklide bereits weitgehend zerfallen sind.

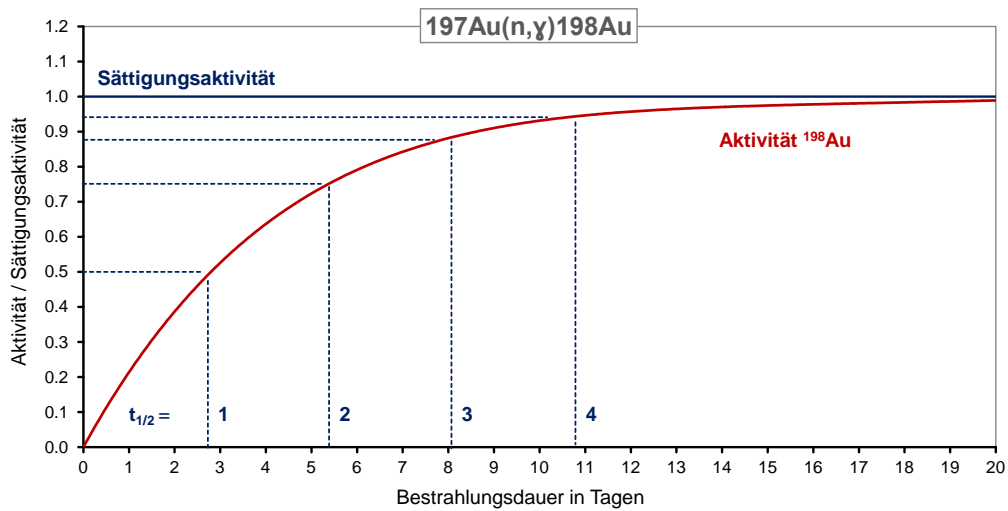


Abbildung 2.3: Aktivitätsverlauf am Beispiel der Bestrahlung von Gold. Die ebenfalls eingezeichnete Halbwertszeit-Skala ist unabhängig und gilt für jedes Nuklid. Nach zwei Halbwertszeiten ist bereits 75% der Sättigungsaktivität erreicht.

#### 2.1.4 Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA)

Bei der PGAA können Aktivierung und Messung nicht separiert werden, da die prompte Gammaemission quasi instantan nach dem Neutroneneinfang geschieht. So besitzt beispielsweise der angeregte  $1/2^+$ -Zustand von Si-31 bei 752 keV eine Halbwertszeit von  $530 \pm 120$  ps [30] und der angeregte  $1/2^-$ -Zustand von Li-7 bei 478 keV, der nach Desintegration des B-11 bei der Boranalyse entsteht,  $73 \pm 2$  fs [31]. In Gleichung 2.4 verschwinden die Zeitterme für  $T_{1/2} \rightarrow 0$  und  $t_d = 0$ .

Wird ein Reaktor als Neutronenquelle genutzt, muss der Strahl in einem *Neutronenleiter* aus dem Kern herausgeführt werden. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Neutronen als *Materiewelle* mit der *De-Broglie-Wellenlänge*  $\lambda_{dB}$  unter flachen Winkeln totalreflektiert werden. Prinzipiell können verschiedene Neutronenenergien zur Aktivierung einer Probe eingesetzt werden, aber kalte Neutronen eignen sich in der Regel aufgrund der großen Einfangquerschnitte für viele Elemente besonders gut.

Der während der Bestrahlung messende Germaniumdetektor wird mit einem System zur Unterdrückung des Compton-Untergrundes ausgestattet, da dieser nicht wie bei der INAA durch eine Abklingzeit reduziert werden kann [5]. Allein dadurch, dass alle Elemente mit einer einzelnen Messung erfasst werden, finden sich in PGAA-Spektren gewöhnlich mehr Linien als in den INAA-Spektren. Die verwendeten Linien reichen zudem weiter in den hochenergetischen Bereich bis etwa 10 MeV hinein, siehe z. B. den Prompt-Gamma-Katalog in [25].

## **2.2 Die Neutronenaktivierungsanalyse im Jahr 2016 – Eine 80-jährige Geschichte**

### **2.2.1 Erste Entwicklungen**

Die Erfindung der Methode war eng mit den naturwissenschaftlichen und technischen Fortschritten im Bereich der Radioaktivität und Kernphysik vor etwa einem Jahrhundert verknüpft. Meilensteine wie die Entdeckung der Radioaktivität durch Antoine-Henri BECQUEREL, Pierre CURIE und Marie Skłodowska CURIE Ende des 19. Jahrhunderts, die Aufklärung der prinzipiellen Struktur des Atoms sowie erste experimentelle Kernreaktionen durch Ernest RUTHERFORD 1911 bzw. 1919 und nicht zuletzt die Entdeckung des Neutrons durch James CHADWICK im Jahre 1932 waren notwendige Voraussetzungen für die Entwicklung der Neutronenaktivierungsanalyse. Eine wesentliche Rolle spielten auch die Arbeiten zur „künstlichen Radioaktivität“, wie die Aktivierung stabiler Nuklide durch Partikelbeschuss damals häufig genannt wurde. Zunächst wurden Radionuklide mittels  $\alpha$ -Teilchen erzeugt [32].

Unter anderem die Arbeiten von Enrico FERMI *et al.*, die nun Neutronen zur Aktivierung benutzten, legten einen weiteren entscheidenden Grundstein [33] [34]. Im Jahr 1936 veröffentlichten György HEVESY und Hilde LEVI dann nach einigen Vorarbeiten (siehe z. B. [35]) einen Artikel, in dem sie unter anderem erstmals die Möglichkeiten einer Elementanalyse mit Hilfe „künstlicher Radioaktivität“ durch Neutronenbeschuss untersuchten. Die zur Bestrahlung benötigten Neutronen erzeugten sie mit einer Ra-Be( $\alpha$ ,n)-Quelle von einigen hundert mCi Aktivität und Paraffin zur Moderation. Zur Aktivitätsbestimmung diente ihnen ein Geiger-Müller-Zählrohr, sodass zur qualitativen Bestimmung die unterschiedlichen Halbwertszeiten der Aktivierungsprodukte herangezogen wurden. Ebenfalls wurde das unterschiedliche Absorptionsvermögen der verschiedenen Elemente betrachtet. Erste quantitative Analysen gelangen über den Vergleich der Aktivität bekannter Mischungsverhältnisse mit der zu untersuchenden Probe. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die seltenen Erden und Mischungen derselben [36]. Dies kann als Startschuss für die Methode der Neutronenaktivierungsanalyse angesehen werden.

### 2.2.2 Weiterentwicklung und intensive Nutzung

Dennoch dauerte es noch mehr als ein Jahrzehnt, bis die NAA tatsächlich auch intensiv genutzt wurde. Das hängt eng mit der Entdeckung der Kernspaltung im Jahre 1938 und der darauf folgenden Entwicklung von Kernreaktoren zusammen, die eine um viele Größenordnungen höheren Neutronenfluss lieferte, und im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

Im Jahr 1949 veröffentlichten Harrison BROWN und Edward GOLDBERG eine erste „echte“ Anwendung der NAA. Sie analysierten mit ihrer Hilfe den Gehalt von Gallium und Palladium in Eisenmeteoriten. Für den Probentransport vor und nach den Bestrahlungen im Reaktorkern konnte bereits auf ein Rohrpostsystem zurückgegriffen werden. Die Proben wurden chemisch aufbereitet [37]. In den Folgejahren kamen mehr und mehr Anwendungsgebiete hinzu, die an dieser Stelle nur in einer beispielhaften Auswahl genannt werden können.

Neben den bereits erwähnten und vielen weiteren grundlegenden Untersuchungen an Meteoriten wurden kurze Zeit später auch terrestrische Gesteine untersucht. Insbesondere die Einführung von gammaspektrometrischen Techniken machten die NAA für viele weitere Forschungsbereiche interessant, da damit überhaupt erst eine Multielementanalyse und der Verzicht auf jegliche chemische Aufbereitungen möglich wurde. Eine der ersten Arbeiten zu dieser sogenannten instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ist [38] von GUINN aus dem Jahr 1960.

Anfangs wurden Szintillations-Detektoren auf der Basis von Natriumiodid-Einkristallen verwendet. Nicht ganz zehn Jahre später kamen Germanium-Halbleiter-Detektoren hinzu. Diese erreichen eine wesentlich bessere Energieauflösung, siehe [39]. Besonders für die Messung hoher Aktivitäten war die Entwicklungen von Koinzidenzschaltungen zur Unterdrückung des Compton-Untergrundes und des Loss-Free-Counting [40] hilfreich.

Um die Nachweisgrenzen bestimmter Nuklide zu verbessern, wurden weitere Techniken angewendet, wie die epithermische NAA (ENAA), die sich zunutze macht, dass für einige Nuklide und Reaktionen ausgeprägte Resonanzen bzw. hohe Einfangwirkungsquerschnitte im epithermischen Bereich existieren. Dagegen haben viele in der klassischen thermischen NAA störende Reaktionen, wie zum Beispiel  $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$  gerade kleinere Resonanzintegrale. Cadmium oder Bor können für die ENAA die thermischen Anteile aus dem Reaktorneutronspektrum herausfiltern (*Bor-* und *Cadmiumfilter*). Einer der ersten Anwendungen für die ENAA war die Bestimmung von Nickel in Gesteinen. [41] [42]

Auch die zyklisch durchgeführte Bestrahlung und Messung (CNAA) wurde eingeführt, um insbesondere kurzlebige Aktivierungsprodukte hinreichend genau nachweisen zu können. Durch Variation der Parameter Zyklenzahl, Bestrahlungsdauer und Messzeit wird eine Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erreicht [43]. Pionierarbeiten sind auf dem Gebiet der CNAA laut [42] zum Beispiel [44], [45] und [46].

Nicht zuletzt erleichterte die rasante Entwicklung der Computertechnik sowohl die Aufnahme als auch Weiterverarbeitung von NAA-Daten. Neben den rein technischen Neuerungen wurden Alternativen zum Gebrauch von Elementstandards eingeführt, zunächst die Single-Komperator-Methode [47] und später dann die  $k_0$ -Methode [48], die es erlaubt, von der Anlage unabhängige Parameter zur Berechnung der Konzentrationen heranzuziehen. Es müssen außer den Flussmonitoren keine weiteren Elementstandards mehr mitbestrahlt werden. Allerdings wird auch die Standard-Vergleichs-Methode nach wie vor eingesetzt, da sie im Fall von wenigen Elementen schnell einsetzbar und außerdem recht zuverlässig ist. Letzteres gilt ebenfalls für die  $k_0$ -Methode, doch wird im Vorfeld eine Charakterisierung des Neutronenspektrums in den verwendeten Bestrahlungspositionen notwendig. Dagegen ist der erhöhte zeitliche Aufwand für die Messung und Auswertung zahlreicher Elementstandards abzuwägen.

### Neuere Entwicklungen

Trotz des hohen Alters der NAA hat die Methode bis heute nicht ausgedient. Die NAA bekam zwar von den 1980ern bis in die 1990er Jahre zunehmend „Konkurrenz“, die sich aus der Entwicklung einiger neuer hochsensitiver Methoden ergab und die Anzahl der Anwendungen und Entwicklungen bezüglich NAA zunächst drosselte. Hier ist vor allem die Einführung der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) [49] bzw. der Kombination derselben mit einer Laserablations-Vorrichtung (LA-ICP-MS) zu nennen. Dazu kamen vermehrte Stilllegungen von Forschungsreaktoren und personelle Engpässe [50]. Wenngleich die NAA in den einzelnen Kategorien wie den Nachweisgrenzen ihre Alleinstellung längst verloren hat, so ist es doch die einzigartige Kombination aus verschiedenen Vorteilen, die die Methode für viele Anwendungsgebiete weiterhin attraktiv macht – beispielsweise für die Materialanalyse zur archäometrischen Herkunftsbestimmung (siehe Kapitel 4) oder Solarsilicium (siehe Kapitel 5).

Des Weiteren wird die INAA schon seit langem für die Zertifizierung von Elementstandards genutzt. In jüngster Zeit gibt es Bestrebungen, sie in den offiziellen Kanon der Primärmethoden, welcher durch das *Consultative Committee on the Quantity of Material* (CCQM) des *Bureau International des Poids et*

*Mesures* eingeführt wurde, aufzunehmen [51] [27].

Mit INAA für bestimmte Probenmatrizes und mit NAA in Kombination mit radiochemischen Trennverfahren (RNAA) für viele Elemente<sup>7</sup> lassen sich noch immer konkurrenzfähige Nachweisgrenzen realisieren. Im Bereich der Materialanalyse für physikalische Grundlagenexperimente spielen beide Techniken eine Rolle. GOLDBRUNNER *et al.* erreichten 1998 bei der Messung von Verunreinigungen in Flüssigszintillatoren für Neutrinodetektoren Nachweisgrenzen von  $1 \cdot 10^{-11}$  g/g für Rubidium bis hinab zu  $2 \cdot 10^{-16}$  g/g für Uran. Die radiochemische Trennung wurde nach der Bestrahlung in speziellen Bestrahlungsbehältern mit einem Volumen von 250 ml durchgeführt.

Ein aktuelleres Projekt, in dem unter anderem die INAA genutzt wird, ist die genaue Bestimmung der Avogadrokonstante. Diese ist für die geplante Neudefinition der SI-Einheiten für die Masse und die Stoffmenge über fundamentale Naturkonstanten essentiell. Eine solche Neudefinition würde die Genauigkeit der Festlegung des Kilogramms beziehungsweise des Mols erheblich vergrößern. Ein Weg, die Avogadrokonstante zu bestimmen, ist eine möglichst perfekte monokristalline Kugel aus reinem Si-28 herzustellen und anschließend über Röntgeninterferometrie am Kristallgitter die Anzahl der Atome zu bestimmen. Mittels INAA konnten am TRIGA Mark II in Pavia (Italien) 59 Elemente bestimmt werden, davon 35 mit Nachweisgrenzen unter 1 ng/g. Weitere Bestrahlungen werden aktuell am australischen *OPAL Research Reactor* durchgeführt, um die Genauigkeit der Fremdatombestimmung noch weiter zu erhöhen. [52] [53] [54] [55] Die Untersuchung von Silicium mittels Neutronenaktivierung, genauer von multikristallinem Material für Solarzellen, ist auch in der vorliegenden Arbeit und der parallel entstandenen Arbeit [56] von B. KARCHES ein zentrales Thema, siehe dazu Kapitel 5.

Auch apparativ gibt es mittlerweile wieder vermehrt Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Neutronenaktivierungsanalyse. Neu im Energiebereich schneller Neutronen ist zum Beispiel die in [10] und [11] beschriebene Apparatur

---

<sup>7</sup> Diese werden dann jedoch in der Regel einzeln abgetrennt. RNAA ist daher natürlich kein Multielementverfahren. Die Nachweisgrenzen sind oft besser, der Aufwand ist im Allgemeinen größer als bei der INAA.

*FaNGaS*, welche in der Lage ist, durch Spaltneutronen induzierte Gammastrahlung zu erfassen. Die Gammaenergien sind wie bei INAA und PGAA elementspezifisch und können daher prinzipiell zur Elementanalyse eingesetzt werden. Als Vorteil wird unter anderem die größere Reichweite der Spaltneutronen in Materie genannt, was die Analyse vergleichsweise dicker Proben ermöglicht. Zudem werden die Elemente durch die primär auftretende Streureaktion ( $n, n'\gamma$ ) nicht umgewandelt und somit ist die Restaktivität der Proben nach Bestrahlung und Messung geringer als bei vergleichbaren Verfahren.

In [57] wurde von LICHTINGER *et al.* ein Verfahren zur orts aufgelösten Lithiumbestimmung in Hirngewebe über die Reaktion  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  vorgestellt. Der Aufbau wurde für die Messungen in die PGAA-Anlage der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz eingebaut. Die Bestimmung der Lithiumkonzentration ist für die Erforschung von Depressionen relevant. In Zusammenarbeit mit LICHTINGER wurde in dieser Arbeit erstmals die Machbarkeit einer Boranalyse in dünnen Siliziumproben mit diesem Ansatz getestet. Näheres hierzu wird in Kapitel 5 beschrieben. In der Arbeit von KARCHES [56] wird eine neue Methode zur Phosphorbestimmung via Neutronenaktivierung beschrieben.

### 2.2.3 Vorteile der Neutronenaktivierung

Natürlich sind bestimmte Vor- oder Nachteile eines jeden Analyseverfahrens stets an die Bedingungen gekoppelt, welche Substanzen in welchen Konzentrationsbereichen ermittelt werden sollen und wie die *Probenmatrix* beschaffen ist, d. h. aus welchen Elementen, chemischen Verbindungen und physikalischen Strukturen die untersuchte Probe hauptsächlich aufgebaut ist. Daher soll an dieser Stelle nur auf die allgemeingültigen Stärken der Neutronenaktivierungsanalyse eingegangen werden. In den entsprechenden Kapiteln zur INAA von Kalkstein und zur PGAA von Solarsilicium wird noch einmal darauf eingegangen, warum diese Methoden für genau diese Fragestellungen eine gute Wahl sind.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die *Matrixabhängigkeit* von auf Neutronenaktivierung basierenden Verfahren vergleichsweise gering ist: Grundsätzlich spielt es für die Analyse keine Rolle, in welcher chemischen Form die Probenmatrix und die zu analysierenden Elemente vorliegen. Dies gilt gleichfalls für den physikalischen Zustand. Es lassen sich amorphe oder kristalline Festkörper ebenso wie Flüssigkeiten oder sogar Gase untersuchen, sofern sie kein Sicherheitsrisiko für den Reaktorbetrieb darstellen. Eine aufwändige chemische oder physikalische Probenvorbehandlung fällt bei den rein instrumentellen Aktivierungsverfahren also weitgehend weg, und somit auch die Gefahr einer Kontamination des Probenmaterials von Außen. Viele Proben bestehen im Übrigen im Wesentlichen aus H, C, N, O, Si und Ca, d. h. aus Elementen, die sich schlecht aktivieren lassen und somit kaum störenden Untergrund verursachen.

Die INAA ist wie die PGAA ein Multielementverfahren, mit dem in wenigen Analyseschritten, in der Regel eine Lang- und eine Kurzzeitmessung mit jeweils zwei bis drei Messungen nach unterschiedlichen Wartezeiten, eine große Zahl an Elementen nachgewiesen werden kann. Mit der INAA lassen sich die stabilen Elemente von der Ordnungszahl 11 (Natrium) bis 80 (Quecksilber) fast lückenlos nachweisen, mit den einzigen Ausnahmen Phosphor, Krypton und Xenon. Zusätzlich kann Fluor, Thorium und Uran analysiert werden. Für die relativ reinen Kalksteinproben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, konnten knapp 30 Elemente via INAA nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.7). Mit der PGAA lassen sich ebenfalls eine Reihe von Elementen nachweisen, wobei die Methode für einige Elemente komplementär zur INAA ist. Das gilt insbesondere für leichte Elemente wie Wasserstoff und Bor. Darüber hinaus können die mit INAA nicht erfassbaren Elemente Phosphor und Blei bei Gehalten im oberen ppm<sub>w</sub>-Bereich nachgewiesen werden [5].

Neutronenaktivierungsverfahren liefern adäquate Nachweisgrenzen für viele Anwendungen. Die Nachweisgrenzen sind in erster Linie von den Eigenschaften Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt und Isotopenhäufigkeit des Ausgangsnuklids sowie Gammaemissionswahrscheinlichkeit und Halbwertszeit der Aktivierungsprodukte abhängig. Daneben sind sie unter anderem von der Bestrahlungszeit, vom Neutronenfluss, der Proben-Detektor-Geometrie, der damit zu-



sammenhängenden energieabhängigen Liniennachweiswahrscheinlichkeit, der Probenzusammensetzung und vor allem auch von der Probenmasse abhängig. Pauschal angegebene Nachweisgrenzen sind daher mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten. Dennoch lässt sich für Routineanalysen mit Probenmengen von wenigen hundert Milligramm grob ein Bereich angeben, in dem sich die Nachweisgrenzen bewegen. Er reicht vom Prozent-/Promillebereich (z. B. für Ca, S und Cu) bis hinunter in den  $\text{ppb}_w$ -Bereich (z. B. für einige Seltene Erden). Dass sich bei entsprechendem Aufwand und Bestrahlungsbedingungen noch um Größenordnungen tiefere Nachweisgrenzen erreichen lassen, klang bereits in Abschnitt 2.2.2 an.

Für das in dieser Arbeit beschriebene Projekt bezüglich der Analyse von multi-kristallinem Silicium erreichte KARCHES durch mehrtägige Bestrahlungen am Hochflussreaktor BR2 des *Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN*, in Mol, Belgien, Nachweisgrenzen bis in den  $\text{ppt}_w$ -Bereich, z. B. für Cobalt [56]. Für Bor werden mit der PGAA gewöhnlich Nachweisgrenzen im mittleren  $\text{ppb}_w$ -Bereich erreicht, siehe auch Kapitel 5.



# Kapitel 3

## Forschungsreaktoren als Neutronenquellen

Aufgrund der Tatsache, dass die Anfänge und der weitere Fortschritt in der Neutronenaktivierungsanalyse sehr eng mit der Entwicklung von Forschungsreaktoren verwoben sind, lohnt ein kurzer Blick auf die Geschichte und die aktuelle Situation dieser Anlagen. Im Folgenden Kapitel werden daher einige historische Daten und wesentliche Fakten zum aktuellen Status von Forschungsreaktoren weltweit und im Speziellen in der Bundesrepublik Deutschland zusammengefasst. Darüber hinaus werden die für diese Arbeit relevanten Einrichtungen näher beschrieben, namentlich der *TRIGA Mark II* der *Johannes Gutenberg-Universität* in Mainz und die *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Mayer-Leibnitz - FRM II* der *Technischen Universität München*. In der parallel zu dieser Arbeit entstandenen Arbeit von B. KARCHES wurden außerdem im Zuge des Solarsilicium-Projektes auch Proben am *Belgian Reactor 2* (BR2) des *Studiecentrum voor Kernenergie / Centre d'Étude de l'énergie Nucléaire* (SCK•CEN) in Mol, Belgien, bestrahlt. Im Vorfeld desselben Projektes wurde PGAA am *HFR Petten* in den Niederlanden und INAA am *TRIGA Mainz* durchgeführt.

### 3.1 Von den Anfängen bis in die Gegenwart

Die Geschichte der Kerntechnik begann nur etwa vier Jahre nach der Entdeckung der Kernspaltung – die erste kritische Anordnung wurde bereits im Jahr 1942 unter der Leitung von Enrico FERMI errichtet. Unterhalb der Westtribüne des *Amos Alonzo Stagg Field*, eines ausgedienten Football-Stadions der *University of Chicago*, waren zwei Konstruktionsteams unter der Aufsicht von Walter H. ZINN und Herbert L. ANDERSON damit beschäftigt, den *Chicago Pile No. 1* (CP-1) aufzubauen. Mit COMPTON, SZILARD und WIGNER waren weitere bekannte Köpfe am Projekt beteiligt. Der Reaktor wurde mit Graphit moderiert, da das Material als einziges von hinreichender Reinheit in kurzer Zeit beschafft werden konnte. Die Anordnung bestand aus aufgeschichteten Uran- und Graphitziegeln und verfügte über mit Cadmium beschichtete Steuerstäbe. Zur Notabschaltung hätte der dreiköpfige „*Liquid-Control Squad*“ eingreifen können, um gelöste Cadmiumsalze auf den Reaktor zu schütten<sup>1</sup>. Anfang 1943 wurde der CP-1 abgebaut und als CP-2 größer und mit 1,5 m dicker Betonabschirmung im *Argonne Forest Reserve* südlich von Chicago wieder errichtet. Ihm folgte noch 1943 der CP-3, der erste Schwerwasserreaktor. [59]

Obwohl die Reaktoren der CP-Reihe zur Kernwaffenentwicklung für das *Manhattan-Projekt* konstruiert wurden, begann man sich mit dem CP-3 wieder verstärkt der physikalischen Grundlagenforschung der Kernspaltung zu widmen [59]. Dieser auch *Argonne Heavy Water Pile* genannte Reaktor wurde bei 300 kW Leistung und einem Fluss im Bereich von  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  betrieben [60] [61]. Er war der erste für die NAA genutzte Reaktor [37]. Während der *Experimental Breeder Reactor I* (EBR-1), der nur in der frühen Designphase „CP-4“ genannt wurde, die erste Anlage war, die elektrischen Strom erzeugen konnte und somit die Ära der Kernenergie einleitete, wurde mit dem CP-5 ein leistungsfähiger Reaktor zu reinen Forschungszwecken aufgebaut. Er besaß eine Leistung von 5 MW und lieferte einen Neutronenfluss bis zu  $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  [61]. Er wurde auch intensiv für die NAA genutzt, was zahlreiche Publikationen

---

<sup>1</sup> Dass für die Notabschaltung auch eine Person mit der Axt bereitstand, um notfalls einen am Seil hängenden Steuerstab in den Reaktor fallen zu lassen ist offenbar ein weitverbreiteter Mythos. Ebenso stand der Name *Safety Cut Rope Axe Man* wohl nie Pate für den Namen SCRAM (Reaktorschnellabschaltung). [58]

belegen. Gegenüber den bisher verwendeten Flüssigkeiten war die Nutzung von Reaktoren für die NAA ein gewaltiger Sprung und machte die eigentliche Spurenanalytik mit lange konkurrenzlosen Nachweisgrenzen überhaupt erst möglich. Zum Vergleich: Für eine Ra-Be( $\alpha, n$ )-Quelle von einigen hundert mCi, wie sie auch von HEVESY und LEVI verwendet wurde, liegt die gesamte Neutronen-Emissionsrate<sup>2</sup>  $R_{em}$  im Bereich von  $10^6/s$  bis  $10^7/s$ .

In der Folgezeit wurden neben den Leistungsreaktoren zur Stromerzeugung auch zahlreiche Anlagen verschiedener Typen für die Forschung aufgebaut. Insgesamt wurden bis 2015 laut [61] weltweit 774 gelistet. Davon sind gegenwärtig 246 (entwickelte Staaten: 157 / Entwicklungsländer: 89) in Betrieb. Während mittlerweile insgesamt 344 (319/25) alte Anlagen abgeschaltet oder stillgelegt wurden, sind 18 (7/11) Reaktoren aktuell in Planung oder werden bereits gebaut. Die restlichen Anlagen wurden gestoppt oder sind temporär außer Betrieb. Unter den gelisteten Anlagen reicht das Spektrum vom Nullleistungsreaktor ( $\leq 1 \text{ kW}_{th}$ ) bis zum natriumgekühlten schnellen Test-Brutreaktor *Phénix* mit  $0,56 \text{ GW}_{th}$ . Sehr hohe thermische Flüsse im Bereich  $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  liefern z. B. der HFIR (ORNL, USA), der HFR (ILL, Frankreich), der BR2 (SCK•CEN, Belgien) und der FRM II (TUM, Deutschland). In Deutschland sind derzeit noch drei Nicht-Nullleistungsreaktoren in Betrieb: der BER-II in Berlin ( $10 \text{ MW}_{th}$ ), der FRM II in Garching bei München ( $20 \text{ MW}_{th}$ ) und der TRIGA Mainz ( $0,1 \text{ MW}_{th}$ ). An den beiden letztgenannten Anlagen wurden auch für diese Arbeit Bestrahlungen durchgeführt.

Die Reaktorunfälle 1986 in Tschernobyl und 2011 in Fukushima haben eine öffentliche Diskussion entfacht, die auch die Forschungsreaktoren nicht unberührt ließ, sei es durch behördlich angeordnete „Stresstests“ oder kritische Berichterstattung in diversen Medien. Obwohl sich die zukünftige Entwicklung der öffentlichen Meinung zur Kerntechnik kaum vorhersagen lässt, wird es aber in jedem Fall eine sehr schwierige Aufgabe sein, mit Hilfe einer guten Risikokommunikation und der langfristigen Verbreitung von solidem Grundwissen ein differenziert-sachliches Diskussionsniveau zu erreichen.

<sup>2</sup> Abgeschätzt nach der empirischen Formel  $R_{em} = 0,152 \cdot E_{\alpha}^{3,65} / \text{MBq}$  aus [62] unter Berücksichtigung der Zerfallskette und Energie in MeV.

### 3.1.1 Der Forschungsreaktor Mainz – Ein Reaktor vom Typ TRIGA Mark II

Die Geschichte der TRIGA-Reaktoren geht bis in die 1950er Jahre zurück. 1958 wurde der erste Prototyp, ein TRIGA Mark I, von *General Atomics* in Betrieb genommen. Heute ist der *Forschungsreaktor Mainz* (Abk. FRMZ) eine von weltweit 66 installierten Anlagen<sup>3</sup> vom Typ TRIGA<sup>4</sup>. Er ist außerdem der einzige sich noch im Betrieb befindliche Reaktor dieser Bauart in der Bundesrepublik Deutschland. Im deutschsprachigen Raum wird außerdem seit 1962 der TRIGA des *Atominstututs* der TU Wien zu Forschungszwecken betrieben. Insgesamt wurden in Deutschland sechs Anlagen auf Basis von TRIGA-Brennstoff aufgebaut. Weltweit sind noch mindestens 35 Anlagen in Betrieb – verteilt auf fast 20 Staaten mit Schwerpunkt USA (Stand 06/2015). Sie haben thermische Leistungen von 100 kW bis zu 14 MW im Dauerbetrieb und Pulsleistungen von bis zu 22 GW. Die Abbildung 3.1 zeigt den TRIGA Mainz und einige der hiesigen Experimente in der Reaktorhalle. [61]

Das Besondere an TRIGA-Reaktoren sind die verwendeten Brennelemente. Sie bestehen aus einer speziellen Legierung, welche neben dem Brennstoff Uran (Anreicherungsgrad ca. 20%, LEU) Zirkonium-Hydrid als Hauptbestandteil enthält. Der in dieser Verbindung enthaltene Wasserstoff sorgt für einen prompt-negativen Temperaturkoeffizienten, da die Wasserstoffatome bei Temperaturerhöhung in Schwingungen versetzt werden und sie somit nach und nach ihre thermische Moderator-Eigenschaft verlieren (negativer Temperaturkoeffizient). Aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften der Brennelemente kann es nicht zu einer Kernschmelze kommen. TRIGA-Reaktoren werden daher auch als inhärent sicher bezeichnet. Die Möglichkeit, TRIGA-Reaktoren neben dem Dauerbetrieb auch gefahrlos im Pulsbetrieb fahren zu können, ist ebenfalls eine Folge aus der oben genannten Materialeigenschaft des Brennstoffs.

<sup>3</sup> Die IAEA listet in [61] insgesamt 69 Anlagen auf (Stand: August 2015), von denen aber zwei nie gebaut wurden. Die Brennstäbe des TRIGA HD I in Heidelberg wurden in den Nachfolger TRIGA HD II überführt [63].

<sup>4</sup> TRIGA = Trainig, Research, Isotopes, General Atomics.

Der Reaktor ist für eine maximale Leistung von  $100 \text{ kW}_{th}$  im Dauerbetrieb ausgelegt und kann im Pulsbetrieb für  $0,03 \text{ s}$  eine Spitzenleistung von  $250 \text{ MW}$  erreichen. Dabei können kurzzeitig Neutronenflüsse im Bereich von  $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  erreicht werden.[64][61] Mit mittlerweile über 20.000 Einzelpulsen dürfte der TRIGA Mainz der meist gepulste Reaktor der Welt sein [65]. Die Pulse werden momentan hauptsächlich zur Erzeugung von UCN genutzt. An insgesamt vier Strahlrohren, drei Rohrpostsystemen, einem Bestrahlungskarussell mit 40 Positionen und einer Kapazität von 80 Einzelproben, einem zentralen Bestrahlungsrohr und einer thermischen Säule werden Experimente zur chemischen und physikalischen Grundlagenforschung, wie UCN [66] [67], hochpräzise Massenmessungen und Laserspektroskopie an Spaltprodukten [68] [69] [70] sowie medizinische Forschung (BNCT, Bor-Neutronen-Einfang-Therapie) [71] und NAA [72] durchgeführt. Die für die NAA relevanten Bestrahlungspositionen im Reaktorkern sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Neben der Forschung wird der TRIGA hauptsächlich für Ausbildungszwecke eingesetzt. [64] [73] [74]

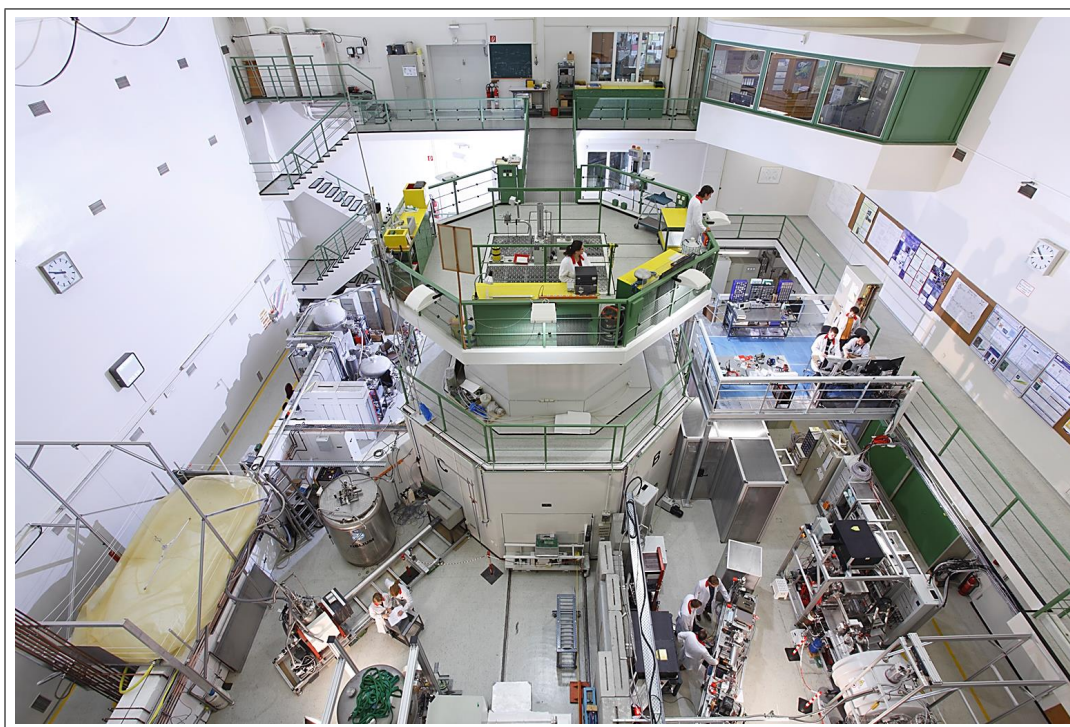


Abbildung 3.1: Blick in die Reaktorhalle des TRIGA Mainz. Fotografie: © Thomas Hartmann, JGU.

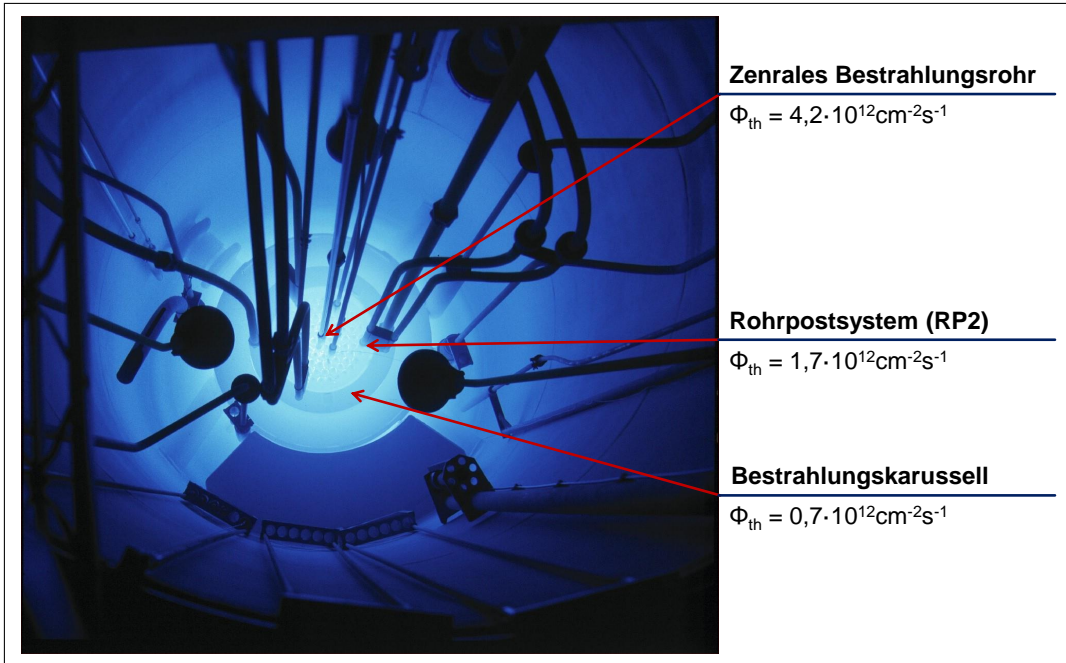


Abbildung 3.2: Die für die INAA relevanten Bestrahlungspositionen mit den zugehörigen Neutronenflüssen. Das Karussell ist ringförmig um den Kern angeordnet. Es ist zudem die blaue Tscherenkow-Strahlung kurz nach einem Reaktor puls zu sehen. Fotografie: © Thomas Hartmann, JGU.

### 3.1.2 Der FRM II der Technischen Universität München

Die *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz* oder kurz FRM II wurde im Jahr 2004 erstmals kritisch. Sie ersetzt damit den Vorgänger FRM, der insgesamt von 1957 bis 2000 in Betrieb war und sich innerhalb des heute denkmalgeschützten Gebäudes, dem sogenannten „Atomei“, befand. Die neue Anlage übertrifft mit  $20 \text{ MW}_{th}$  sowohl die maximale Leistung des alten Reaktors als auch ihren maximalen Neutronenfluss deutlich und gehört heute mit zu den intensivsten Quellen der Welt. Diese wird von nur einem einzelnen Brennelement erzeugt – einem Hohlzylinder von 1,3 m Länge und einem Durchmesser von 24 cm. In den Hohlraum des Elements wird der Regelstab eingefahren. Aufgebaut ist das Element letztlich aus 113 evolventenförmig gebogenen Brennstoffplatten, die momentan (Stand: Anfang 2016) noch hochangereichertes Uran (HEU) enthalten. Nach 60 Tagen Betrieb wird das Brennelement ausgetauscht. Der Reaktor verfügt über redundante Abschaltmechanismen und besitzt fünf Abschaltstäbe. [75] [61]





Abbildung 3.3: Die im Jahr 2004 in Betrieb genommene *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz* (Forschungsreaktor FRM II) hinter dem markanten „Atomei“, welches den Vorgänger FRM beherbergte.

Die Moderation wird mit schwerem Wasser, das den Kern umgibt, erreicht. Diese Zone wird wiederum von einem Leichtwasserbereich umschlossen. Insgesamt versorgen 11 Strahlrohre eine breite Palette aus physikalischen, chemischen, biologischen, medizinischen, ingenieurs-, geo- und materialwissenschaftlichen Experimenten. Darüber hinaus gibt es diverse Bestrahlungseinrichtungen: 6 Rohrpostpositionen, eine Kapselbestrahlungsanlage mit 6 parallelen Bestrahlungspositionen, eine mechanische Anlage für größere Volumina, eine Position innerhalb des Regelstabes und eine Silicium-Dotieranlage. Am FRM II wird quasi der gesamte Energiebereich von Spaltneutronen bis hinunter zu kalten Neutronen genutzt. Eine UCN-Quelle befindet sich im Aufbau. An einem der Strahlrohre existiert eine unterkritische Uranplatte, die Spaltneutronen erzeugt. Zudem wird mit den Reaktorneutronen auch die gegenwärtig weltweit intensivste monoenergetische Positronenquelle NEPOMUC betrieben. [75]

Für diese Arbeit wurde vornehmlich Solarsilicium an der PGAA-Anlage des FRM II untersucht, siehe auch Kapitel 5.



# Kapitel 4

## Teil I – Archäometrische Messungen an römischen Kalksteinobjekten

### 4.1 Einführung und Grundlagen

#### 4.1.1 Die Archäometrie – Eine Schnittstelle zwischen Archäologie und Naturwissenschaft

Die *Archäometrie* ist eine relativ junge Wissenschaftsdisziplin, deren Anfänge etwa in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zu verorten sind. Sie bildet eine Schnittmenge aus kulturhistorischen Fachgebieten auf der einen sowie den Naturwissenschaften auf der anderen Seite. Dabei werden Fragestellungen aus den Bereichen Archäologie, Kunstgeschichte und Denkmalpflege mit Hilfe chemischer, physikalischer, geowissenschaftlicher oder biowissenschaftlicher Methoden aufgeklärt. Eine besondere Bedeutung für die anfängliche Entwicklung und Anerkennung der Archäometrie lässt sich in der von W.F. LIBBY entwickelten Radiokarbondatierung<sup>1</sup> erkennen. [78]

---

<sup>1</sup> Für seine Methode zur Altersbestimmung bekam W.F. LIBBY 1960 den Nobelpreis für Chemie verliehen [76]. Die Methode ist heutzutage immer noch in regem Gebrauch, siehe dazu beispielsweise „*The radiocarbon method and its application in modern science*“ aus 2011 von KUZ'MIN [77].

Für die Untersuchung archäologischer Stätten oder einzelner Fundstücke können naturwissenschaftliche Analysen unter verschiedenen Gesichtspunkten hilfreich sein. Zentrale Aspekte sind die *Datierung* (Altersbestimmung), die *Provenienzanalyse* (Herkunftsbestimmung) und die *Echtheitsprüfung* von archäologischen Objekten. Ein weiterer Forschungszweig befasst sich mit Materialforschung und antiken Herstellungstechniken, auch um fachgerechte Konservierung und Restauration von wissenschaftlich bedeutenden Stücken zu ermöglichen.

Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe prominenter Beispiele, in denen archäometrische Untersuchungen an Objekten aus verschiedenen Epochen der Menschheitsgeschichte eine wichtige Rolle gespielt haben. Spektakuläre Anwendungen der archäometrischen Forschung waren beispielsweise die nachträgliche Aufklärung von Todesfällen historischer Persönlichkeiten wie dem französischen Kaiser Napoleon Bonaparte (†1821 auf St. Helena) [79] oder dem dänischen Astronomen Tycho Brahe (†1601 in Prag) [80]. Ebenso gehören die umfassenden Untersuchungen von PERNICKA *et al.* bezüglich Echtheit, Alter und Provenienz an den Fundstücken von Nebra in Sachsen-Anhalt dazu, insbesondere der berühmten Himmelscheibe [81] [82] [83]. Unter anderem konnte dabei die Herkunft des verwendeten Goldes der auf der Scheibe abgebildeten Himmelskörper mittels LA-ICP-MS<sup>2</sup> einem einzelnen Fluss in der englischen Grafschaft Cornwall zugeordnet werden. Einer breiteren Öffentlichkeit sind auch die Datierungen am Turiner Grabtuch bekannt, einem angeblichen Leichentuch Jesu Christi. In diesem Fall zeigt sich allerdings auch, zu welchen Kontroversen naturwissenschaftliche Ergebnisse führen können, wenn es sich bei den Untersuchungsobjekten um religiöse Reliquien handelt. In [84] ist dieser Streit um das Tuch aus der Sicht von H. GOVE<sup>3</sup> beschrieben. Das Tuch war von drei unabhängigen Laboratorien übereinstimmend in die Zeit des Mittelalters datiert worden und ist somit höchstwahrscheinlich eine Fälschung [85]. Neben diesen repräsentativen Projekten sind es die vielen kleineren archäologischen

<sup>2</sup> Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma in Verbindung mit Laserablation zur Probengewinnung.

<sup>3</sup> GOVE war es, der die Radiokarbonmethode erstmals mit der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) kombinierte und ihre Genauigkeit dadurch maßgeblich erhöhen konnte.

Entdeckungen, die letztlich Schritt für Schritt zum heutigen Gesamtbild einer vergangenen Epoche beigetragen haben. Oft liefern sie notwendige Grundsteine für spätere Forschungen. Beispielsweise wurde die genaue Herkunftsbestimmung des Nebra-Goldes auch deshalb möglich, weil frühere Provenienzstudien von Goldfunden erste Hinweise lieferten, wie in [86] aufgezeigt wird.

Mehr und mehr Informationen, die der Archäologie zunächst lange Zeit verborgen blieben, können heute mit Hilfe moderner Messverfahren erzielt werden. Die verwendeten Methoden sind so zahlreich, dass selbst eine bruchteilhafte Auflistung den Rahmen dieses Abschnitts sprengen würde. Werke, welche einen umfassenden Überblick über die verschiedenen in der Archäometrie genutzten Verfahren bieten, sind beispielsweise jene von MOMMSEN [87], HAUPTMANN [88] und CREAGH [89]. Wahrscheinlich wird sich die seit etwas mehr als einem halben Jahrhundert andauernde Entwicklung auch zukünftig fortsetzen, und immer neue, ausgefeiltere Analyseverfahren werden Eingang in die Archäometrie finden. Trotz dieser Möglichkeiten darf nicht vergessen werden, dass die Anwendung naturwissenschaftlicher Verfahren die klassische archäologische Arbeit keinesfalls überflüssig macht. Nur durch eine gezielte Kooperation zwischen den einzelnen Bereichen und interdisziplinäres Verständnis lassen sich überhaupt brauchbare Erkenntnisse erzielen.

Von den Anfängen mit LIBBYs Radiokarbondatierung bis in die heutige Zeit ist das Wissen um die Anwendung des Phänomens der Radioaktivität und der ionisierenden Strahlung stets von herausragender Bedeutung für die Archäometrie gewesen. Besonders für die Datierung, aber auch in der Provenienzforschung und der Strukturaufklärung spielt die Nutzung kernphysikalischer Prozesse eine große Rolle. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Provenienzanalyse von römischen Werksteinen aus Kalkstein, um den Ursprung verschiedener Fundstücke zu ergründen und somit den antiken Steinhandel sowie das Transportwesen der Römer etwas besser verstehen zu können. Für die Untersuchungen wurde mit der Neutronenaktivierungsanalyse ein Verfahren angewandt, das einerseits eng mit der Entdeckung der Radioaktivität und der Entwicklung erster Kernreaktoren verknüpft ist (siehe Kapitel 2 und 3), und andererseits bereits seit seinen Anfängen auch archäometrisch genutzt wird.



Abbildung 4.1: Ausdehnung und Einflussbereich des Imperiums im 2. Jh. nach Christus, nach der Herrschaft Trajans. Kartenerstellung nach [91] unter zusätzlicher Verwendung von [92] und [93]. Die für diese Arbeit interessanten Provinzen sind *Belgica*, *Germania Inferior* und *Germania Superior*.

#### 4.1.2 Die Römerzeit

Die Herrschaft der Römer reicht von der sagenhaften Gründung Roms im Jahr 753 v. Chr. bis in das Jahr 476 n. Chr., dem Ende des Weströmischen Reiches, das Oströmische Reich bestand danach als byzantinisches Reich weiter, bis es durch die Eroberung der Hauptstadt Konstantinopel durch die Osmanen im Jahre 1453 ebenfalls unterging. Die Zeit des eigentlichen *Imperium Romanum* lässt sich nach [90] wie folgt gliedern:

Bis in die Zeit zwischen 500 und 470 v. Chr. regierten *etruskische Könige* ein lokales Reich, dessen Machtbereich sich lediglich auf das unmittelbare Umland der Stadt Rom erstreckte. Die nachfolgende Geschichte des Reiches ist bis zu seinem Untergang immer wieder vom bemerkenswerten Expansionsstreben der Römer geprägt worden. Auf die Königsherrschaft folgte die *Römische Republik*<sup>4</sup>, die bis in das Jahr 30 v. Chr. bestand. Die frühe Republik entwickelte sich zunächst zur italischen Hegemonialmacht. Von 264 bis 133 v. Chr. erwei-

<sup>4</sup> Ihre bekannte Abkürzung lautete S.P.Q.R., *Senatus Populusque Romanus* (Senat und Volk Roms).

terte die mittlere Republik ihren Einflussbereich über die italienische Halbinsel hinaus und führte Kriege gegen Großmächte wie Karthago. In der späten Republik setzt sich die Expansion fort. Allerdings führen soziale Spannungen zu Bürgerkriegen aus der zunächst der römische Feldherr *Gaius Iulius Caesar* (100 – 44 v. Chr.) siegreich hervorging.

In der Zeit von 30 v. Chr. bis 284 n. Chr., der *Römischen Kaiserzeit*, wuchs das Reich weiter und umfasste das Gebiet um das Mittelmeer auf dem Höhepunkt seiner Ausdehnung in Gänze, siehe Abbildung 4.1. Durch *Augustus* wurde das Reich in eine Monarchie überführt. Es wird zwischen der frühen Kaiserzeit bis 96 n. Chr. und der hohen Kaiserzeit unterschieden. Die in dieser Arbeit untersuchten Objekte fallen mutmaßlich in die frühe Kaiserzeit.

Die letzte Phase des Reiches wird als *Spätantike* oder *Späte Römische Kaiserzeit* bezeichnet und endet mit dem Untergang des Weströmischen Reiches. Dieser kann auf das Jahr 476 nach Christus, der Absetzung Kaisers *Romulus Augustulus*, festgelegt werden. Der tatsächliche Grund für das Ende des Reiches ist heute noch Gegenstand der archäologischen Forschung.

### 4.1.3 Steinabbau in der Römerzeit

Der Steinabbau hatte in der Zeit der Römer eine große Bedeutung, denn Stein war ein zentraler Baustoff für das stetig nach Expansion strebende Reich. Die Errichtung von Sakralbauten, Denkmälern, militärischen oder repräsentativen Bauwerken, aber auch von Villen und Grabstätten einflussreicher Personen verlangte nach einer entsprechenden Qualität und Quantität der Materialien. In der Römerzeit besaßen Lagerstätten mit hochwertigem Gestein häufig überregionale Bedeutung und das Material wurde über weite Strecken transportiert. Ein derart logistischer Aufwand zeigt einmal mehr die wirtschaftliche Bedeutung von qualitativem Baumaterial in der Römerzeit. In späteren Zeiten, z. B. im Mittelalter, wurden Baumaterialien aus alten römischen Bauten übrigens häufig wiederverwendet – in diesem Zusammenhang wird auch von sogenannten *Spolien* (Raubsteinen) gesprochen. Diese wurden teilweise auch zur Verzierung eingesetzt, falls es sich um entsprechend geeignete Stücke wie z. B. Teile von Skulpturen handelte.

## Zur Archäologie römischer Werksteine

Aufgrund der Tatsache, dass der Abbau von Werksteinen und das damit zusammenhängende Transportwesen einen wichtigen Teil zum Erfolg des Römischen Reiches beitrugen, beschäftigt sich die Archäologie schon seit langem mit dieser Thematik. Ende des 18. Jahrhunderts wurden die auch heute noch vorhandenen römischen Werkstücke wie die „Riesensäule“ im Felsenmeer bei Lautertal (Odenwald) von A. HAEFELIN beschrieben [94]. Es folgten weitere Arbeiten im 19. Jahrhundert und später, die sich mit der römischen Steingewinnung in Deutschland und den angrenzenden Gebieten befassten. F. BEHN fasst den Forschungsstand bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts in [95] zusammen. Er nennt unter anderem die Kalkstein-Lagerstätten bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson, welche auch in der vorliegenden Arbeit eine größere Rolle spielen.

Bedeutende Beiträge zur Erforschung des römischen Steinabbaus in Deutschland lieferten unter anderem in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts J. RÖDER und in neuerer Zeit F. MANGARTZ, siehe beispielsweise die Arbeiten zum Kriemhildenstuhl [96] bzw. zu den Steinbrüchen in Mayen [97]. Zu den französischen Steinbrüchen existiert eine umfassende Zusammenfassung von R. BEDON, die sich ebenfalls mit Norroy beschäftigt [98]. Mit der *Stone Quarries Database* der Universität Oxford steht eine umfangreiche Datenbank römischer Steinbrüche im Internet bereit [99]. Von derselben Forschergruppe erschien 2013 ein Überblickswerk über den römischen Steinhandel [100]. Der rein archäologische Erkenntnisgewinn stützt sich zum einen auf Abbauspuren, die neben dem offensichtlich gewonnenen Material auch zu Informationen über das abgebaute Volumen und die eingesetzten Techniken führen können. Zum anderen können im Abraum oft nicht fertiggestellte Werkstücke mit Bearbeitungsspuren, Markierungen oder sogar Inschriften gefunden werden, was für eine Datierung und Zuordnung hilfreich ist. Abbildung 4.2 zeigt Abbauspuren und ein nie fertiggestelltes römisches Säulenfragment aus dem Steinbruch bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson. Sehr selten finden sich in den Abraumhalden auch Arbeitsutensilien und andere Hinterlassenschaften. [101]





Abbildung 4.2: Spuren der römischen Steinbearbeitung in der Kalksteinlagerstätte bei Norroy. Im linken Bild sind zurechtgesägte Steinblöcke zu erkennen, im rechten Bild befindet sich ein verwerfenes Werkstück (Säulenfragment). Das Areal ist heute größtenteils von dichtem Pflanzenbewuchs bedeckt.

#### 4.1.4 Kalkstein – Eigenschaften und Entstehung

Gesteine sind geologische Körper, die generell aus einem Gemenge unterschiedlicher Kompartimente bestehen. Dazu können anorganisch entstandene Anteile (Mineralien und amorphe Substanzen) oder biogene<sup>5</sup> Materialien gehören. Wenn die Gesteine auch kleinräumig heterogen aufgebaut sind, so ergibt sich in größerem Maßstab im Mittel eine gleichartige Zusammensetzung für ein und dieselbe Gesteinsart. [102] Je nachdem, ob bei einer Untersuchung des Gesteins eher die Zusammensetzung einzelner Kompartimente oder die gemittelte Konzentration über das gesamte beprobte Volumen (*Bulkkonzentration*) von Interesse ist, bieten sich diesbezüglich geeignete Analysemethoden an.

Die in dieser Arbeit untersuchten römischen Werksteine und Fundstücke bestehen aus Kalkstein. Nachfolgend werden daher seine wichtigsten Eigenschaften und die Bedingungen für seine Entstehung zusammengefasst. Kalkstein zählt neben Dolomitgestein zu den Carbonatgesteinen. Es wird geschätzt, dass diese lediglich 15% von allen Sedimentgesteinvorkommen der Erde ausmachen. Nicht zuletzt durch diese relative Seltenheit war Kalkstein seit jeher ein begehrtes Baumaterial und Handelsware. Ägyptische Pyramiden wie jene in Gizeh be-

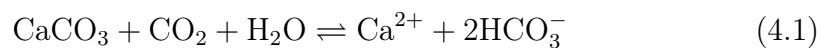
<sup>5</sup> Dies sind durch biologische Prozesse entstandene Kompartimente, z. B. Schalentile von Muscheln oder Kalkskelette von Steinkorallen.

stehen beispielsweise größtenteils aus diesem Gestein. Die zumeist biogene Gesteinsbildung läuft vornehmlich in wärmeren Regionen, d. h. niedrigen Breiten, ab. Sie kann aber bis 40° nördlicher Breite vorkommen<sup>6</sup>. Durch Plattentektonik bedingt kann Kalkstein jedoch weltweit angetroffen werden. Neben biogenen Bildungen gibt es wesentlich seltener rein chemische Prozesse durch Ausfällung. Mischformen zwischen den beiden Mechanismen kommen ebenso vor. [104]

Carbonatgesteine werden meist nach ihrer Struktur unterschieden. Ein gebräuchlicher Bestimmungsschlüssel ist der von R.J. DUNHAM. Je nachdem ob seine Komponenten bei der Entstehung bereits fest verbunden wurden oder nicht, ob und wie viel schlammige Anteile sie aufweisen, werden sie genauer unterteilt. [105]

Chemisch gesehen besteht Kalkstein fast ausschließlich aus der Verbindung Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) mit geringen Beimengungen anderer Stoffe wie z. B. Quarz oder Tonmineralen. Calciumcarbonat kommt mineralisch unter anderem als Calcit und als Aragonit<sup>7</sup> vor, siehe Abbildung 4.3. Calcit, auch Feldspat genannt, besitzt ein trigonales Kristallgitter, weist eine Mohshärte von drei und eine Dichte von  $2,7 \text{ g/cm}^3$  auf. Kalksteine und Marmore bestehen häufig zu einem großen Teil aus diesem Mineral. Der orthorhombische Aragonit entsteht unter hohen Drücken ab 4 kbar und bisweilen auch in biologischen Materialien. Er ist mit einem Wert von 3,5 bis 4 nach Mohs etwas härter und mit  $2,95 \text{ g/cm}^3$  dichter. Aufgrund des Aufbaus aus diesen Mineralien ist Kalkstein ein weiches Gestein. [102]

Die Reaktionsgleichung



ist für die Löslichkeit von Kalk maßgeblich und spielt bei der Entstehung von Kalkstein eine Rolle – seien es Sinter (z. B. Tropfsteine, Sinterterrassen) oder

<sup>6</sup> Allerdings wurden mittlerweile auch einige Bildungen in kalten Gewässern jenseits tropischer oder subtropischer Regionen entdeckt, siehe z. B. [103].

<sup>7</sup> Calcit-Aragonit-Verhältnisse können einen Beitrag zur Herkunftsbestimmung leisten. Im jurassischen Kalkstein aus Lothringen fehlt Aragonit beispielsweise weitgehend, siehe [106].

marine Ablagerungen. Es existieren für  $\text{CO}_2$  zwei verschiedene Dissoziationsstufen in wässriger Lösung, welche durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden können:

$$K_1 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (4.2)$$

$$K_2 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-} \quad (4.3)$$

Hierbei ist  $a$  die chemische Aktivität. Für Meerwasser ist  $K_1 = 10^{-6,1}$  und  $K_2 = 10^{-9,1}$ . Zusammengefasst nimmt die Löslichkeit von Calciumcarbonat mit den Parametern Salzgehalt und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck zu und sinkt mit der Temperatur. [107] [108] [109] [110] [111] [112]

Kalkstein entsteht vorwiegend in flacheren Meeresregionen. In Riffen und Vorriffen findet die Kalksteinbildung hauptsächlich unter Beteiligung von Korallen und Grünalgen statt, in sogenannten Carbonatplattformen vornehmlich durch benthale (bodengebundene) Algen, Mollusken und Foraminiferen [113]. Insgesamt können aber eine Vielzahl an Organismen involviert sein. Darüber hinaus hatten die unterschiedlichen *Taxa* (systematische Gruppen von Lebewesen) je nach Zeitalter verschiedene Anteile an diesem Prozess. Eine Übersicht dazu findet sich zum Beispiel in [112]. Das Vorkommen bestimmter kalkbildender Lebewesen ist für viele Lagerstätten spezifisch und wird in der *Mikrofaziesanalyse* genutzt, um Gesteine einzuordnen. Dadurch sind sowohl Provenienzanalysen als auch eine grobe zeitliche Zuordnung möglich.



Abbildung 4.3: Links: eine Form des Minerals Aragonit; rechts: Calcit; im kleinen Bild: ein Stück eines größeren Calcitkristalls, Doppelbrechung zeigend.

## 4.2 Übersicht und Stand der archäometrischen Provenienzforschung an Kalksteinobjekten

Wie bereits angedeutet, nimmt die Herkunftsbestimmung eine der zentralen Positionen in der Archäometrie ein. Entsprechend zahlreich sind sowohl die verwendeten Verfahren als auch die betrachteten Untersuchungsobjekte – von der Untersuchung von Alabasterskulpturen mittels INAA [114] bis hin zu Zinnisotopienmessungen via Multi-Collector-ICP-MS an historisch genutzten Erzen [115] – wird ein weites Spektrum von Messmethoden und Fragestellungen abgedeckt. Die Provenienz von Kalksteinobjekten wird ebenfalls mit verschiedenen Verfahren bearbeitet. Allerdings fällt auf, dass Kalksteinuntersuchungen in Relation zu archäometrischen Analysen anderer Materialien nicht sehr zahlreich<sup>8</sup> sind, falls rein petrografische Verfahren unberücksichtigt bleiben.

Einige ausgewählte Projekte seien im Folgenden chronologisch aufgelistet. Im Jahr 1992 beschrieben BELLO und MARTÍN in [117] Baumaterialien der Kathedrale von Sevilla in Spanien bezüglich ihrer Provenienz. Für die Bestimmung von 14 Spurenelementen in Baumaterial und Lagerstätten kamen AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) und F-AES (Flammen-Atomemissionsspektrometrie) zur Anwendung. Unter anderem wurde die Clusteranalyse zur Auswertung verwendet. Im selben Jahr stellte HARRELL in [118] Analysen zu 23 Lagerstätten aus sechs geologischen Formationen für die Provenienzbestimmung von antiken ägyptischen Monumenten und Skulpturen aus Kalkstein vor. Neben petrografischen Dünnschliffen und geochemischen Parametern wurde die RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse, engl. Abk. XRF) genutzt.

MARINONI *et al.* veröffentlichten 2002 eine Abhandlung zur Provenienz von italienischem schwarzen Kalkstein [119]. Es wurde eine Reihe von Methoden zur Struktur- und Substanzbestimmung in den zuvor getrennten anorganischen und organischen Anteilen eingesetzt: Debye-Scherrer-Verfahren (engl. *X-ray powder diffraction*), AAS, Quecksilberporosimetrie, Flüssig- und Gaschromatografie, NMR-Spektrometrie (Kernspinresonanzspektroskopie) und FTIR-Spektrometrie (Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie).

---

<sup>8</sup> Dies wurde 2007 auch von MUŞKARA in [116] angemerkt.

2002 erschien ein Buch zur Provenienzanalyse zyprischer Kalksteinstatuetten von KOUROU [120]. Ebenfalls mit Statuetten aus Zypern befasst sich [121]. Es wurden dafür zudem antike und moderne Lagerstätten in Zypern, Griechenland und Ägypten beprobt. Zur Analyse wurde ESR-Spektrometrie (Elektronenspinresonanz, engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR) verwendet.

Die Publikation von DE VITO *et al.* von 2004 befasst sich mit der Herkunftsbestimmung des Baumaterials eines Heiligtums des *Hercules Curinus* und eines römischen Hauses in der italienischen Region L’Aquila, wobei neben petrografischen auch geochemische Parameter herangezogen wurden [122].

In 2009 und 2011 wurden von BARBA *et al.* und MIRIELLO *et al.* Untersuchungen zur Herkunft des Kalkputzes, der in der prähistorischen Stadt Teotihuacán (im heutigen Mexiko) verwendet wurde, vorgestellt. Die Analysen fußten auf LA-ICP-MS, SEM-EDS (Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie), optischer Mikroskopie und RFA [123] [124].

Von ZHU *et al.* wurden in [125] aus 2012 auch im chinesischen Raum Provenienzanalysen an Kalkstein durchgeführt. Hierzu wurde ebenso wie in dieser Arbeit die INAA verwendet. Eine Untersuchung türkischer Statuetten aus Kalkstein wurde 2013 von MUŞKARA [126] beschrieben.

Ein umfangreiches und langlebiges Projekt zur Provenienzanalyse mit Hilfe der INAA ist das *Limestone Provenance Sculpture Project* aus den USA. Auf dieses wird an späterer Stelle noch näher eingegangen. Für diese Arbeit von besonderem Interesse sind außerdem die Provenienzstudien von STRIBRNY [106] aus dem Jahr 1987, in denen mittels petrografischer Untersuchungen und geochemischer Elementbestimmung mit Simultan-Sequentiell-Emissions-Quantometer mit ICP-Anregung die Herkunft von im 1. Jahrhundert verwendetem römischem Baumaterial in Mainz bestimmt wurde. Es wurden Kalksteinvorkommen des Mainzer Beckens (aus dem Tertiär) und aus Lothringen (aus dem Jura) verglichen. Der Jurakalk stammte aus Norroy. Die Objekte konnten bis auf Ausnahmen entweder als jurassisch oder tertiär identifiziert werden.

## 4.3 Anmerkungen zur Provenienzbestimmung

### 4.3.1 Voraussetzungen

Ziel der Elementanalyse mittels INAA ist es, für jede Probe ein *Konzentrationsprofil* zu ermitteln. Der Begriff steht in dieser Arbeit für die Gesamtheit der gemessenen Elementkonzentrationen. Ein Konzentrationsprofil sollte möglichst *repräsentativ* für eine komplette Probe sein und kann dann als „chemischer Fingerabdruck“ angesehen werden, welcher für jede Probe spezifisch ist. Eine statistische Datenanalyse ermöglicht es, Objekte mit ähnlichen Konzentrationsprofilen zu Gruppen zusammenzufassen. Zunächst wird dies mit den Objekten der Lagerstätten durchgeführt. Anschließend wird ermittelt, in welche dieser Gruppen sich archäologische Objekte unbekannter Herkunft einfügen. Das ermöglicht schließlich eine Aussage zur Herkunft eines Fundstücks.

Der Grad der *Homogenität* der Lagerstätten ist eine notwendige Voraussetzung für den Erfolg einer Provenienzbestimmung. Damit ist gemeint, dass die natürlichen Schwankungen der Elementkonzentrationen innerhalb einer Lagerstätte geringer ausfallen müssen als der Unterschied zwischen zwei verschiedenen Lagerstätten, weil sonst keine Differenzierung mehr möglich ist. Analog sollten die Schwankungen innerhalb ein und derselben Probe nicht so groß werden, da es sonst zu vermehrten Fehlzuordnungen kommen kann. Eine Probennahme an verschiedenen Stellen desselben Objekts kann diese Fehlerquelle minimieren.

Zudem dürfen die *Messunsicherheiten* und *systematischen Abweichungen* diese natürliche Variabilität nicht maskieren. In [127] wird z. B. ein Bereich von fünf bis zehn Prozent genannt, der in der Regel als unkritisch für eine multivariate Datenanalyse anzusehen ist. In dieser Arbeit fällt die Mehrzahl der Unsicherheiten der verwendeten Elementkonzentrationen in den Bereich unter zehn Prozent. Als vergleichbares Ausschlusskriterium für Teildatensätze wurde in dieser Arbeit letztlich ein maximal erlaubter Anteil von fehlenden Werten gewählt (siehe dazu auch die Ausführungen in Abschnitt 4.7.4). Die Vergleichbarkeit ist dadurch gegeben, dass mit steigenden Messunsicherheiten i. d. R. auch die Häufigkeit fehlender Werte wächst.

## Einschränkungen

Bei Provenienzanalysen gibt es ganz allgemein einige Einschränkungen, dessen sich Analytiker und Archäologen stets bewusst sein sollten. Strenggenommen lässt sich eine Provenienz nicht direkt *beweisen*. Es lassen sich aber Indizien sammeln, die eine bestimmte Herkunft hinreichend wahrscheinlich machen. Ein Fall, in dem eine Herkunftsbestimmung falsch sein könnte, kann theoretisch dadurch induziert werden, dass es noch weitere (noch nicht entdeckte oder beprobte) Lagerstätten mit dem gleichen Konzentrationsprofil gibt. Dass geologisch unabhängige und räumlich weit auseinanderliegende Lagerstätten in sämtlichen Merkmalen übereinstimmen, wäre jedoch ein sehr unwahrscheinlicher Zufall.

Eine Nicht-Provenienz ist im Übrigen einfacher nachzuweisen: Passen die Profile eindeutig nicht zueinander ist eine Provenienz nahezu ausgeschlossen. Dennoch produziert die natürliche Variabilität in den Lagerstätten gelegentlich Extremwerte nach oben wie nach unten, sodass eine Zuordnung oder ein Ausschluss falsch sein kann. Des Weiteren ist zu beachten, dass es in ein und derselben Lagerstätte mehrere abbauwürdige Gesteinsschichten geben kann, die eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen können.

Nichtsdestotrotz lassen sich in vielen Fällen belastbare Aussagen treffen, da Extremwerte und Ausreißer selten sind. Je mehr Proben von verschiedenen Stellen einer Lagerstätte vorliegen, desto besser lässt sich die gesamte Konzentrationsverteilung für jedes Element abschätzen. Außerdem ist es ratsam, hauptsächlich diejenigen Schichten einer Lagerstätte zu beproben, in denen früher auch tatsächlich Material abgebaut wurde – oft wurde minderwertiges Material aus Deck- und Grundschichten nicht genutzt. Proben nicht genutzter Schichten dienen dann nur zu Vergleichszwecken. Hierbei hilft neben der geologischen Identifikation der Schichtung und etwaiger Unterschiede im Gestein die Suche nach *antiken Abbauspuren*. Werden in unmittelbarer Nähe zu solchen Spuren Proben genommen, wird mit hoher Wahrscheinlichkeit dem damaligen Baumaterial ähnelndes Gestein beprobt.

### 4.3.2 Vorteile der INAA bei Analysen von Kalkstein

Prinzipiell lassen sich auch mit anderen Analysemethoden Konzentrationsprofile für eine Provenienzanalyse gewinnen. Die INAA bietet aber gerade für die Messung von Kalksteinproben gewisse Vorteile, die im Folgenden genannt werden. In Kapitel 2 wurde bereits darauf eingegangen, dass die INAA zu den Multielementverfahren gehört, adäquate Nachweisgrenzen für viele Elemente erreicht und dabei eine vergleichsweise geringe Matrixabhängigkeit zeigt. Sie erfüllt die Voraussetzung für eine erfolgreiche Provenienzbestimmung, indem sie die präzise Bestimmung einer großen Zahl von Elementkonzentrationen ermöglicht. Es ist aber in erster Linie die *Kombination* von mehreren Vorteilen, die die INAA für Analysen von Gesteinsproben, Tonscherben oder anderen Materialien erst attraktiv macht – trotz der Tatsache, dass einige Verfahren mittlerweile in einzelnen Punkten (z. B. bei den Nachweisgrenzen) deutlich überlegen sind.

#### **Bulkanalyse**

Die zuvor erwähnte kleinräumige Inhomogenität von Gesteinen erfordert eine Mittelung über ein hinreichend großes Probenvolumen. Bei der INAA wird der gesamte Inhalt des Bestrahlungsbehältnisses gleichermaßen aktiviert. Während der anschließenden gammaspektrometrischen Messung werden die Zerfälle ebenfalls aus der gesamten Probe detektiert. Selbstabsorptionseffekte haben dabei im Allgemeinen nur geringe Auswirkungen und können in kleinen Proben oft vollständig vernachlässigt werden. Genauer wird hierauf im Abschnitt 4.6.6 eingegangen. Die INAA liefert also eine *Bulkanalyse* der gesamten Probe und somit direkt die geforderte Mittelung. Sie steht damit im Gegensatz zu Verfahren, die zwar eine hohe räumliche Auflösung bieten, den Probenkörper während eines Analyseschrittes aber nur oberflächennah oder punktuell erfassen.



### **Matrixunabhängigkeit**

Die INAA stellt zudem geringe Anforderungen an die Vorbereitung des Probenmaterials. Die Probengewinnung kann rein mechanisch erfolgen, wobei jedoch auf mögliche Einträge geachtet werden muss (siehe 4.6.1). Es ist keine chemische Aufbereitung notwendig, was den präparativen Aufwand erheblich reduziert. Außerdem muss das Material weder hohen Temperaturen ausgesetzt noch in einen anderen Aggregatzustand überführt werden. Die Gefahr, dass bei der Probenaufbereitung verschiedene Kompartimente unterschiedlich aufgelöst, verdampft oder in anderer Weise chemisch oder physikalisch separiert werden, ist deshalb von vornherein ausgeschlossen. Dazu kommt, dass es für die Elementanalyse mittels INAA unerheblich ist, in welchen chemischen Verbindungen die Elemente vorliegen. Es ist ebenfalls irrelevant, ob die Probe aus kristallinen oder amorphen Bestandteilen besteht. Für Gesteine, die prinzipiell aus einem heterogenen Gefüge bestehen, ist dies von sehr großer Bedeutung.

### **Zerstörungsfreiheit**

Für die komplette Analyse einer Probe sind nur geringe Massen von etwa 100 µg bis 200 µg erforderlich. Die Probennahme kann daher oft an einer uneinsehbaren Stelle, z. B. am Boden eines archäologischen Objekts durchgeführt werden. Für diese Arbeit waren solche konservatorischen Überlegungen von nachrangiger Bedeutung, da es sich bei den untersuchten Objekten, um bereits zerbrochene Fragmente von Baumaterialien oder Reste von größeren Bohrkernen aus der Dünnschliffherstellung handelte. Im Allgemeinen ist jedoch gerade die Zerstörungsfreiheit eines Analyseverfahrens für die Archäologie sehr wichtig. Streng genommen kann die INAA nur als quasi-zerstörungsfreies oder zerstörungsarmes Verfahren bezeichnet werden, da bei großen Objekten immer etwas Material entnommen werden muss. Kleinere Objekte können zwar im Ganzen bestrahlt werden, beinhalten aber je nach Zusammensetzung ggf. für längere Zeit (bis hin zu einigen Jahren) nach der Bestrahlung noch eine Restaktivität.

## 4.4 Das Projekt und seine Ziele

Die Idee, ein Projekt zur Provenienzbestimmung römischer Kalksteinobjekte am TRIGA Mainz zu etablieren, wurde durch das *Limestone Provenance Sculpture Project* inspiriert. Dies befasst sich mit der Provenienzbestimmung mittelalterlicher Skulpturen (z. B. von der Kathedrale Notre-Dame de Paris) und hat eine beachtliche Datensammlung von INAA-Daten zu Steinbrüchen, hauptsächlich aus den französischen Regionen Île-de-France, Normandie, Burgund und Périgord sowie von französischen Monumenten und britischen Kathedralen hervorgebracht [127] [128]. Die Daten sind im Internet abrufbar, siehe [16]. Sie wurden durch petrografische Untersuchungen ergänzt und mit multivariaten Methoden (PCA und Diskriminanzanalyse) ausgewertet. Mittlerweile wurde eine größere Anzahl an Publikationen veröffentlicht, die Liste wird ebenfalls auf der Webseite des Projektes aktualisiert. Das Projekt wurde vor einigen Jahren von einem seiner Mitwirkenden, Kurator C.T. LITTLE vom New Yorker *Metropolitan Museum of Art*, in Mainz vorgestellt und die Möglichkeiten eigener Forschungen in der Gesteinsanalyse mittels Neutronenaktivierungsanalyse diskutiert.

Das Projekt ist eine Kooperation innerhalb der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* zwischen dem *Institut für Vor- und Frühgeschichte* und dem *Institut für Kernchemie / TRIGA Mainz*. Während der vergangenen Jahre hat es darüber hinaus Zusammenarbeiten mit verschiedenen Einrichtungen gegeben, die das Projekt fachlich unterstützt und z.T. auch mit Probenmaterial versorgt haben. Namentlich sind dies das *Institut für Geowissenschaften* der Universität Mainz, die *Generaldirektion Kulturelles Erbe Rheinland-Pfalz* mit der *Direktion Landesmuseum Mainz* und dem *Institut für Archäologie und Naturwissenschaften*, das *Institut National de Recherches Archéologiques Préventives* (INRAP), *Direction interrégionale Grand-Est nord* in Frankreich und dem *Gallo-Romeins Museum Tongeren* in Belgien. Zudem wurden an der PGAA-Anlage der *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)* in Garching bei München Messungen zur Qualitätssicherung und Ergänzung des Datensatzes durchgeführt.

#### 4.4.1 Fragestellungen

Für das eigene Projekt ergab sich eine Reihe von Fragestellungen – archäologischer und methodischer Natur. Die erfolgreichen Herkunftsbestimmungen vorheriger Projekte und im Besonderen des *Limestone Provenance Sculpture Project* zeigten, dass Provenienzanalysen von Kalksteinobjekten prinzipiell funktionieren, auch mittels INAA. Dennoch gibt die Geologie letztlich die Zusammensetzung der Gesteine vor und legt fest, ob für ein bestimmtes Gebiet die Homogenität in einzelnen Lagerstätten hinreichend ausgeprägt ist im Vergleich zur regionalen und überregionalen Variabilität. Es stellt sich also zunächst die Frage nach der grundsätzlichen Machbarkeit.

Daran schloss sich die Planung der Vorgehensweise hinsichtlich Probenauswahl und -beschaffung, Probennahme, Bestrahlung, Messung und Datenanalyse an. Bezüglich der Probennahme wurde ein besonderes Augenmerk auf eine kontaminationsarme Probennahme gelegt. Für die Messungen wurden hohe Ansprüche an die Genauigkeit gelegt, besonders im Hinblick auf die Vergleichbarkeit und eine mögliche zukünftige Weiterverwendung des Datensatzes. Die möglichst präzise Trennung verschiedener Probengruppen sollte unter anderem mit Hilfe von multivariaten statistischen Verfahren optimiert werden. Insbesondere stellte sich die Frage nach der rechnerischen Trennbarkeit der Messresultate zweier Lagerstätten, welche nur wenige Kilometer auseinanderliegen.

Nicht zuletzt war mit den zu ermittelnden Provenienzen archäologischer Erkenntnisgewinn verknüpft. Der heutige Wissensstand zum römischen Bauwesen, Steinhandel und Transportnetz weist noch Lücken auf. Zuordnungen von Baumaterialien zu ihren ursprünglichen Lagerstätten helfen, diese zu schließen. Daher wurde darauf hingearbeitet, die Provenienz archäologischer Objekte von verschiedenen Fundorten zu bestimmen. Dies hilft umgekehrt auch, die Frage zu klären, ob wirklich so viele Objekte aus einer bestimmten Lagerstätte entstammen, wie bisweilen der Lagerstätte „Norroy“ zugerechnet werden (siehe Abbildung 4.4). Ein Problem ist nämlich, dass das geschätzte Abbauvolumen möglicherweise zu gering für alle bisher vermuteten Provenienzen ist (siehe dazu auch Abschnitt 4.5.1). Letztlich lassen sich durch die archäologische Analyse zugeordneter Fundstücke die römischen Steinbrucharbeiten indirekt datieren.



Abbildung 4.4: Bis hinab zur Grundplatte aus nichtabbauwürdiger Qualität vollständig ausgebeuteter Bereich im Steinbruch bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson: Ein möglicher Widerspruch zwischen Provenienzen und Abbauvolumen (näheres siehe Text).

Am Material von römischen Fundobjekten aus der heutigen Stadt Tongeren in Belgien wurden im Vorfeld bereits umfassende petrografische Untersuchungen anhand von Schliffen und Mikrofaziesanalysen durchgeführt. Die Provenienz mittels INAA und multivariater Statistik wurde in Mainz ohne Kenntnis der vorherigen Ergebnisse des *Gallo-Romeins Museum Tongeren* bestimmt. Die Frage war, ob die jeweiligen Aussagen zur Herkunft der Proben mit den Erkenntnissen des Museums übereinstimmen.

#### 4.4.2 Vorarbeiten

Erste Ergebnisse wurden in den im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit betreuten Examens-, Diplom- und Masterarbeiten von U. STEIGNER, J.P. NEUMANN und M. LUTZ erarbeitet. Diese werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Grundlage der kontaminationsarmen Probennahme waren zudem die vorherigen Versuche von S. ZAUNER und D. RIETH mit einer hochreinen Wolframelektrode im Institut für Kernchemie. In diesem Abschnitt werden bereits einige Untersuchungsobjekte erwähnt. Eine umfassendere Beschreibung dieser

und weiterer Fundstücke sowie einiger relevanter Lagerstätten ist in Abschnitt 4.5 aufgeführt.

In der Arbeit von U. STEIGNER wurden einige Proben aus dem Steinbruch „Maidières“ und der von INRAP ausgegrabenen römischen „Villa Larry“ untersucht. Mittels bivariaten („zwei Merkmale vergleichenden“) Streudiagrammen, z. B. als Auftragung der Elemente Lanthan und Scandium, konnte eine Provenienz der römischen Säulenfragmente aus dieser Lagerstätte mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Außerdem wurden die Ergebnisse mit den bereits zuvor ermittelten Daten des Steinbruches bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson verglichen. Auch hier konnte keine Übereinstimmung gefunden werden. Die Herkunft des Baumaterials war aufgrund der geografischen Nähe zu den Lagerstätten postuliert worden. Die Archäologen des Projektes nehmen daher an, dass Norroy eventuell nicht für den lokalen Markt produzierte. Unerwarteterweise deutete sich außerdem eine klare Unterteilung der Säulenfragmente in zwei Gruppen an. Als Erklärungsmöglichkeit wurde eine Provenienz aus zwei unterschiedlichen Lagerstätten angeführt. Die Ergebnisse einiger Elementkonzentrationen der INAA wurden mit RFA-Messungen am Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz verglichen. Sie zeigten größtenteils eine Übereinstimmung. [129]

M. LUTZ verfasste seine Arbeit über verschiedene archäologische Materialien – historische Schlacken, Sinter und marine Kalksteine. Darunter befanden sich auch einige Proben aus den Überresten der Moselbrücke „Le Spitz“, die in der Nähe der Steinbrüche bei Pont-à-Mousson in Frankreich gefunden wurden. Neben bivariater Datenanalyse wurden erste Cluster- und Hauptkomponentenanalysen für den Datensatz der Moselbrücke durchgeführt. Der Datensatz konnte in mehrere Gruppen aufgeteilt werden, zeigte also keine einheitlich homogene Struktur. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit noch einmal näher untersucht. [130]

Die Arbeit von J.P. NEUMANN gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird ein umfassender archäologischer Überblick über die römische Steinindustrie im Gebiet der Flüsse Rhein und Mosel geliefert. Der zweite Teil befasst sich

mit der Analyse von einigen Fundstücken des belgischen *Gallo-Romeins Museum Tongeren*. Diese wurden aus den Überresten der ehemals römischen Stadt *Atuatuca Tungrorum*, an der Stelle des heutigen Tongern (fläm. Tongeren), geborgen. Die Provenienz der untersuchten Proben konnte in einer der Lagerstätten bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson verortet werden. Dies stimmt mit den Befunden der Mikrofaziesanalyse des Gallo-Romeins Museum überein. Die Daten der Steinbrüche „Maidières“ und „Norroy-Nord“ wurden in diese Arbeit miteinbezogen und eine Trennung der Teildatensätze versucht, um die Proben aus Tongeren geografisch präziser einordnen zu können. Auch wenn eine Trennung ohne größere Überschneidung mit der bivariaten Datenanalyse letztlich nicht möglich war, deutete sich eine Unterscheidung bei der Betrachtung des Elements Samarium jedoch bereits an. Es zeigten sich außerdem deutliche Unterschiede in den Elementkonzentrationen zwischen der Abbauschicht und den übrigen Gesteinsschichten. [101]

Für die vorliegende Arbeit wurden die gesamten Spektren neu ausgewertet und die Konzentrationswerte komplett neu errechnet, um Unterschiede zwischen den verschiedenen Arbeiten in der Auswahl der Gammalinien und der benutzten Effizienzkalibrierungen auszuschließen. Diese sind im Allgemeinen zwar gering, dennoch könnten bereits geringe Abweichungen die Provenienzanalysen beeinträchtigen. Zudem wurden einige weitere Korrekturfaktoren eingefügt, um systematische Abweichungen zwischen den verschiedenen Bestrahlungspositionen und Messplätzen auszuschließen. Die Grundaussagen der oben erwähnten und in sich abgeschlossenen Arbeiten bleiben davon unberührt.

## 4.5 Die Untersuchungsobjekte

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit untersuchten archäologischen Funde und die prospektierten Lagerstätten vorgestellt. In Abbildung 4.5 sind die Orte der jeweiligen Probennahmen großräumig für einen ersten Überblick zusammengestellt. Angesichts des großen Gebietes der für dieses Projekt interessanten römischen Provinzen schied eine flächendeckende Beprobung sämtlicher infrage kommender Steinbrüche aus. Daher wurden die Lagerstätten primär anhand archäologischer Vorkenntnisse ausgewählt.



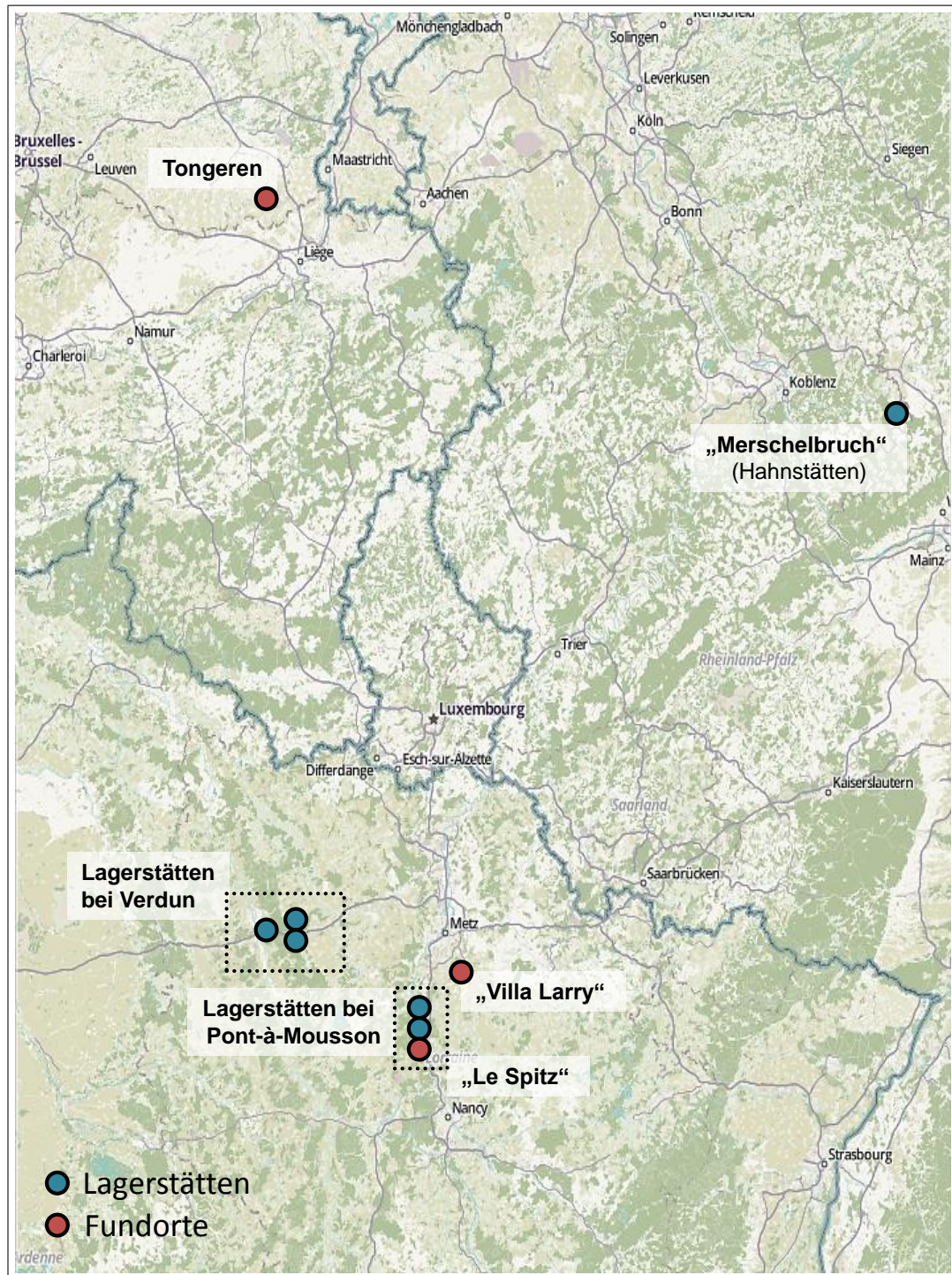


Abbildung 4.5: Übersichtskarte zu den Fundorten und Lagerstätten (1:2 Mio.). Kartenmaterial (ohne Markierungen): © OpenStreetMap-Mitwirkende, Humanitarian OpenStreetMap Team (Kartendaten: ODbL, Kacheln: CC-BY-SA), Karten und Lizenzdaten abrufbar unter [www.openstreetmap.org](http://www.openstreetmap.org).

Der größte Teil der Fundstücke und der Kalksteinbrüche entstammen der französischen Region Lothringen (franz. *Lorraine*), weitere aus der belgischen Stadt Tongeren (franz. *Tongres*, dt. *Tongern*), die in der Provinz Limburg liegt. Außerdem wurden Proben zu Vergleichszwecken aus dem *Merschelbruch*, einer Kalksteinlagerstätte in Hahnstätten (Rheinland-Pfalz), genommen. Ein Teil des Materials aus einer Lagerstätte bei Norroy-lès-Pont-à-Mousson in Lothringen lag bei Beginn dieser Arbeit bereits vor und wurde von J.-D. LAFFITE von INRAP zur Verfügung gestellt. Weitere Probenentnahmen im Feld wurden unter ortskundiger, archäologischer und geologischer Begleitung durchgeführt.

Da der Steinbruch bei Norroy in der Römerzeit eine zentrale Stellung einnahm, wurde diese Lagerstätte besonders intensiv beprobt. Zur Abgrenzung wurde Material aus der unmittelbaren geografischen Nähe zu Norroy (Maidières), aber auch aus größerer Entfernung (Verdun, Merschelbruch) gesammelt. Parallel zu den Lagerstätten wurden Gesteinsproben von diversen archäologischen Fundorten beschafft. Die Provenienz der Proben war weitgehend unbekannt. Eine Ausnahme stellten die Objekte aus der Stadt Tongeren in Belgien dar, die bereits vom ortsansässigen Gallo-Romeins Museum genauer untersucht und beschrieben wurden. Ausführliche Angaben zu den einzelnen Probengruppen sind nachfolgend aufgeführt.

### 4.5.1 Kalksteinlagerstätten

#### Norroy-Gruppe

Linksseits der Mosel befinden sich nahe des in Lothringen gelegenen Ortes Pont-à-Mousson mächtige Kalksteinvorkommen aus dem Zeitalter des Jura. Aufgrund der Bekanntheit eines der antiken Steinbrüche in diesem Gebiet werden die Lagerstätten in diesem Umfeld in der vorliegenden Arbeit auch als „Norroy-Gruppe“ bezeichnet (siehe auch die Karte in Abbildung 4.6).



Der antike römische Steinbruch „**Norroy**“ in der Nähe des lothringischen Ortes Norroy-lès-Pont-à-Mousson ist der Archäologie schon seit längerem bekannt. Wie erwähnt, fand er 1926 bereits in [95] Erwähnung. Sein Material ist von feiner, gleichmäßiger Struktur und heller, warmweißer Farbe. In der Abhandlung [98] von BEDON aus dem Jahr 1981 werden einige Verwendungen des Kalksteins aus Norroy angeführt: So soll das Fundament des bedeutenden Aquädukts von Gorze aus Gestein des Tals von Ars à Gravelotte stammen. Beide Orte liegen bei Metz in Lothringen. Für die Bögen und das Gesims des Bauwerks wurde offenbar der qualitativ hochwertigere und fein strukturierte Kalkstein aus Norroy bevorzugt und ein längerer Transportweg in Kauf genommen als für das übrige Material. Auch bis nach Strasbourg, Mainz, Bonn und Neijmegen (Nimwegen) soll der Baustoff geliefert worden sein – all diese Städte liegen entlang der Flussläufe von Rhein und Mosel. Berühmt ist der zunächst vom römischen Militär betriebene Steinbruch aber auch für die erhaltenen Weihaltäre der Gottheit der Steinbrucharbeiter *Hercules Saxonus*. In den Arbeiten von RÖDER [131], STRIBRNY [106] und [132] (für Maastricht) werden eine ganze Reihe weiterer römischer Hinterlassenschaften genannt, die Norroy zugeordnet wurden. Darunter sind auch etliche Objekte aus *Mogontiacum*, dem heutigen Mainz. Weißer Kalkstein war im ersten und zweiten Jahrhundert nach Christus in den römischen Rheinprovinzen und bis ins dritte Jahrhundert zumindest noch lokal der am meisten genutzte Werkstein, bevor er danach teilweise durch Moselsandstein ersetzt wurde [131] [101].

Josef RÖDER war im 20. Jahrhundert einer der führenden archäologischen Experten für römischen Steinabbau. RÖDERs Arbeiten wirkten weit über seinen Tod im Jahr 1974 hinaus. Er beschäftigte sich unter anderem auch mit der Lagerstätte bei Norroy und wies dort als erster Spuren römischer Steinbearbeitung nach. Der antike Steinabbau wurde laut RÖDER in langen Bahnen übertage durchgeführt. Das Areal von etwa drei Quadratkilometern Fläche beschreibt er als zerklüftet mit Kalksteinbänken von welliger Struktur. [131] [133] [106][101] Dies konnte auch durch eigene Beobachtungen vor Ort bestätigt werden. Die sichtbaren Abbauf Flächen treten an verschiedenen Stellen zutage. Dazwischen bedeckt teils dichter Pflanzenbewuchs mit Buschwerk und Bewaldung den ehemaligen Steinbruch.

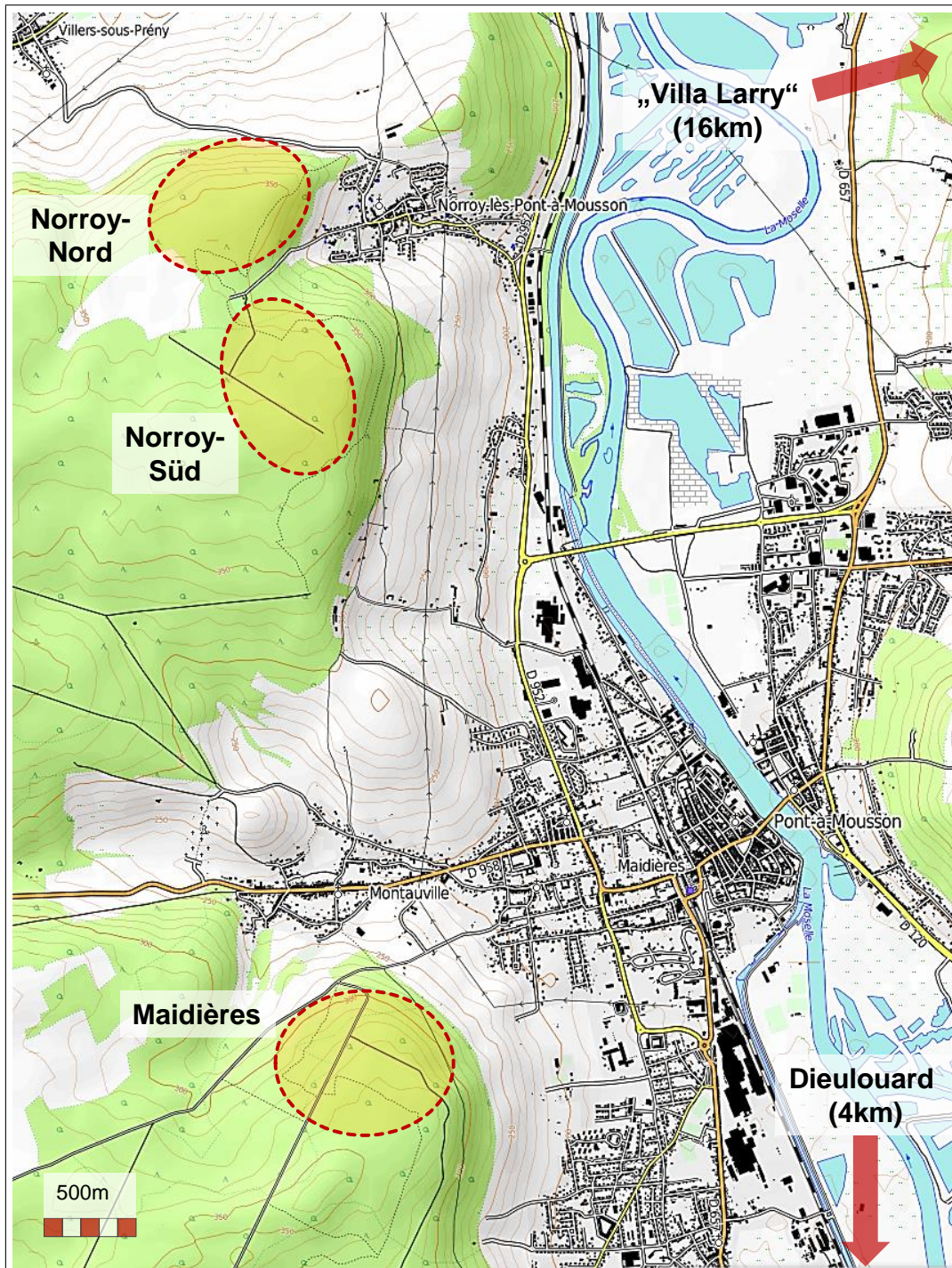


Abbildung 4.6: Die Lagerstätten bei Pont-à-Mousson. Kartenmaterial (ohne Markierungen): Kartendaten: © OpenStreetMap-Mitwirkende, SRTM | Kartendarstellung: © OpenTopo-Map (CC-BY-SA).

STRIBRNY beschreibt in [106] die Mächtigkeit der im Bajocium<sup>9</sup> entstandenen homogenen Kalksteinschicht mit insgesamt ca. 50 m. Sie nennt als Zusammensetzung im Mittel 72% Bioklasten<sup>10</sup>, davon überwiegend Echinodermen (Stachelhäuter) sowie 28% Sparitzement<sup>11</sup>. Nach und nach lagerten sich im Mesozoikum (Zeitalter Trias, Jura und Kreide) bis in das Tertiär im *Pariser Becken*, das in diesem Zeitraum meist mit einem Meer gefüllt war, insgesamt 3000 m Sedimente ab, darunter auch der betrachtete Jurakalkstein [135]. Lothringen befindet sich am Ostrand des Beckens.

Der Steinabbau des römischen Militärs lässt sich anhand von Fundstücken in den Zeitraum von mindestens 4 n. Chr. bis in die flavische Zeit, die 96 n. Chr. endete, eingrenzen. Daran schloss sich offenkundig eine private Steingewinnung an. Zusätzlich zum Wirken der Römer wurden spätere Abbauspuren entdeckt, die in das Mittelalter oder in die Neuzeit einzuordnen sind. RÖDER schätzt das über alle Zeiten aufsummierte Abbauvolumen auf bis zu 200.000 m<sup>3</sup> und stellt klar, dass auch diese Menge nicht ausreicht, um die gesamten römischen Exporte hochwertigen weißen Kalksteinmaterials zu erklären. Demnach sollte es einerseits weitere Quellen geben und andererseits dürften einige bisher „Norroy“ zugeschriebene Provenienzen unzutreffend sein. [131] [101] Ob Röders Schätzung zutrifft ist allerdings auch nicht unumstritten.

Ab 2008 untersuchte J.-D. LAFFITE von INRAP die Steinbrüche eingehender und konnte weitere Spuren römischer Steinbruchtätigkeit ausmachen, darunter ein halbfertiges Säulenfragment<sup>12</sup>. Er lieferte außerdem die bislang umfassendste Beschreibung des Areals. Bisher sind die Ergebnisse dieser Arbeit noch nicht veröffentlicht. Es gibt aber einige Veröffentlichungen von LAFFITE zur römischen „Villa Larry“, die etwa 20 km östlich von den Steinbrüchen gefunden wurde (siehe weiter unten in diesem Abschnitt).

<sup>9</sup> Der Zeitabschnitt des Mitteljura lässt sich in den Zeitraum von vor 170,3 ± 1,4 Mio. Jahren bis vor 168,3 ± 1,4 Mio. Jahren einordnen [134].

<sup>10</sup> Dies sind Überreste und Bruchstücke von Lebewesen, wie z. B. Kalkschalen.

<sup>11</sup> Aus Porenwässern ausgefallter, kristalliner Calcit, der die Lücken im Kalkstein besetzt und das Gestein somit verfestigt.

<sup>12</sup> Leider wurde dieses mittlerweile von Unbekannten aus dem Steinbruch abtransportiert.

Proben wurden im Nordteil sowie im bisher wenig untersuchten Südteil des Steinbruches genommen, weitere in einem Steinbruchgebiet 4 km weiter südlich. Es liegt ebenfalls linksseits der Mosel und wie „Norroy“ auf einer Anhöhe über dem Flusstal. Direkt nordwestlich liegt die Gemeinde Montauville, nordöstlich die Gemeinde Maidières, die wiederum im Osten mit der größeren Ortschaft Pont-à-Mousson zusammengewachsen ist. Die Lagerstätte wird in dieser Arbeit nach der nahen Ortschaft „**Maidières**“ benannt. Das Gebiet ist von ähnlicher Topografie wie in „Norroy“, es finden sich jedoch weder offensichtliche Abbauspuren noch größere Aufschlüsse. Bei der Begehung wurde ein tiefer, kreisrund gemauerter Schacht von etwa 2 m Durchmesser aufgefunden, der allerdings weder datiert noch seine Funktion erklärt werden konnte. Im Gelände liegen Kalksteinbrocken unterschiedlicher Größe verteilt, von denen einige Proben genommen wurden. Durch seine geografische Nähe eignete sich der Steinbruch gut zur Erstellung eines Vergleichsdatensatzes.

### **Verdun-Gruppe**

In der Nähe der an der Maas gelegenen lothringischen Stadt Verdun befinden sich einige Lagerstätten von hellem Kalkstein. An der geologisch-archäologischen Erkundung dieser Steinbrüche nahmen 2013 Wissenschaftler aus Belgien, Frankreich und Deutschland teil. In allen drei Lagerstätten wurde der anstehende Fels der untersten Abbausohle unterhalb der Deckschichten beprobt. Die folgenden Informationen wurden von KUHLEN mitgeteilt [136].

Die Lagerstätte „**La Falouse**“ liegt zwei Kilometer südlich des Ortes Belleray auf der linksseitigen Niederterrasse der Maas. Die Abbauwände weisen eine Höhe von etwa 15 m bis 20 m auf, entlang einer etwa 300 m breiten Abbaufont. Es gab offenbar eine ausgedehnte frühneuzeitliche Nutzung, teilweise in Hohlräumen unter der oberflächennahen Deckschicht. Die römerzeitlichen Abbauspuren sind fast vollständig ausgelöscht und nur noch in geringfügigen Resten am Nordrand des Bruches festzustellen. Das Areal ist heutzutage stellenweise mit einigen Büschen überwuchert.



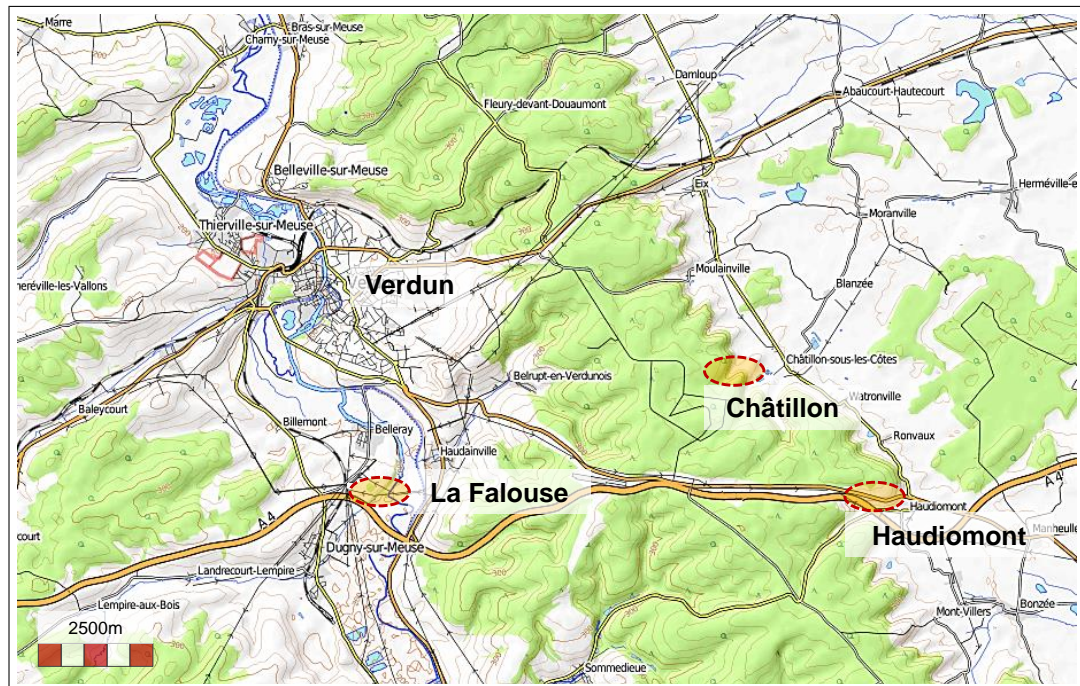


Abbildung 4.7: Die Steinbrüche bei Verdun. Kartenmaterial (ohne Markierungen): Kartendaten: © OpenStreetMap-Mitwirkende, SRTM | Kartendarstellung: © OpenTopoMap (CC-BY-SA).

Der Steinbruch „**Châtillon**“ liegt bei der Ortschaft Châtillon-sous-les-Côtes am Rande eines Plateaus südöstlich von Verdun. Er befindet sich in einem Mischwald in einer trichterförmigen Senke inmitten von gegrabenen Erdstellungen aus dem Ersten Weltkrieg. Die etwa 80 m breite historische Abbauwand weist geringe Spuren von Meißeln auf. Diese könnten aus antikem oder frühneuzeitlichem Abbau stammen, sind aber nicht sicher datierbar. BEDON fasst in [98] zusammen, dass alles darauf hindeutet, dass römische Architekten für ihre Gebäude unter anderem Material aus dieser Lagerstätte verwendeten.

Im Kalksteinvorkommen „**Haudiomont**“ sind keine antiken Abbauspuren erkennbar. Er liegt auf einem landwirtschaftlich genutzten Plateau der Mittelterrasse des Maastals etwa zehn Kilometer südöstlich von Verdun. Es wird dort auch heute noch Abbau zur Schottergewinnung betrieben. Das Areal ist durch die Steinbruchtätigkeit stark überformt und weist Abraumhalden sowie Gruben auf, am Rande ist es verbuscht.

## Merschelbruch

Von den bisher aufgezählten Lagerstätten unterscheidet sich der „**Merschelbruch**“ bei Hahnstätten geologisch und geografisch. Er sollte sich also bzgl. der Elemente deutlich von allen anderen Lagerstätten abheben und wurde deshalb zur Kontrolle der eingesetzten Methoden beprobt. Es handelt sich dabei um einen modernen Steinbruch, der erst in der heutigen Zeit errichtet wurde. Nach [137] gehört dieser Riff- und Massenkalk aus dem Devon<sup>13</sup> mit zu den geologisch ältesten Kalksteinvorkommen in Rheinland-Pfalz. Es wird aufgrund der hohen Materialreinheit häufig für die chemische Industrie abgebaut. Das Gestein weist eine hellgraue Farbe auf. Die Proben wurden freundlicherweise von der Firma *Schaefer Kalk GmbH & Co KG* zur Verfügung gestellt.

## 4.5.2 Archäologische Funde

### Villa Larry

Beim Ausbau des südlich von Metz gelegenen Flughafens *Aéroport Metz Nancy Lorraine* wurden 2003 die Überreste einer gallo-römischen Siedlung mit einer großen Villa gefunden. Sie wurde nach dem Hof Larry, auf dessen Gelände sie entdeckt wurde, „**Villa Larry**“ genannt. Sie liegt direkt südlich der heutigen Ortschaft Liéhon und ist etwa 15 km Luftlinie vom Zentrum von Metz entfernt. Die Rettungsgrabungen von INRAP dauerten bis in das Jahr 2008 an. Es wurden Reste von Bodenmosaiken, Wandmalereien und eine Thermenanlage aufgefunden. Es wird angenommen, dass die Villa ab dem ersten Jahrhundert nach Christus bewohnt wurde. Etwa Mitte des vierten Jahrhunderts wurde sie dann zerstört und die Lage weiter als Bauernhof genutzt. Die Siedlungsfläche wird in einen 4,5 ha großen *pars rustica* („Wirtschaftsbereich“) und einen 1,5 ha umfassenden *pars urbana* („Wohnbereich“) gegliedert. Aus ersterem stammen die von INRAP zur Verfügung gestellten Proben von vier Säulenfragmenten. Aufgrund der Nähe zur Kalksteinlagerstätte „Norroy“ erscheint eine Provenienz aus dieser Quelle zunächst als wahrscheinlich. [138] [139]

<sup>13</sup> Für die Periode des Devon im Zeitalter des Phanerozoikum wird nach [134] ein Zeitraum von vor 419,2 ± 3,2 Millionen Jahren bis vor 358,9 ± 0,4 Millionen Jahren angesetzt.

## Le Spitz

In der heutigen Ortschaft Dieulouard, die etwa 10 km südlich von der Lagerstätte „Norroy“ bzw. 30 km südlich von Metz linksseits der Mosel liegt (jeweils Luftlinie), gab es bereits in der Antike eine Siedlung an einem wichtigen Straßenübergang: Das römische *Scarponna*. Dort wurde eine Brücke aus der Karolingerzeit (9. Jh. n. Chr.) entdeckt, welche aus mehreren hundert wiederverwendeten römischen Kalksteinblöcken errichtet worden war. Der Fund wird als „**Le Spitz**“ bezeichnet. Ein detaillierter Fundbericht wurde von BOULANGER und GUCKER in [140] veröffentlicht. [136]

## Funde aus Tongeren

Die Siedlung *Atuatuca Tungrorum* wurde bereits im Jahr 15 v. Chr. vom römischen Militär gegründet. Sie entwickelte sich bald zu einem wichtigen Zentrum des Handels und wurde im zweiten Jahrhundert nach Christus Municipium<sup>14</sup> [141]. Sie war mit der *via belgica* auf dem Landweg und der Maas, die über den damals in gewissem Maße schiffbaren Nebenfluss Jeker erreichbar war, ausgezeichnet an das römische Transportnetz angeschlossen [142]. [101]

In die Stadt ließ man hochwertige Steinmaterialien transportieren und sie dort verbauen. Diese kamen zum Teil aus weit entfernten Regionen, die im Einflussbereich des Imperiums lagen. Ein Forschungsprojekt unter Beteiligung des Gallo-Romeins Meuseum Tongeren konnte mit Hilfe petrografischer Untersuchungen feststellen, dass im Jupitertempel der Stadt Gesteine aus Frankreich, Italien, der Türkei, Griechenland und sogar aus Ägypten verbaut wurden. Für das Exterieur wurde unter anderem Kalkstein aus der Lagerstätte bei Norroy verwendet. Norroy-Kalkstein ließ sich aber auch an weiteren Orten innerhalb der Stadt und dessen Umland nachweisen. [143] [144] [145] Durch die bereits ermittelten Provenienzen ergab sich die Gelegenheit, zu testen, ob petrografische Methoden und die eigenen INAA-Untersuchungen konform sind. Dazu wurden die vom Gallo-Romeins Museum Tongeren bereitgestellten Proben zunächst ohne Kenntnis der Probeninformationen und Provenienzen untersucht (siehe auch Abbildung 4.8 und für Analyseergebnisse Abschnitt 4.7).

<sup>14</sup> Eine besondere Rechtsstellung, die unter anderem die Stadtbewohner betraf. Über die Jahrhunderte war der Status einem gewissen Wandel unterzogen.

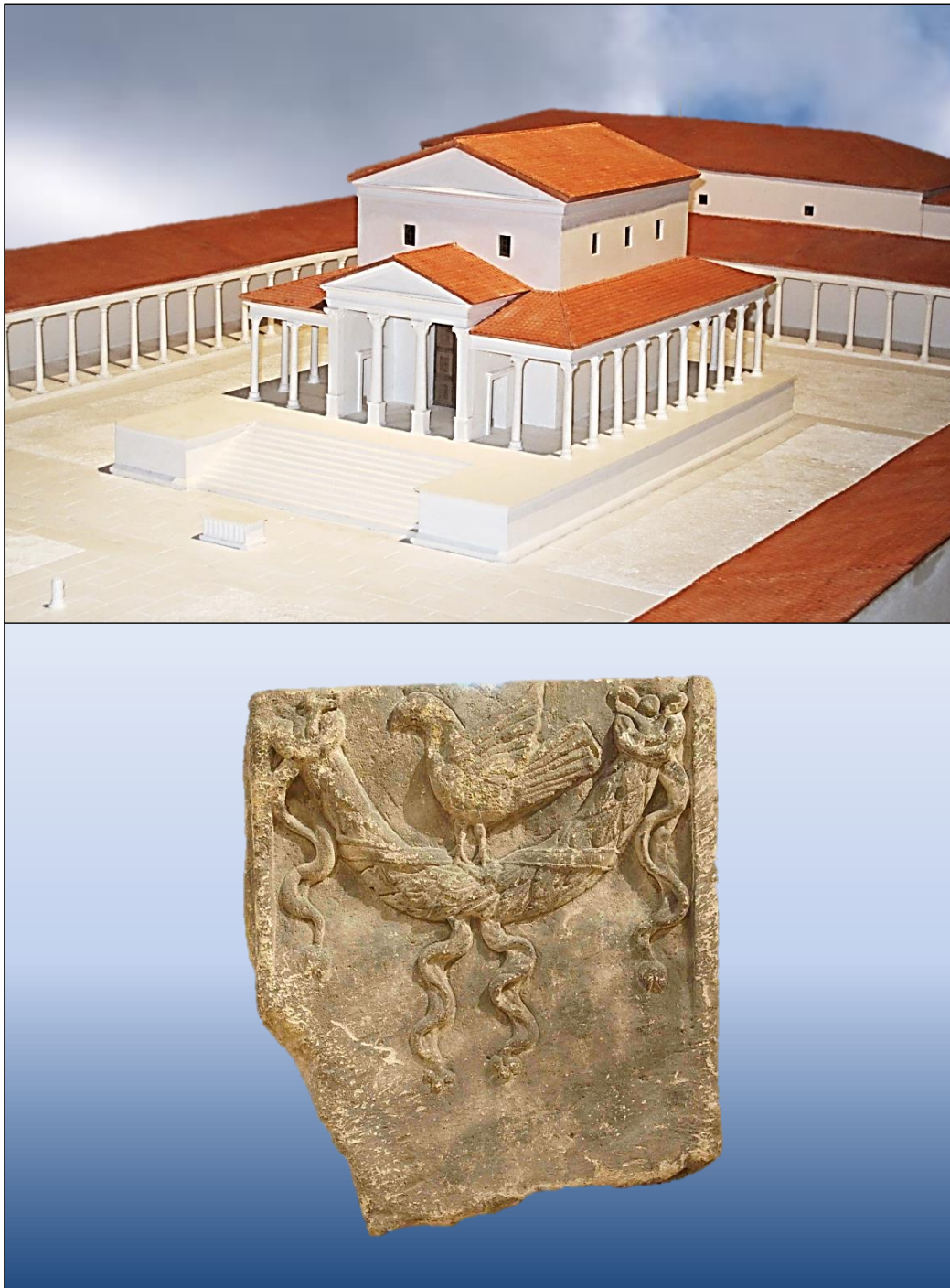


Abbildung 4.8: Oben: Modell des Jupiter-Tempels von Atuatuca Tungrorum. Unten: Fragment von einem Pilaster aus einer Grabkammer (Probe GRM 2844, Fotografie: © Gallo-Romeins Museum, mit freundlicher Genehmigung), Datierung 140 bis 190 n. Chr., Material ist Kalkstein aus Norroy. Die Abbildungen sind Bildmontagen. Die abgebildeten Objekte sind Exponate des Gallo-Romeins Museum Tongeren. Vom Tempel, dem Pilaster und weiteren Objekten wurden Proben mit INAA analysiert.



## 4.6 Ermittlung der Konzentrationsdaten

In diesem Abschnitt wird der Prozess von der Probenentnahme bis hin zu den fertigen Rohdaten, d. h. den vollständigen mit der INAA erfassbaren Konzentrationswerten sämtlicher Proben, beschrieben. Der Ablauf der Datengewinnung lässt sich wie folgt grob einteilen in *Probennahme, Planung und Durchführung der Bestrahlung, Gammaskpektrometrie* und *Konzentrationsberechnung*. Die weitere Verarbeitung der Daten, die bi- und multivariate Datenanalyse, ist Gegenstand des darauffolgenden Abschnitts.

### 4.6.1 Kontaminationsarme Beprobung der Steine

Die Steinproben besitzen Massen im Bereich von hundert Gramm bis zu einigen Kilogramm – sie konnten daher aufgrund ihrer Abmessungen nicht im Ganzen bestrahlt werden, sodass ein weiterer Probennahmeschritt nötig wurde. Hierfür wurde der Kalkstein angebohrt und somit schließlich ein feines Pulver erzeugt. Dabei galt es erstens, eine mögliche Inhomogenität des Materials zu beachten, da eine singuläre Beprobung an einer beliebigen Stelle unter Umständen nicht repräsentativ für den gesamten Stein gewesen wäre. Um einen Eindruck vom Grad der Homogenität zu erhalten, wurden für ausgewählte Steine an jeweils drei verschiedenen Stellen Teilproben genommen. Diese wurden später auch separat bestrahlt, ausgewertet und verglichen. Zweitens musste sichergestellt werden, dass Verwitterungsrückstände und Pflanzenbewuchs (z. B. Moos) an der Gesteinsoberfläche nicht zu einer Verfälschung der ermittelten Werte führen. Es wurde daher bevorzugt an frischen Bruchkanten zerbrochener Steine beprobt (siehe auch Abbildung 4.9). Zweitens wurde vorher die Oberfläche um den geplanten Beprobungspunkt abgetragen, wenn die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Abplatzen von Schmutzpartikeln bestand. Das Material aus den ersten Millimetern des Bohrloches wurde sicherheitshalber verworfen. Drittens bestand auch ein Kontaminationsrisiko durch Abrieb des Bohrkopfes während der Probenentnahme.

Zur Herstellung der Einzelproben für die Bestrahlung im Reaktor wurden modifizierte Elektroden des Typs WP gemäß der Norm DIN EN 26848 verwendet. Diese bestehen zu mindestens 99,8 % aus reinem Wolfram und wurden ange-

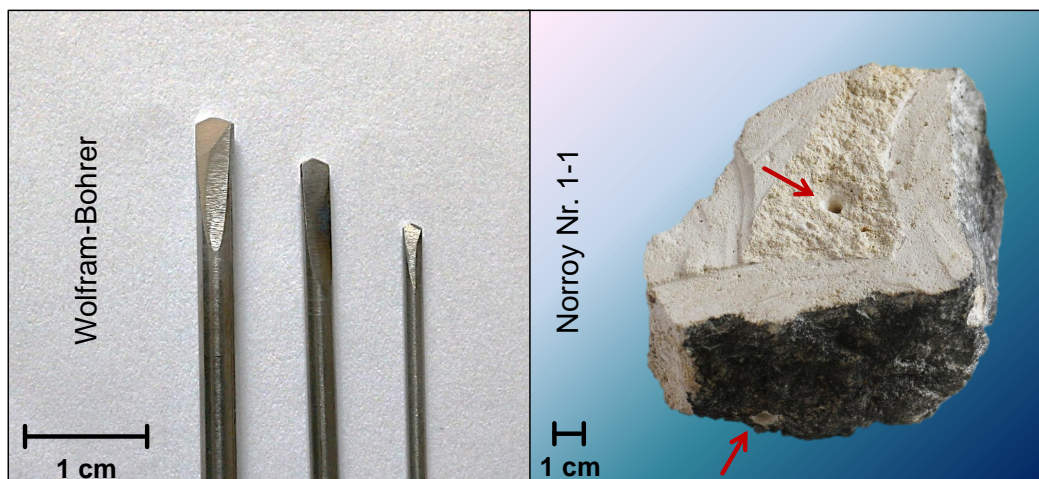


Abbildung 4.9: Links: Wolframbohrer verschiedener Größen, von der institutseigenen Werkstatt aus hochreinen Wolframelektroden gefertigt. Rechts: Bohrlocher nach Probennahme an einem Kalkstein aus Norroy. Die Fotografie im rechten Bild wurde zusammen mit J.P. NEUMANN erstellt.

schliffen, um sie als Bohrköpfe verwenden zu können. Ziel war es, mögliche Kontaminationen durch Abrieb bei der Probennahme so weit wie möglich zu reduzieren und auf ein einzelnes Element zu beschränken. Dieses wurde von der Datenanalyse ausgeschlossen. Wolfram besitzt insgesamt fünf stabile Isotope, von denen W-186 mit  $\sigma_{th} = 36 \text{ b}$  den größten Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt. Das durch die Reaktion  $^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$  produzierte W-187 besitzt außerdem viele, teils intensive Gammaemissionslinien. Diese Nachteile werden zum einen dadurch abgemildert, dass Wolfram mit einer Vickershärte von bis zu 650 [146] eines der härtesten reinen Metalle ist, die sich in der Natur finden. Wie bereits in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, gehört Kalkstein außerdem zu den Weichgesteinen mit relativ geringer Härte. Der größtenteils durch Abrieb resultierende Wolframanteil in den untersuchten Proben beträgt im Mittel  $68 \text{ ppm}_w$ <sup>15</sup> mit einer Standardabweichung von  $15 \text{ ppm}_w$ . Für Hartgesteine wie Granit oder Basalt würden sich Bohrer aus noch härteren Materialien empfehlen, zum Beispiel aus Carbiden. Bedingt durch die Halbwertszeit des W-187 von 23,7 h werden Messungen nach Kurzzeitbestrahlung wenig durch zusätzliche Gammalinien beeinträchtigt, da die erzeugte Aktivität nach einer Bestrahlungszeit  $t_{irr} = 60 \text{ s}$  nur 0,047% der Sättigungsaktivität erreicht. In den Spektren nach der Langzeitbestrahlung finden sich Linien von

<sup>15</sup> In abgebrochenen Steinresten waren um Größenordnungen niedrigere Werte zu finden.

W-187 hauptsächlich in Messungen nach einer Abklingzeit von etwa einem Tag, unter Umständen noch in den Messungen nach einer Woche. Spätere Messungen enthalten generell keine nachweisbaren Spuren des W-187 mehr.

Der Abgleich der Energien der zu analysierenden Linien mit denen des Wolfram zeigt, dass es nur wenige Überschneidungen gibt. Im Wesentlichen betrifft dies potentiell zur Auswertung relevante Isotope von Selen, Brom, Silber, Terbium, Ytterbium und Hafnium. Bis auf Brom werden diese Elemente jedoch in Messungen nach Abklingzeiten von einigen Wochen erfasst. Zudem wurde für die untersuchten Proben Selen, Silber und Hafnium nicht nachgewiesen. Brom besitzt mehrere auswertbare Linien, weshalb auf jene, die durch Wolfram überlagert sind, verzichtet werden kann. Zuletzt muss noch beachtet werden, dass Wolfram über  $(n, p)$ - bzw.  $(n, \alpha)$ -Reaktionen einen zusätzlichen Beitrag zu den Isotopen Ta-182 bzw. Hf-181 liefert. Die Werte beider Elemente lagen jedoch ohnehin unter der Nachweisgrenze und wurden daher nicht ausgewertet.

Die Eignung der handelsüblichen Bohrköpfe sowie der WP-Elektrode für den Zweck der Probennahme wurde bereits im Vorfeld zu dieser Arbeit am Institut für Kernchemie überprüft. Hierzu wurde ein römischer Grabstein, der selbst nur einen geringen Wolframgehalt aufweist, mittels verschiedener handelsüblicher Bohrer (Kernbohrer, Hartmetallbohrer und Steinbohrer) und der modifizierten Wolframelektrode beprobt. Die Konzentrationsprofile wurden anschließend mit denen von reinen Bruchstücken verglichen. Hierbei zeigte sich erstmals, dass sich die Verunreinigung durch Abrieb des Bohrkopfes mit Verwendung der Wolframelektrode tatsächlich auf ein einzelnes Element reduzieren lässt. In dieser Arbeit wurde zudem ein handelsüblicher Wolframcarbidfräser getestet. Obwohl es sich bei Wolframcarbid um noch härteres Material handelt, konnte bei der einzelnen Testbeprobung an devonischen Kalkstein nur eine vergleichsweise geringe Reduktion des Wolfram-Eintrags um den Faktor  $1,6 \pm 3\%$  erreicht werden. Daher wurden weiterhin WP-Elektroden verwendet. Eine Benutzung von Wolframcarbid könnte aber gegebenenfalls für härteres Probenmaterial interessant sein.

## 4.6.2 Vorbereitung und Durchführung der Bestrahlung

Ziel war es, mittels INAA ein möglichst umfassendes und genaues Konzentrationsprofil sämtlicher Proben zu erstellen. Um dies zu erreichen, sind für jede Probe prinzipiell mehrere Bestrahlungen und Messungen nötig. Für die Kalksteinmatrix wurde ein Bestrahlungs- und Messplan erstellt, der es einerseits ermöglichte, für die meisten erfassbaren Elemente hinreichend niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen, andererseits diente er dazu, den Messaufwand auf ein vertretbares Maß zu begrenzen und die verfügbare Messzeit optimal auszunutzen. Der Plan ist in Tabelle 4.1 für die Kurzzeitbestrahlung in der Rohrpostposition „RP2“ des TRIGA Mainz aufgeführt. Die Bestrahlung im Karussell des Reaktors ist in Tabelle 4.2 zu sehen. Grundsätzlich wurden von jeder Probe nach gründlicher Durchmischung (nur kräftiges Schütteln, um Probenverunreinigungen zu vermeiden) jeweils zwei separate Teilproben abgemessen. Für die Kurzzeitbestrahlung wurde eine Masse von 50 g bis 100 g eingewogen, für die Langzeitbestrahlung die doppelte Menge. Für die Verpackung des Gesteinspulvers wurden handelsübliche Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen verwendet. Sie wurden während der Probennahme, der Bestrahlung und der gammaspektrometrischen Messung genutzt. Zur Sicherheit wurden die Röhrchen mit den Pulverproben vor der Bestrahlung zusätzlich einfach in Polyethylen-Folie eingeschweißt. Ebenso wurde mit den Flussmonitoren (siehe Kapitel 2) verfahren. Flüssigkeiten wurden doppelt eingeschweißt.

Tabelle 4.1: Messplan der Kurzzeitbestrahlung (Dauer  $t_{irr} = 1$  min) in der Rohrpost (RP2).  $t_d$  und  $t_{mess}$  bezeichnen Abklingzeit bzw. Messdauer.

$t_d, t_{mess}$	Element	Nuklid	$E_\gamma$ (keV)
1 min / 10 min	Al	Al-28	1779
	Ca	Ca-49	3084, 4071
	I	I-128	443
	Mg	Mg-27	844, 1014
	V	V-52	1434
1 h / 30 min	Cl	Cl-38	1643, 2168
	Dy	Dy-165	95, 362
	K	K-42	1525
	Mn	Mn-56	847, 1811
	Na	Na-24	1369, 2754
	Sr	Sr-87m	388

Tabelle 4.2: Messplan der Langzeitbestrahlung ( $t_{irr} = 6$  h) im Karussell (K).

$t_d, t_{mess}$	Element	Nuklid	$E_\gamma$ (keV)
1 d / 1 h	As	As-76	559
	Br	Br-82	698, 777, 828, 1044
	Eu	Eu-152m	842, 963
	K	K-42	1525
	La	La-140	329, 487, 816, 1596
	Mn	Mn-56	847, 1811
	Na	Na-24	1369, 2754
	Sm	Sm-153	103
	Sr	Sr-87m	388
	U	Np-239	278
	W	W-187	480, 686
7 d / 8 h	As	As-76	559
	Ca	Ca-47	1297
	La	La-140	329, 487, 816, 1596
	Lu	Lu-177	208
	Na	Na-24	1369, 2754
	Nd	Nd-147	531
	Sb	Sb-122	564
	Sm	Sm-153	103
	U	Np-239	278
	Yb	Yb-175	396
14 d / 18 h	Ca	Ca-47	1297
	Ce	Ce-141	145
	Cr	Cr-51	320
	Fe	Fe-59	1099, 1291
	Lu	Lu-177	208
	Nd	Nd-147	531
	Rb	Rb-86	1077
	Th	Pa-233	312
	Yb	Yb-169	177, 198
> 30 d / 18 h	Ce	Ce-141	145
	Co	Co-60	1173, 1332
	Cr	Cr-51	320
	Cs	Cs-134	605, 796
	Eu	Eu-152	344, 779, 964, 1086, 1112, 1408
	Fe	Fe-59	1099, 1291
	Lu	Lu-177	208
	Rb	Rb-86	1077
	Sc	Sc-46	889, 1120
	Tb	Tb-160	879, 1178
	Th	Pa-233	312
	Yb	Yb-169	177, 198
	Zn	Zn-65	1116

Die Bestrahlungen sämtlicher Proben und Standards<sup>16</sup> fanden grundsätzlich im Dauerbetrieb des TRIGA Mainz bei einer Leistung von  $100 \text{ kW}_{th}$  statt. Die Teilproben zur Untersuchung von Elementen mit langlebigen Aktivierungsprodukten wurden jeweils für sechs Stunden bei einem Neutronenfluss  $\Phi_{th} = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  im Bestrahlungskarussell aktiviert. Das Karussell wurde, sofern es die Betriebsbedingungen zuließen, während der gesamten Bestrahlung gleichmäßig um den Reaktorkern gedreht. In diesem Fall wurden dem Probensatz drei Flussmonitore beigelegt. Ohne Rotation wurde jeder Bestrahlungsposition ein Monitor hinzugefügt. Nach der Bestrahlung wurden die Proben zum Abklingen der kurzlebigeren Radionuklide für mindestens weitere 15 Stunden im abgeschalteten Reaktor belassen. Für die anschließende Gammaspektrometrie wurden die Proben und Flussmonitore in unbestrahlte Röhren umgefüllt, um die unter Umständen in und am Verpackungsmaterial vorhandenen Verunreinigungen nicht mitzumessen. Die Probenmasse musste aufgrund von geringfügigen Verlusten beim Umfüllen neu bestimmt werden. Dies wurde zwecks Dosisminimierung erst nach der Messung und evtl. zusätzlicher Abklingzeit durchgeführt. Die Teilproben für die Kurzzeitbestrahlung wurden mittels des Rohrpostsystems innerhalb weniger Sekunden in den Reaktorkern transportiert, dort für exakt eine Minute bestrahlt und schließlich auf dem selben Weg wieder zurückgeholt. Der Fluss lag bei  $\Phi_{th} = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Die Kalksteinmatrix aktiviert sich selbst nur geringfügig – das für die Kurzzeitbestrahlung relevante Nuklid Ca-49 entsteht mit einer Bildungswahrscheinlichkeit von lediglich  $0,206 \cdot 10^{-2}$ , C-14 und O-19 liegen noch zwei bzw. vier Größenordnungen tiefer. Daher konnten die bestrahlten Proben in der Regel ohne zusätzliche Abklingzeit gehandhabt und ein bis zwei Minuten nach Bestrahlungsende gemessen werden. Mit den Elementstandards wurde für Lang- und Kurzzeitbestrahlung analog zu den Proben verfahren.

### 4.6.3 Gammaspektrometrische Messungen

Nach der Bestrahlung im Reaktor wurden die gammaspektrometrischen Messungen der aktivierten Proben sowie der Standards und der Zinn-Flussmonitore (siehe dazu auch 4.6.6) gemäß des Messplans durchgeführt. Im Institut für

---

<sup>16</sup> Flüssige und feste Elementstandards dienen zur quantitativen Elementbestimmung sowie zur Qualitätskontrolle.

Kernchemie standen für diesen Zweck eine Reihe von Messplätzen mit stickstoffgekühlten Detektoren aus hochreinem Germanium (HPGe) zur Verfügung, deren wichtigste technische Daten in Tabelle A.1 im Anhang zu finden sind. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde das Programm „GENIE 2000 - Gamma Messung & Analyse“ in der Version 3.2.1 von *Canberra Industries* verwendet. Es bietet einige Funktionen zur Automatisierung häufig verwendeter Analyseschritte. Zur qualitativen und quantitativen Elementbestimmung ist eine genaue Kalibrierung zur jeweiligen Detektor-Proben-Anordnung erforderlich. Für die Energie- und Halbwertsbreitenkalibrierung sowie für die Effizienzbestimmung wurde die kommerziell erhältliche Radionuklidmischung „QCY-48“ der Firma *Amersham* benutzt.

### **Kalibrierungen**

Für sämtliche Messpositionen wurden in regelmäßigen Abständen neue Kalibrierungen mit GENIE 2000 durchgeführt. Die energieabhängige Effizienzkurve wurde aus ein- bis mehrstündigen (äußere Messpositionen) QCY-48-Messungen und einer polynomialen Interpolation zwischen den Stützstellen berechnet. Dabei wurde jeweils an die nieder- und die hochenergetische Kurve ein eigenes Polynom angepasst und der Kreuzungspunkt in die Nähe des Maximums gelegt. Die Halbwertsbreiten- und Energiekalibrierung wurde ebenfalls mit dem Programm GENIE 2000 durchgeführt. Effizienz und Halbwertsbreite konnten letztlich für die jeweiligen Detektoren über die gesamte Nutzungsdauer als konstant angesehen werden. Die Energiekalibrierung wies gelegentlich Abweichungen in der Größenordnung von einigen Kiloelektronenvolt auf, insbesondere im höherenergetischen Bereich über zwei MeV, in dem QCY-48 keine Linien mehr liefert. Bei Bedarf wurde anhand bekannter Linien händisch nachkalibriert.

### **Begrenzung der Totzeit**

Gemessen wurde ausschließlich mit Zeitvorwahl. Hierbei wurde die *Livetime*  $t_{live}$  eingestellt, d. h. die Summe der Zeitintervalle, in der der Detektor Signale verarbeiten kann. Die *Totzeit*  $t_{dead}$ , die dadurch entsteht, dass die Messelektronik jeweils einen Moment (in der Größenordnung von  $10 \mu\text{s}$ ) benötigt, um die erzeugten Signale auszuwerten, wurde auf 10% der *Realtime*  $t_{real}$  (Echtzeit) begrenzt, indem der Abstand der Probe zum Detektorkopf bei Bedarf

vergrößert wurde. Dadurch wurden verschiedene Probleme minimiert, die im Weiteren kurz erläutert werden.

*Erstens* kommt es vor, dass die prozentuale Totzeit über die gesamte Messdauer hinweg nicht konstant ist – insbesondere wenn sie hauptsächlich von Radionukliden mit entsprechend kurzen Halbwertszeiten  $T_{1/2}$  verursacht wird. Die Aktivität für Nuklide, welche während der Messzeit bereits zu einem signifikanten Teil zerfallen, muss mit dem Korrekturfaktor

$$C = \frac{T_{1/2}}{\ln(2) \cdot (t_{live} + t_{dead})} \left( 1 - e^{-\frac{\ln(2) \cdot (t_{live} + t_{dead})}{T_{1/2}}} \right) \quad (4.4)$$

multipliziert werden [147]. Für langlebige Nuklide mit  $T_{1/2} \rightarrow \infty$  läuft der Faktor dagegen gegen eins. In die Gleichung geht die gemittelte Totzeit  $t_{dead}$  ein, die als konstant angenommen wird. Die Totzeit ist jedoch in manchen Fällen, insbesondere in der ersten Messung nach einer Kurzzeitbestrahlung, am Anfang der Messung wesentlich größer als am Ende der Messung. Die Folge ist ein ungenauer Korrekturfaktor. *Zweitens* nehmen die *zufälligen Koinzidenzen* (*pile-up*) mit steigender Totzeit bzw. Probenaktivität zu und vermindern die Fläche der Gammalinie. *Drittens* vergrößert sich die Realtime, d. h. dass sich die Messdauer bei Zeitvorwahl erhöht.

### Entfaltung der Gammalinien

Die erkannten Gammalinien selbst werden von GENIE 2000 mit einer modifizierten Gaussfunktion angefitet, wobei eine Asymmetrie berücksichtigt wird, die sich in HPGe-Spektren durch einen exponentiellen Tail im niederenergetischen Bereich manifestiert [147]. Die Entfaltung von Multipletts funktioniert in der Regel gut mit der automatischen Routine des Programms. Selten werden allerdings Multipletts nicht oder als einzelne Linie erkannt, oder umgekehrt eine Einzellinie als Multiplett. Da sich dieses Problem auch durch optimale Einstellungen nicht gänzlich lösen lässt, wurde jedes Spektrum mit dem Programmmodul „Interaktiver Peakfit“ manuell nachbearbeitet (siehe Abbildung 4.10). Die Zuordnung der ausgewerteten Linien zu den Elementen wurde mit Hilfe einer angepassten Nukliddatenbank, die fast ausschließlich Aktivierungsprodukte enthält, durchgeführt. Alle Schritte bis zur Berechnung der spezifischen



Aktivitäten wurden in eine automatische Analysesequenz einprogrammiert.

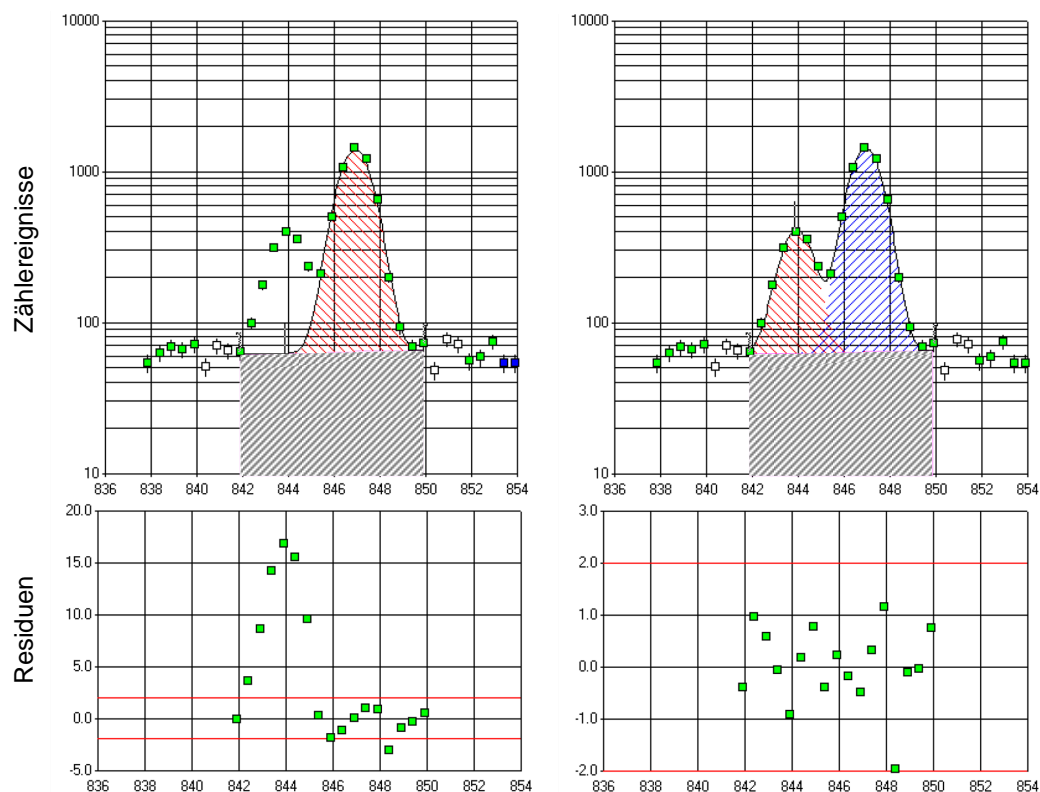


Abbildung 4.10: Manuelle Entfaltung der interferierenden Linien von Mg-27 und Mn-56 mittels des interaktiven Peakfits von GENIE 2000.

## Nulleffekt

Der *Nulleffekt* (Blank) wurde regelmäßig in Leermessungen an den jeweiligen Detektorsystemen bestimmt. Dabei waren wie sonst üblich weniger die Linien der natürlich vorkommenden Zerfallsreihen und des Kalium von Interesse. Diese störten die Messungen der Aktivierungsprodukte nicht wesentlich. Dies gilt auch für das mit sehr geringen Aktivitäten nachgewiesene Cäsiumisotop Cs-137. Jedoch fand sich in vielen Nulleffektspektren auch das Cobaltisotop Co-60, das in der NAA für die Cobaltbestimmung herangezogen wird. Das Isotop ist mittlerweile in geringen Mengen auch in vielen Stählen zu finden, da es in den Verwertungskreislauf gelangt ist. Zudem ist es mit 5,3 Jahren Halbwertszeit für ein Aktivierungsprodukt relativ langlebig, sodass sich auch selten auftretende Kontaminationen aufsummieren können.

Die Störanteile wurden mit Hilfe der Gleichungen

$$A_{korr} = A_{unkorr} - A'_{NE} \quad (4.5)$$

$$u_{rel}(A_{korr}) = \frac{\sqrt{u^2(A_{unkorr}) + u^2(A'_{NE})}}{A_{korr}} \quad (4.6)$$

korrigiert. Hierbei ist  $A_{korr}$  die korrigierte,  $A_{unkorr}$  die unkorrigierte Aktivität,  $u$  die absolute und  $u_{rel}$  die relative Standardmessunsicherheit. Der störende Beitrag des Nulleffektes ist zwar für jeden Detektor in der Zählrate solange konstant, bis es entweder durch Zerfall oder Reinigung zu einer Aktivitätsverringerung oder durch zusätzliche Kontamination zu einer Erhöhung der Aktivität kommt. Für jede Detektorposition wirkt sie sich jedoch aufgrund der verschiedenen Effizienzfunktionen zur Berechnung der Probenaktivität unterschiedlich aus. Daher wurde für jede Position die Störaktivität  $A'_{NE}$  eigens bestimmt. Neue Messungen des Nulleffektes wurden etwa alle sechs Monate durchgeführt, bei Verdacht auf Kontaminationen entsprechend zusätzlich. Bis auf Co-60 gab es keine wesentlichen Störungen. Weitere anzubringende Korrekturen sind in Abschnitt 4.6.6 aufgeführt.

#### 4.6.4 Berechnung der Konzentration

Die Konzentrationen lassen sich durch eine Vergleichsmessung mit einem Standardreferenzmaterial bestimmen, weil für jedes Element X bei identischen Bestrahlungsbedingungen und Abklingzeiten die einfache Beziehung

$$\frac{c_{X,Probe}}{c_{X,Standard}} = \frac{a_{X,Probe}}{a_{X,Standard}} \quad (4.7)$$

$$\Leftrightarrow c_{X,Probe} = c_{X,Standard} \cdot \frac{a_{X,Probe}}{a_{X,Standard}} \quad (4.8)$$

zwischen den Konzentrationen  $c_{X,i}$  und spezifischen Aktivitäten  $a_{X,i}$  gilt. Mit Einführung des Faktors  $F_S = \frac{c_{X,Standard}}{a_{X,Standard}}$  sowie der Formulierung von  $a_{X,Probe}$  über Zählereignisse ergibt sich:

$$c_{X,Probe} = F_S \cdot a_{X,Probe} = w \cdot \left( \frac{N_{x,b}}{t} - \frac{N_{x,u}}{t} \right) \quad (4.9)$$

$$f := \frac{\kappa}{m_{Probe} \epsilon_{\gamma,x} p_{\gamma,x}}, \quad w := f \cdot F_S. \quad (4.10)$$

Hierbei ist  $N_{x,b}$  die Bruttopeakfläche der Gammalinie  $x$  des Elements X,  $N_{x,u}$  die Fläche des Untergrunds unter derselben und  $t$  die Messdauer. Die Variable  $\kappa$  steht für einen beliebigen Satz multiplikativer Korrekturfaktoren, siehe dazu 4.6.6. Wie bereits erwähnt waren bei den Messungen keine Nulleffektlinien zu berücksichtigen. Selbst bei der einzigen Ausnahme Co-60 machte der Effekt anteilig unter ein Prozent der Gesamtpeakflächen aus. Mit  $f$  werden die Probenmasse  $m_{Probe}$ , die Effizienz  $\epsilon_{\gamma,x}$  der Messanordnung für die Gammalinie  $x$  und die Gammaemissionswahrscheinlichkeit  $p_{\gamma,x}$  zusammengefasst. Die zugehörige Messunsicherheit lässt sich über die Gleichung

$$u(c_X) = \sqrt{c_X u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left( \frac{N_{x,b}}{t^2} - \frac{N_{x,u}}{t^2} \right)} \quad (4.11)$$

bestimmen. Hierbei wurde die Eigenschaft  $u^2(N) = N$  der Poisson-Statistik genutzt. Obige Gleichung wurde außerdem mit der relativen Messunsicherheit

$$u_{rel}(w) = \sqrt{u_{rel}^2(m_{Probe}) + u_{rel}^2(\epsilon_{\gamma,x}) + u_{rel}^2(p_{\gamma,x}) + u_{rel}^2(\kappa) + u_{rel}^2(F_S)} \quad (4.12)$$

abgekürzt.

#### 4.6.5 Abschätzung der Nachweisgrenze

Im folgenden werden die charakteristischen Grenzen für die Konzentrationsbestimmung mittels INAA abgeschätzt. Die im Folgenden durchgeführte Herleitung bedient sich den Ausführungen zu den charakteristischen Grenzen auf der Grundlage der Bayes-Statistik in [148]. Die zur folgenden Herleitung benötigten Beziehungen und Definitionen sind ebenfalls dieser Publikation entnommen. Zunächst einmal muss festgelegt werden, was mit den Begriffen *Erkennungsgrenze* und *Nachweisgrenze* gemeint ist, da dies innerhalb der verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen sehr uneinheitlich gehandhabt wird.

Die *Erkennungsgrenze* hilft zu entscheiden, ob ein physikalischer Effekt wirklich vorhanden ist oder nicht. Überschreitet ein gemessener Wert  $y$  einer Messgröße  $Y$  die Erkennungsgrenze  $y^*$  so wird die Existenz des Effekts angenommen, andernfalls verworfen. In der Formulierung als Hypothesentest ist die Annahme

„kein Effekt liegt vor“ die Nullhypothese. Dann ist  $\alpha$  die Irrtumswahrscheinlichkeit bezüglich des Fehlers 1. Art, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit welcher die Nullhypothese abgelehnt wird, obwohl sie tatsächlich stimmt. Es würde also fälschlicherweise ein Effekt erkannt, der in Wahrheit nicht vorhanden ist. Es gilt für die Erkennungsgrenze:

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\tilde{y} = 0) = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0), \quad (4.13)$$

wobei  $k_{1-\alpha}$  das Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $1 - \alpha$  ist, und  $\tilde{u}(\tilde{y} = 0)$  gibt die Unsicherheit des *wahren Wertes*  $\tilde{y}$  an, wenn dieser den Wert null annimmt. Es wird standardmäßig  $\alpha = 0,05$  gesetzt. Die *Nachweisgrenze* ist über die Beziehung

$$y^\# = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(y^\#) \quad (4.14)$$

mit der Erkennungsgrenze verknüpft. Es ist  $\tilde{u}(y^\#)$  die Unsicherheit des wahren Wertes  $v = y^\#$  und  $k_{1-\beta}$  das Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $1 - \beta$ . Es wird normalerweise  $\beta = \alpha = 0,05$  gewählt. Dann ist  $k_{1-\beta} = k_{1-\alpha}$ . Die Nachweisgrenze ist stets größer als die Erkennungsgrenze. Mit diesem Schwellenwert kann eine Entscheidung über die Eignung des Messverfahrens für die Messung einer bestimmten Messgröße  $Y$  getroffen werden. Dies bezieht sich ausdrücklich auch auf die ausgewählten Parameter und Bedingungen während der Messung, wie zum Beispiel Messdauer oder Probengeometrie.

Die Nachweisgrenze wird so ausgewählt, dass die Wahrscheinlichkeit  $\beta$  den Fehler 2. Art zu begehen, nicht zu groß ist (i. d. R.  $\leq 5\%$ ). Fehler 2. Art bedeutet, dass die Nullhypothese fälschlicherweise angenommen wird, obwohl in Wirklichkeit doch ein Probenbeitrag vorliegt. Die implizite Gleichung 4.14 kann in einigen speziellen Fällen aufgelöst werden. Ansonsten muss iteriert werden, wobei  $y^\# = 2y^*$  als Startwert verwendet werden kann. Für die Gleichung 4.13 wird die Unsicherheit des wahren Wertes an der Stelle null benötigt. Die Unsicherheit  $\tilde{u}(\tilde{c}_X)$  des wahren Wertes der Konzentration von Element X

kann ohne Einschränkung durch Gleichung 4.11 ausgedrückt werden:

$$\tilde{u}(\tilde{c}_X) = \sqrt{\tilde{c}_X u_{rel}^2(w) + w^2 \cdot \left( \frac{\tilde{N}_{x,b}}{t^2} + \frac{\tilde{N}_{x,u}}{t^2} \right)}. \quad (4.15)$$

Aus Gleichung 4.9 folgt für den wahren Wert der Nettopeakfläche

$$\tilde{N}_{x,b} = \frac{t}{w} \tilde{c}_X + \tilde{N}_{x,u} \quad (4.16)$$

Eingesetzt in Gleichung 4.15 ergibt sich:

$$\tilde{u}(\tilde{c}_X) = \sqrt{\tilde{c}_X u_{rel}^2(w) + \frac{w}{t} \tilde{c}_X + 2 \frac{w^2}{t^2} \tilde{N}_{x,u}}. \quad (4.17)$$

Daraus folgt für den wahren Wert an der Stelle  $\tilde{c}_x = 0$  die Beziehung

$$\tilde{u}(0) = \frac{w}{t} \sqrt{2 \tilde{N}_{x,u}}, \quad (4.18)$$

und somit direkt für die *Erkennungsgrenze* unter Verwendung von Gleichung 4.13 und  $k := k_{1-\alpha}$ :

$$c^* = k \cdot \tilde{u}(0) = k \frac{w}{t} \sqrt{2 \tilde{N}_{x,u}}. \quad (4.19)$$

Diese Gleichung lässt sich in Gleichung 4.17 einsetzen, sodass ein Ausdruck entsteht, der Nachweis- und Erkennungsgrenze verknüpft:

$$\tilde{u}(\tilde{c}_X) = \sqrt{\tilde{c}_X u_{rel}^2(w) + \frac{w}{t} \tilde{c}_X + \frac{c^{*2}}{k^2}}. \quad (4.20)$$

Dabei wurde  $k := k_{1-\beta} = k_{1-\alpha}$  gewählt. Für die *Nachweisgrenze* ergibt sich über Gleichung 4.14 schließlich der implizite Ausdruck

$$c^\# = c^* + k \sqrt{\tilde{c}_X u_{rel}^2(w) + \frac{w}{t} \tilde{c}_X + \frac{c^{*2}}{k^2}}. \quad (4.21)$$

Diese Gleichung muss nicht iteriert werden, da sie sich nach dem Ausquadrieren direkt nach  $c^\#$  auflösen lässt:

$$c^\# = \frac{c^* + \frac{w}{t} k^2}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)}. \quad (4.22)$$

Falls die Nachweisgrenzen für die Aktivitäten vorliegen, können diese leicht in die Nachweisgrenzen für die Konzentration umgerechnet werden, denn es gilt:

$$\tilde{c}_X = F_S \cdot \tilde{a}_X, \quad (4.23)$$

und nach einer zur obigen Berechnung analogen Bestimmung von  $a^\#$ :

$$a^\# = \frac{a^* + \frac{w'}{t} k^2}{1 - k^2 u_{rel}^2(w')} \quad (4.24)$$

mit  $w' = w/F_S$ . Da der Term  $u_{rel}^2(F_S)$  in der Praxis vernachlässigbar klein ist, gilt in guter Näherung:

$$c^\# = F_S \cdot a^\#. \quad (4.25)$$

Zur Berechnung der Konzentrationen wurden nur jene Aktivitätswerte verwendet, die über der Nachweisgrenze lagen. In der verwendeten Version 3.2.1 des Programms GENIE 2000 ist die Berechnung der Nachweisgrenzen der Aktivitäten nach der neuen Norm DIN ISO 11929 implementiert.

Für die NAA kann der Compton-Untergrund und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer auszuwertenden Gammalinie sehr verschieden sein. Das hängt primär von der Frage ab, wie viele Linien sich mit welchen Intensitäten im Spektrum oberhalb der Energie der Gammalinie  $E_\gamma$  befinden. Daher ist die Nachweisgrenze unter anderem abhängig von der Probenzusammensetzung, den Bestrahlungsparametern sowie insbesondere der Abklingzeit. Die Nachweisgrenze der NAA ist deswegen für jede Probenmessung individuell zu bestimmen. Zum Nachweis von vergleichsweise langlebigen Aktivierungsprodukten ist es von Vorteil, die Proben solange abklingen zu lassen, bis störende kurzlebige Nuklide weitgehend zerfallen sind.

Mit dem im Abschnitt 4.6.2 gezeigten Bestrahlungs- und Messplan konnten die meisten Elemente mit adäquaten Nachweisgrenzen erfasst werden (siehe Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: INAA-Nachweisgrenzen ausgewählter Elemente (Kalksteinpulver, ca. 100 mg, Bestrahlung und Messung bei  $100 \text{ kW}_{th}$  nach Plänen 4.1 und 4.2).

Nachweisgrenze	Elemente
1 – 10 ppb <sub>w</sub>	Au, Cs, Dy, Eu, Lu, Sc
10 – 100 ppb <sub>w</sub>	As, Co, Hf, La, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb
0,1 – 1 ppm <sub>w</sub>	Ag, Br, Ce, Cr, Hg, Ho, Mn, Na, Nd, Se, Tm, V, W
1 – 10 ppm <sub>w</sub>	Gd, I, Pr, Rb, Zn
10 – 100 ppm <sub>w</sub>	Al, Ba, Cl, Fe, K, Ni, Mo, Sb, Sr, Te, Zr
100 – 1000 ppm <sub>w</sub>	Cu, Er, Mg, Ti
1000 ppm <sub>w</sub> – 1%	Ca

#### 4.6.6 Korrekturen

In diesem Abschnitt sind die Korrekturen beschrieben, welche angefügt wurden, um systematische Abweichungen zu beseitigen. Des Weiteren wird diskutiert, weshalb einige Einflüsse vernachlässigt werden konnten. Abweichungen treten einerseits zutage, falls die Probe mit dem Standard nicht identisch ist, z. B. in Zusammensetzung, Dichte, Homogenität<sup>17</sup>, Beschaffenheit und Geometrie (Abstand und Füllhöhe<sup>18</sup>), andererseits, falls die Bedingungen während der Bestrahlung oder der Messung für beide unterschiedlich sind. Prinzipiell kann zwischen Effekten unterschieden werden, die sich während der Bestrahlung manifestieren und solchen während der gammaspektrometrischen Messung.

#### Neutronenfluss

Schwankungen in der Reaktorleistung und vor allem eine von der Probenposition abhängige Fluenz führen zu unterschiedlichen Probenaktivitäten und wirken sich somit direkt auf die ermittelten Elementkonzentration aus. Daher wurde jeder einzelnen Probe ein Flussmonitor beigegeben. Der Korrekturfaktor berechnet sich aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivität des Flussmonitors zu einer festgelegten Referenzaktivität. Proben sowie Elementstandards wurden auf diese Weise korrigiert.

Bei der Bestrahlung der Monitore wurde darauf geachtet, dass:

<sup>17</sup> Innerhalb einer einzelnen Probe ist dies für die Kalsteinproben kein Problem, da das Pulver bereits durch den Bohrvorgang und Schütteln hinreichend durchmischt ist.

<sup>18</sup> Ein Test mit QCY-48 Lösung verschiedener Füllhöhen ergab, dass innerhalb der Füllhöhenpannweite der Messungen (1 cm) kein signifikanter Effekt zu erwarten ist.

- Probe und Monitor möglichst nahe beieinander liegen,
- der Monitor eine hinreichende, gut wägbare Masse aufweist,
- die Neutronenselbstabschirmung vernachlässigbar ist,
- die Messposition des Monitors reproduzierbar ist,
- die Selbstabschirmung der Gammastrahlung vernachlässigt werden kann.

Der Rand einer Probe und ihr zugehöriger Flussmonitor haben einen Abstand von etwa 0,5 cm, da je ein Probenröhrchen und ein Monitor mit PE-Folie zusammengeschweißt und als Einheit in einer Karussell-Bestrahlungskapsel bestrahlt wurden. Damit können positionsabhängige Unterschiede im Neutronenfluss zwischen Probe und Monitor ausgeschlossen werden. Zur Flusskontrolle wurde Blech aus reinem Zinn (Dicke 0,5 mm) verwendet, welches in kleine, etwa 1 mm breite Stücke geschnitten wurde. Der Verlust durch Neutronenselbstabschirmung beträgt bei Abmessungen von 1 mm lediglich 0,2% durch Absorption und inkohärente Streuung [149]. Sie ist also zu vernachlässigen.

Für die Selbstabsorption der Gammastrahlung in Zinn ergibt eine einfache Rechnung bei 1 mm Dicke 3,3% für die in der Langzeitbestrahlung verwendete Linie von Sn-113 bei 392 keV und 4,0% für die 332 keV-Linie des kurzlebigen Sn-125m. Eine Veränderung der Dicke von 1,0 mm auf 1,5 mm führt z. B. zu einem Unterschied von je 2%. Weil in der Realität nicht nur in der Ebene gemessen wird, ist der Effekt in Wahrheit noch kleiner und nimmt mit geringer werdendem Abstand zum Detektorkopf ab. Dennoch wurden die Zinnstücke in möglichst regelmäßige Breite von 1 mm zugeschnitten<sup>19</sup>. Bei der Messung wurde insbesondere in detektornaher Messposition auf einen reproduzierbaren Abstand geachtet. Längliche Stücke wurden quer zur Detektorachse positioniert.

Eine Masse von 5 mg bis 10 mg Zinn pro Probe liefert ausreichend Aktivität und lässt sich noch unproblematisch mit einer Analysewaage bestimmen. Die

<sup>19</sup> Für größere Plättchen empfiehlt es sich, für sämtliche Bestrahlungen immer exakt die gleichen Abmessungen zu verwenden oder diese hochkant vor dem Detektorkopf zu positionieren. Andernfalls müssen Korrekturen angefügt werden



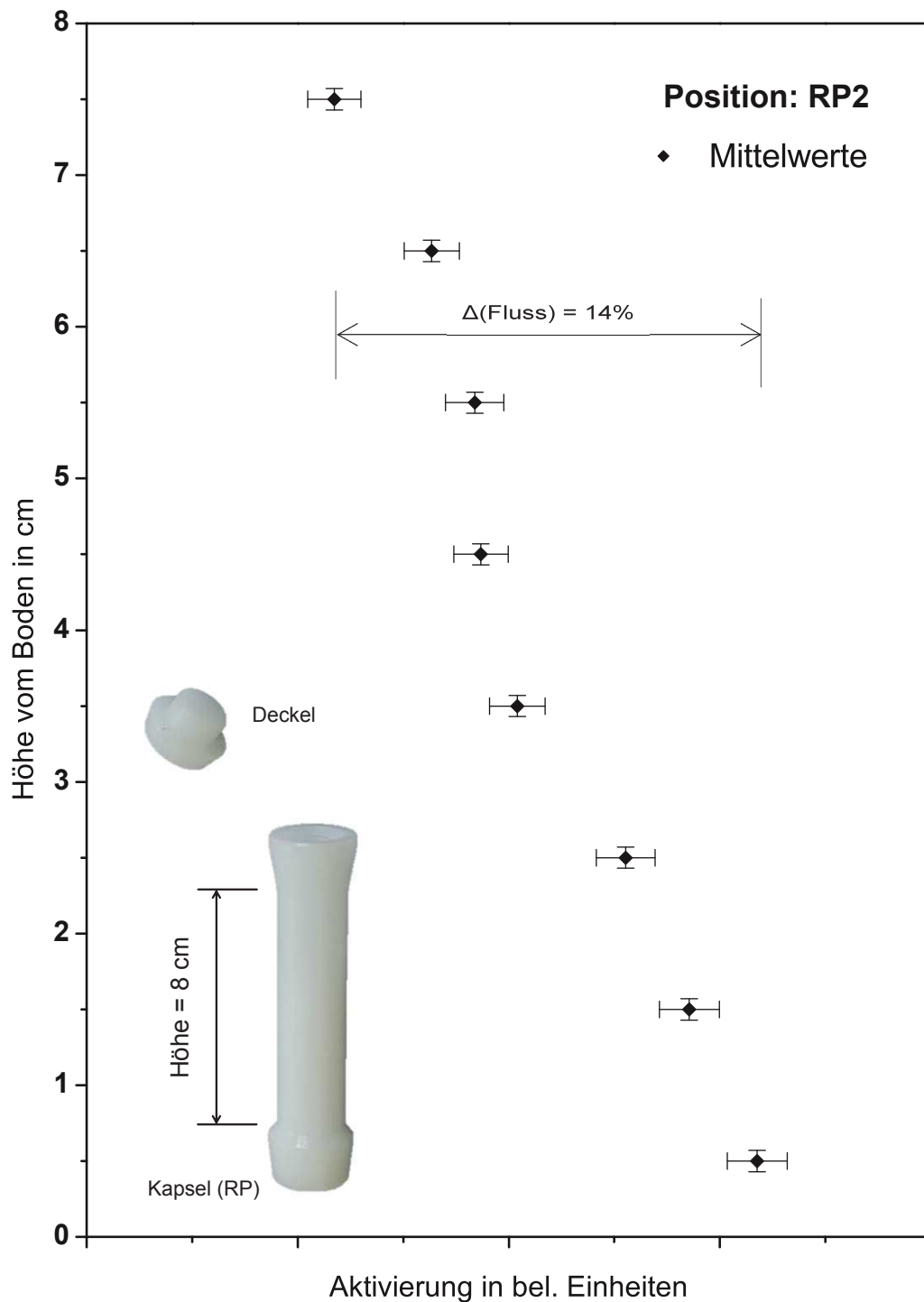


Abbildung 4.11: Die Aktivierung von Gold in Al-Au-Draht weist auf einen Flussgradienten in der Rohrpost (RP) in Abhängigkeit von der Höhe hin. Der Hohlraum der RP-Bestrahlungskapsel (kleines Bild, © Institut für Kernchemie) ist von der Oberkante des Bodens bis zur Unterkante des eingeschraubten Deckels ca. 8 cm hoch. Die erzeugte Aktivität ist proportional zum Neutronenfluss.

Messungen der Monitore wurden alle auf demselben Detektor („Rot“) durchgeführt – Messdauer 5 min bis 10 min auf für die Kurzzeitbestrahlung und 1 h für die Langzeitbestrahlung. Zinn besitzt den Vorteil, für Kurz- und Langzeitbestrahlung gleichermaßen eingesetzt werden zu können und bietet durch seinen geringen Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt eine vernachlässigbare Neutronenselbstabschirmung bei wägbaren Mengen. Außerdem lässt sich das weiche Blech gut schneiden.

Diesen Vorteilen steht ein untypisch breiter Resonanzbereich für epithermische Neutronen entgegen. Das Verhältnis zwischen thermischem und epithermischem Fluss in den einzelnen Karussellpositionen sollte jedoch gut übereinstimmen, da die Moderation im Wesentlichen bereits innerhalb der Matrix des TRIGA-Brennstoffes geschieht. Deshalb wurde Zinn trotzdem als geeignet angesehen. In Reaktoren mit größeren Flussschwankungen in Verbindung mit stark variierendem Verhältnis von thermischem zu epithermischem Fluss sollten Alternativen wie Zirkonium verwendet werden.

Die Flusskorrektur ist mit einer Standardabweichung von 13% für die Karussellbestrahlung und 6% für die Rohrpostbestrahlung<sup>20</sup> relativ gering. Der relativ gleichmäßige Neutronenfluss in der Rohrpost weist allerdings einen nicht zu vernachlässigenden vertikalen Gradienten auf. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen, ist die Aktivierung von Al-Au-Draht am oberen Ende der Bestrahlungskapsel um 14% geringer als am Boden. Durch eine Begrenzung der Füllhöhe auf einen Zentimeter für Proben bzw. zwei Zentimetern für Flüssigstandards musste dahingehend nicht extra korrigiert werden.

### Selbstabschirmung der Neutronen

Weil die Matrizen der Proben und der Standards nicht übereinstimmen, wurde auch die Selbstabschirmung durch Neutronenabsorption während der Bestrahlung abgeschätzt. Für eine Schicht Absorbermaterial mit der Dicke  $d$  gilt für den Neutronenfluss  $\Phi$  im einfachen Fall, dass ein paralleles Strahlbündel aus

---

<sup>20</sup> Bei der Rohrpost fehlt der positionsabhängige Einfluss, daher ist die Schwankung geringer.

thermischen Neutronen lotrecht zur Oberfläche einfällt:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\Sigma_{abs}d}. \quad (4.26)$$

Hierbei ist  $\Phi_0$  der Neutronenfluss ohne Abschwächung und  $\Sigma_{abs}$  der totale Wirkungsquerschnitt der Absorption. Für die  $\text{CaCO}_3$ -Matrix wurde der Querschnitt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse und der natürlichen Isotopenzusammensetzung berechnet. Die gemessene Schüttdichte des Kalksteinpulvers<sup>21</sup> liegt zwischen  $1,1 \text{ g/cm}^3$  und  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . Die Transmission thermischer Neutronen in  $\text{CaCO}_3$  bei einer Schüttdichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  und einer Probendicke von einem Zentimeter liegt bei 99,6% [149], sodass die Selbstabsorption der Neutronen vernachlässigt werden konnte.

### Moderation im Flüssigstandard

Am Institut für Kernchemie wurden Rechnungen mit dem Monte-Carlo-Paket FLUKA [150] [151] durchgeführt, die zeigen, dass trotz des großen Streuquerschnitts von Wasserstoff über das Maß der Simulationsunsicherheiten hinaus keine Veränderungen des lokalen Neutronenspektrums zu erwarten sind [152]. Es gibt daher keine zusätzlichen Beiträge aus der Moderation, wenn eine wässrige Lösung statt der Calciumcarbonatmatrix bestrahlt wird (siehe Abbildung 4.12). Wesentliche Verluste durch Energiegewinn bei Streuung sind dadurch ausgeschlossen, dass sich die Proben während der Bestrahlung im TRIGA nicht signifikant erwärmen. In den Reaktoren, in denen sich die Proben und Standards bei der Bestrahlung aufheizen, sind Flüssigstandards auch aus diesem Grunde, neben möglichen betrieblichen Sicherheitsaspekten, eher ungeeignet.

### Beiträge durch $(n, p)$ - und $(n, \alpha)$ -Reaktionen

Die meisten Nuklide besitzen eine Schwellenenergie, ab der  $(n, p)$ - und  $(n, \alpha)$ -Reaktionen auftreten können<sup>22</sup>. Je größer das Verhältnis von thermischem zu schnellem Fluss, desto geringer ist der Anteil dieser Reaktionstypen an der

<sup>21</sup> Bei manueller Verfestigung durch Klopfen. Das Pulver aus dem devonischen Kalk zeigt höhere Werte als die übrigen Proben.

<sup>22</sup> Ausnahmen bilden z. B. die für die PGAA zum Bornachweis genutzte  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ -Reaktion und die für die Nachproduktion von Radiokohlenstoff in der Atmosphäre verantwortliche Reaktion  $^{14}\text{N}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ .

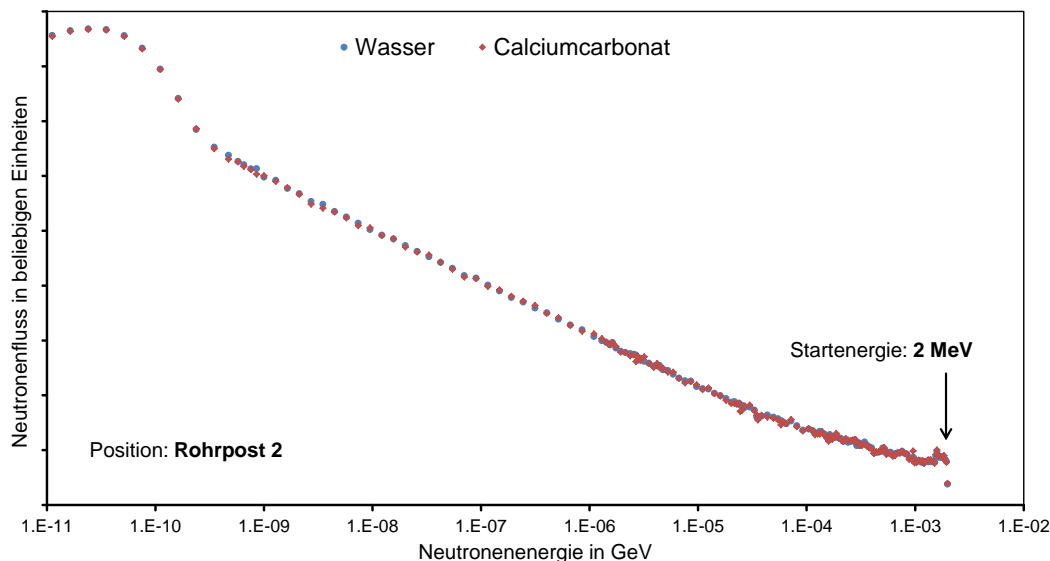


Abbildung 4.12: Der mit FLUKA simulierte Fluss in der Position „RP2“. Startwert: 2 MeV (Spaltneutronen). Es ist unerheblich, ob die Probe aus  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Simulationen mit acht weiteren Startwerten von 25 meV bis 15 MeV führten ebenso zu diesem Schluss (mit Daten von SCHMITZ [152]).

Isotopenproduktion. Sie können ebenso wie die  $(n, \gamma)$ -Reaktionen zur Elementanalyse verwendet werden – wie z. B. in der Arbeit von KARCHES zur Nickelbestimmung in Solarsilicium [56], andererseits addieren sich diese Beiträge zu den  $(n, \gamma)$ -Anteilen, sodass ggf. korrigiert werden muss. Ob dies tatsächlich notwendig ist, hängt von mehreren Faktoren ab. Neben dem genannten Neutronenflussverhältnis spielen im Wesentlichen Isotopenhäufigkeiten, Wirkungsquerschnitte und das Häufigkeitsverhältnis der Ausgangsnuklide in der untersuchten Probe eine Rolle. Korrigiert wird mit

$$c_{X,korr} = c_{X,unkorr} - F_{(n,p/\alpha)} \cdot c_Y. \quad (4.27)$$

Dabei ist  $c_{X,korr}$  die korrigierte und  $c_{X,unkorr}$  die unkorrigierte Konzentration von Element X sowie  $c_Y$  die Konzentration eines  $(n, p)$ - oder  $(n, \alpha)$ -Störbeitrags verursachenden Elements Y mit höherer Ordnungszahl ( $Z + 1, +2$ ). Der Korrekturfaktor errechnet sich aus  $F_{(n,p/\alpha)} = F_{S,X} \cdot \frac{A_{X,(n,p/\alpha)}}{m_Y}$  mit dem Standardfaktor  $F_{S,X}$  für Element X. Die Aktivität  $A_{X,(n,p/\alpha)}$  wurde aus einer separaten Bestrahlung und Messung des reinen Elements Y der Masse  $m_Y$  gewonnen. Tabelle 4.4 enthält Faktoren für die kritischsten Fälle. Eine Korrektur war in den gemessenen Proben einzig für das Element Magnesium erforderlich. Die

Unsicherheiten wurden gemäß der Gauß'schen Varianzenfortpflanzung berücksichtigt.

Tabelle 4.4: Korrekturfaktoren für  $(n, p)$ - und  $(n, \alpha)$ -Beiträge am TRIGA.

Element	Bestrahlungsposition	$F_{(n,p/\alpha)}$	$u_{rel}(F_{(n,p/\alpha)})$
Al(n,p)Mg	Rohrpost 2	0,371	7,19%
Al(n,a)Na	Karussell	< 0,000299	-
Ca(n,p)K	Rohrpost 2	< 0,000024	-
Ca(n,p)K	Karussell	< 0,000024	-

### Beiträge durch Spaltprodukte

Durch die neutroneninduzierte Spaltung von U-235 bilden sich in uranhaltigen Proben zusätzlich zu den Aktivierungsprodukten auch Spaltprodukte. Dadurch kann es zu Störanteilen kommen, die gegebenenfalls korrigiert werden müssen. Im Wesentlichen ist dabei die Auswertung der Elemente Ba, Ce, La, Mo, Nd, Ru, Sm, Te, Zr und unter Umständen<sup>23</sup> Cr zu berücksichtigen [155] [156]. Hier-von konnten vier Elemente im größten Teil der Kalksteinproben nachgewiesen werden (La, Ce, Nd und Sm). Barium konnte in weniger als der Hälfte der Proben oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt werden und wurde zudem nicht in die Auswertung aufgenommen, siehe dazu auch 4.7. Bei Samarium konnte auf eine Korrektur verzichtet werden, da die zusätzliche Aktivität durch Spaltung gegenüber der durch Neutroneneinfang erzeugten Aktivität vernachlässigbar klein war.

Durch die Bestrahlung und Messung einer elementreinen Lösung von Uran, im Vergleich mit ebenso reinen Lösungen der eingangs genannten Elemente, kann gemäß [157] jeweils ein Spaltkorrekturfaktor  $F_{(n,f)X}$  berechnet werden:

$$F_{(n,f)X} = \frac{A_{X,(n,f)}/m_U}{A_{X,(n,\gamma)}/m_X}. \quad (4.28)$$

<sup>23</sup> Cr-51 ist durch eine Störlinie des Spaltprodukts Ru-105 betroffen (Faktor  $0,006 \pm 0,002$ ), welches mit  $t_{1/2} = 35,5$  h jedoch relativ kurzlebig ist. Dies ist für die Chrombestimmung mit Abklingzeiten von einigen Wochen kein Problem. [153] [154] [155]

Hierbei ist  $A_{X,(n,f)X}$  die durch Spaltung erzeugte Aktivität des Elements X und  $A_{X,(n,\gamma)}$  analog die Aktivität durch Neutroneneinfang sowie  $m_X$  und  $m_U$  die Massen von Element X bzw. Uran. Die Konzentration  $c$  von Element X in einer Probe lässt sich mit Kenntnis der Urankonzentration  $c_U$  in derselben Probe mittels der Gleichung

$$c_{X,korr} = c_X - F_{(n,f)X} \cdot c_U \quad (4.29)$$

korrigieren. Die Unsicherheiten wurden nach GAUSS berechnet. Zur Ermittlung der Faktoren  $F_{(n,f)X}$  wurden dieselben Lösungen mit Konzentrationen von 1000  $\mu\text{g/ml}$  verwendet, die auch als Standardreferenzmaterialien dienten. Es wurden zwischen 0,1 ml und 1,0 ml Lösung bestrahlt. Neben den benötigten Korrekturfaktoren wurden Werte für weitere Elemente gemessen, um die Konformität der Messungen mit der Literatur zu überprüfen. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Unsicherheiten gut mit den Werten aus der Literatur überein (siehe Tabelle 4.5). Die einzige Ausnahme ist der Faktor für Molybdän. Die Abweichung kann aber durch eine Abhängigkeit zum Verhältnis von epithermischem zu thermischem Neutronenfluss, wie in [158] und [159] beschrieben, erklärt werden. In diesem Sinne passt der gemessene Wert wiederum gut zu den Resultaten. Für Neodym wurde der Literaturwert  $0,20 \pm 0,01$  aus [155] verwendet, weil der eigene Messwert unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Da es sich bei dem heutzutage im Handel erhältlichen Uran vielfach um abgereichertes Material handelt, musste bei der Berechnung der Werte eine Korrektur des U-238/U-235-Aktivitätsverhältnisses berücksichtigt werden. In Tabelle 4.5 sind die Resultate bereits dahingehend korrigiert. Zur Bestimmung des Verhältnisses wurde ein Gammaskopfspektrum des unbestrahlten Standards aufgenommen, der Nulleffekt abgezogen und die Aktivitäten berechnet. Ausgewertet wurden die ungestörten U-235-Linien bei 163 keV und 205 keV sowie für U-238 die ungestörte Linie des Pa-234m bei 1001 keV. Pa-234m steht mit U-238 im Standard im radioaktiven Gleichgewicht und kann daher zur Aktivitätsbestimmung herangezogen werden. Natürliches Uran hat ein Aktivitätsverhältnis  $a(\text{U-238})/a(\text{U-235})$  von 21,7, sodass es sich bei dem verwendeten Standard um abgereichertes Uran handelt: Das Aktivitätsverhältnis liegt mit  $69,1 \pm 12,6\%$

um einen Faktor 3,2 über dem von Natururan.

Tabelle 4.5: Eigene Spaltkorrekturen zu den in dieser Arbeit relevanten Elementen sowie von Mo und Zr. Vergleich mit der Spanne der Literaturwerte, die in [155] zusammengefasst sind. Zu  $f_{Ba}(t_d)$  und  $f_{La}(t_d)$  siehe Text. Für Nd wurde 0,2 verwendet.

Element	Nuklid	diese Arbeit:		Literatur:
		$F_{(n,f)X}$	$u_{rel}(F_{(n,f)X})$	$F_{(n,f)X}$
Barium	Ba-131	$3,26 \cdot f_{Ba}(t_d)$	19,8%	3,22 – 3,60
Cer	Ce-141	0,31	17,2%	0,27 – 0,31
Lanthan	La-140	$0,00292 \cdot f_{La}(t_d)$	13,3%	0,00233 – 0,00282
Molybdän	Mo-99	1,0	23,0%	1,4 – 1,8
Neodym	Nd-147	–	–	0,20 – 0,4
Samarium	Sm-153	–	–	<0,001
Zirconium	Zr-95	10,0	16,3%	8,4 – 11,3

Die Werte von Cer und Neodym konnten ohne Weiteres nach Gleichung (4.29) berechnet werden. Für die Elemente Barium und Lanthan sind die Korrekturfaktoren hinsichtlich der Wartezeit  $t_d$  zwischen Bestrahlung und Messung nicht konstant. Für Barium liegt dies daran, dass das Spaltprodukt Ru-103 mit einer seiner Gammalinien die Bariumlinie bei 496 keV überlagert und im Allgemeinen keine Trennung möglich ist. Die übrigen Bariumlinien sind durch Linien anderer Aktivierungsprodukte wie Tb-160 gestört und eignen sich nur bedingt zur Auswertung. Die Aktivität, die über 496 keV bestimmt wird, muss anstelle von  $F_{(n,f)Ba}(t_d)$  mit dem Faktor

$$F'_{(n,f)Ba}(t_d) = F_{(n,f)Ba} \cdot f_{Ba}(t_d) = F_{(n,f)Ba} \cdot e^{(\lambda_{Ru} - \lambda_{Ba})t_d} \quad (4.30)$$

berechnet werden, wobei  $\lambda_{Ru} - \lambda_{Ba} = 0,0402/\text{d}$  ist. [160] [161] [155] [156]

Lanthan ist ein komplexerer Sonderfall. Zunächst entsteht La-140 direkt in geringem Umfang als Spaltprodukt aus U-235. Es wird aber auch durch Ba-140, welches ebenfalls durch Spaltung entsteht, nachgebildet. Ba-140 besitzt eine Halbwertszeit von 12,75 d und zerfällt über einen  $\beta^-$ -Zerfall in La-140 mit einer Halbwertszeit von 1,68 Tagen. Die Korrektur kann mit der Formel nach [160] errechnet werden:

$$F'_{(n,f)La}(t_d) = F_{(n,f)La} \cdot f_{La}(t_d) = F_{(n,f)La} \cdot [e^{-\lambda_{Ba}t_d} - e^{-\lambda_{La}t_d}] e^{\lambda_{La}t_d}. \quad (4.31)$$

Dabei ist  $t_m$  die Bestrahlungszeitmitte. Es sei angemerkt, dass das  $\lambda_{Ba}$  hier von dem in Gleichung 4.30 verschieden ist. [160] [155]

Es zeigte sich, dass die zu erwartende zusätzliche Aktivität durch Spaltung bei einer Wartezeit in der Größenordnung eines Tages höchstens im Promillebereich liegt und somit vernachlässigt werden kann. Dieser Anteil erhöht sich jedoch exponentiell mit  $t_d$ , was bedeutet, dass eine Spaltkorrektur für Messungen nach ein bis zwei Wochen Abklingzeit in der Regel notwendig wird. Sämtliche Lanthanwerte wurden aus Messungen am Folgetag nach der Bestrahlung berechnet, sodass keine Korrektur durchgeführt werden musste.

### Selbstabsorption

Die Selbstabsorption der Gammastrahlung innerhalb des Probenvolumens kann leicht durch Integration aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz abgeleitet werden. Für eine quaderförmige Probengeometrie und vernachlässigbar kleine Raumwinkel (bei hinreichend großem Abstand zum Detektor) ergibt sich:

$$I = \frac{I_0}{\frac{\mu}{\rho}\rho_S d} \left(1 - e^{-\frac{\mu}{\rho}\rho_S d}\right). \quad (4.32)$$

Hierbei ist  $I$  die Intensität der Gammastrahlung in Abhängigkeit von der Dicke  $d$ ,  $I_0$  ist die Intensität ohne Selbstabsorptionseffekt. Der Massenschwächungskoeffizient  $\mu/\rho$  wurde der NIST:XCOM-Datenbank entnommen [162]. Außerdem ist  $\rho_S$  die Schüttdichte, die kleiner oder gleich der Materialdichte  $\rho$  ist. Die Schüttdichte für Kalkstein wurde aus einer kleinen Stichprobe ( $n = 10$ ) abgeschätzt. Sie variiert zwischen  $1,1 \text{ g/cm}^3$  und  $1,5 \text{ g/cm}^3$  (vgl. kristallines  $\text{CaCO}_3$  mit  $2,7 \text{ g/cm}^3$  [102]). Weicht der Standard zur Effizienzbestimmung in Geometrie, Dichte und Zusammensetzung von der Probe ab, kann eine Korrektur notwendig werden. Der verwendete Standard zur Effizienzbestimmung und das Calciumcarbonatpulver unterscheiden sich hinsichtlich der Selbstabsorption nach Gleichung 4.32 jedoch nur geringfügig, maximal um  $5,7\%$  für eine Gammaenergie von  $100 \text{ keV}$ . Dieser Wert ist ein *worst case*, wenn niedrige Gammaenergien, hohe Schüttdichte<sup>24</sup> und kleine Raum-

<sup>24</sup> Bei  $\rho_S = 0,9 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{CaCO}_3$  stimmt die Selbstabsorption genau mit der einer wässrigen Lösung überein.



winkel (großer Detektorabstand) zusammenkommen. Zudem wird der Effekt mit Gleichung 4.32 überschätzt, weil es sich bei der Probengeometrie um eine zylindrisch-halbkugelförmige Abmessung handelt. Bei Beachtung des zylinderförmigen Anteils reduziert sich der Unterschied bereits auf 3,6%<sup>25</sup>. Auf eine Korrektur wurde letztlich verzichtet, da der Effekt gering ist und nur wenige Elemente in wenigen Proben betrifft. Außerdem ist die Bestimmung eines Korrekturfaktors mit großen Unsicherheiten behaftet, da die genaue Bestimmung der Schüttdichte in kleinen Volumina schwierig ist.

### Summationskorrekturen

Bei der Messung von Standards und Proben traten *Summationseffekte* auf, die in einigen Fällen zu einer relevanten Verringerung der Zählereignisse in den jeweiligen Vollenergielinien führten. Die durch *tatsächliche Koinzidenzen* verursachten Verluste, also durch gleichzeitige Detektion von mindestens zwei Gammaquanten aus derselben Zerfallskaskade eines Nuklids, wurden dementsprechend korrigiert. Zunächst wurden die Summationseffekte bestimmt, die in der Messung des QCY-Standards zur Effizienzbestimmung auftraten. Davon waren ausschließlich die vier energiereichsten Linien betroffen, die zu den Nukliden Co-60 und Y-88 gehören. Zur Korrektur wurde eine Methode aus [163] verwendet. Hierzu wurden die logarithmierten Werte der Effizienz  $\epsilon(\text{Messung})$  gegen die ebenfalls logarithmierten Energiewerte aufgetragen und ausgenutzt, dass der Verlauf der Werte im hohen Energiebereich durch eine Gerade approximiert werden kann, sodass die Effizienz  $\epsilon(\text{Regression})$  bestimmt werden kann. Für die Anpassung der Geradengleichung wurden die Linien von Sr-85, Sn-113 und Cs-137 verwendet. Im letzten Schritt wurde die Abweichung der Messpunkte von der Geraden und damit ein Korrekturfaktor berechnet:

$$f_{\text{koinz}} = \frac{\epsilon(\text{Regression})}{\epsilon(\text{Messung})}. \quad (4.33)$$

Der Faktor wurde benutzt, um sämtliche verwendeten Kalibrierkurven für das Programm GENIE 2000 anzupassen. Die Stärke des Effekts nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand zwischen Probe und Detektorkopf, d. h. mit

<sup>25</sup> Hierzu wurde mit Hilfe des Programms MATHEMATICA eine numerische Berechnung des Integrals  $\int_0^{\pi/2} \left(1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho_S d \cos(\phi)}\right) / \left(\frac{\mu}{\rho} \rho_S d \cos(\phi) \frac{\pi}{2}\right) d\phi$  durchgeführt.

sich verringerndem Raumwinkel, ab. Für alle benutzten Detektoren konnte für die häufig verwendete Messposition „Nr. 4“, die jeweils<sup>26</sup> einem Abstand von 7 cm zum Detektorkopf entspricht, keine relevante Abweichung mehr festgestellt werden. Die Korrekturen wurden direkt in die von zur Aktivitätsberechnung benötigten Effizienzdateien eingearbeitet. Eine beispielhafte Situation für einen Detektor und zwei Messpositionen ist in 4.13 dargestellt. Alternativ kann eine solche Kaskadenkorrektur auch direkt über die Software GENIE 2000 ermittelt werden. Hierzu wäre die Ermittlung der absoluten Effizienz (Peak-to-Total) und die Modellierung der Proben-Detektor-Geometrie erforderlich gewesen. Mit Hilfe der oben beschriebenen Methode konnten die Korrekturen aber schnell und einfach durchgeführt werden.

Des Weiteren treten Summationseffekte durch tatsächliche Koinzidenzen bei der Messung der Proben auf. Um diese zu korrigieren, wurden zuvor aktivierte Einzelelementstandards auf jedem Detektor in den jeweils verwendeten Positionen gemessen. Dadurch konnten die Verluste durch Koinzidenzen relativ zu einer Referenzposition („Pos 4“) bestimmt und Korrekturfaktoren berechnet werden. Wie zu erwarten, weisen die detektornahen Messpositionen die größten Abweichungen bezüglich des Summationseffektes auf.

Nuklide, für die Abweichungen durch Koinzidenzen korrigiert wurden, sind: Na-24, Sc-46, Mn-56, Co-60, Br-82, Cs-134, Ba-131, La-140, Eu-152, Tb-160, Dy-165, Yb-169, Yb-175 und Np-239 (Tochter aus U-239). Darüber hinaus wurden auch Korrekturen für Ga-72, Se-75, Ag-110m, Sb-124, Hf-181 und Ta-182 bestimmt, obwohl diese Nuklide letztlich nicht nachgewiesen wurden. Für Eu-152m konnte keine Korrektur ermittelt werden, daher wurde nur die ausschließlich mit extrem schwachen Linien koinzidierende Linie bei 934 keV zur Auswertung benutzt. Die Linien der übrigen Nuklide koinzidieren nicht oder nur mit vergleichsweise schwachen Linien, wie es z. B. für die Hauptlinien von Fe-59 der Fall ist [164] [64].

---

<sup>26</sup> Ausnahme: Detektor „Grau“ mit der Loss-Free-Counting-Einheit hat in Position „Nr. 4“ einen Abstand von 9 cm.

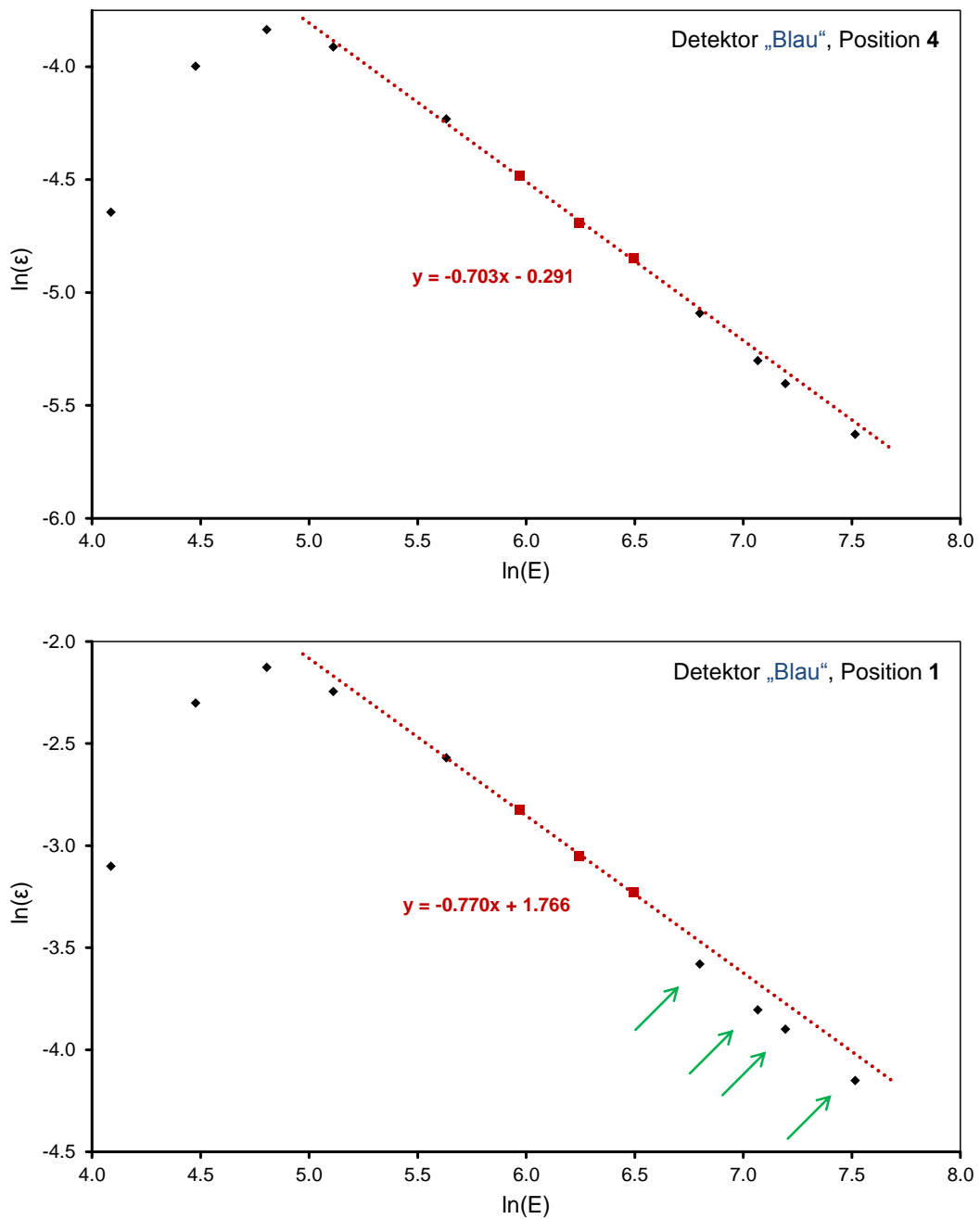


Abbildung 4.13: Ermittlung der Summationskorrektur für die Effizienzkalibrierung nach DEBERTIN [163] am Beispiel für die Messpositionen „Nr. 4“ (oben) und „Nr. 1“ (unten) des Detektorsystems „Blau“. Die obige Effizienzkurve zeigt einen nahezu typischen Verlauf. Näher am Detektor sind die Verluste durch Koinzidenzen jedoch deutlich ausgeprägt. Die grünen Pfeile markieren die vom Summationseffekt betroffenen Linien von Co-60 und Y-88.

## Zerfallskorrekturen bei Bestrahlungen mit Unterbrechung

Bestrahlungen von Probe und Standard müssen, wie bereits erwähnt, unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Während Veränderungen im Neutronenfluss durch die Flussmonitore ausgeglichen werden, muss bei Variation der Bestrahlungsdauer eine weitere Korrektur angefügt werden. Auch betriebsbedingte Unterbrechungen, in denen zwischenzeitlich ein Teil der erzeugten Aktivität wieder abklingt, müssen berücksichtigt werden. Zum Teil werden diese Unterschiede bereits durch den Korrekturfaktor für den Neutronenfluss ausgeglichen, weil verschiedene Bestrahlungsdauern bei gleichem Fluss zu unterschiedlicher Neutronenfluss führen. Weil sich aber die Halbwertszeit des Flussmonitors von denjenigen der zu analysierenden Aktivierungsprodukte unterscheidet, bleibt eine gewisse Differenz bestehen. Daher wurden die Bestrahlungszeiten mitsamt eventueller Pausen dokumentiert.

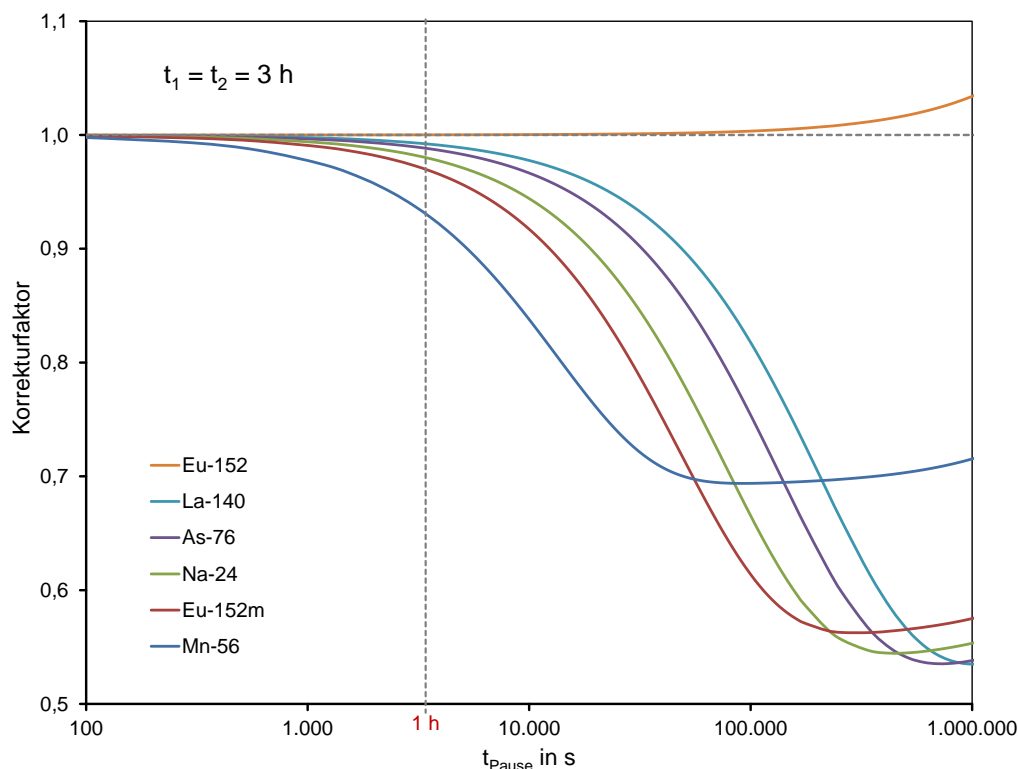


Abbildung 4.14: Korrekturen einer betriebsbedingten Bestrahlungspause von verschiedener Dauer, falls für die Teilbestrahlungsdauern  $t_1 = t_2 = 3 \text{ h}$  gilt.

Der Korrekturfaktor wird mit der Gleichung

$$F_{Pause} = \frac{f_x(t_{Pause})}{f_{Sn}(t_{Pause})} \quad (4.34)$$

errechnet, wobei

$$f_x(t_{Pause}) = \begin{cases} \frac{(1-e^{-\lambda_x t_1})e^{-\lambda_x(t_{Pause}+t_2)} + (1-e^{-\lambda_x t_1})}{1-e^{-\lambda_x(t_1+t_2)}}, & \text{falls } t_1 \neq t_2 \\ 1 - \frac{1-e^{-\lambda_x t_{Pause}}}{1+e^{\lambda_x \frac{t}{2}}}, & \text{falls } t_1 = t_2 \end{cases} \quad (4.35)$$

gilt. Die Formel gilt für Sn analog. Dabei steht  $x$  für ein beliebiges Nuklid eines Elements X. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf des Korrekturfaktors für verschiedene Aktivierungsprodukte.

Damit sind alle angefügten Korrekturen genannt. Es gibt außerdem noch eine Reihe unvermeidlicher Interferenzen (z. B. Ti/Cr oder Eu-152m/Eu-152), die aber für die untersuchten Proben unbedeutend sind.

## 4.7 Ergebnisse und Diskussion der Daten

Die untersuchten Gesteine bestehen ausschließlich aus relativ reinen Kalksteinen ohne große Beimengungen von anderen Stoffen. Zunächst wurden die Elementkonzentrationen errechnet und mit allen notwendigen Korrekturen versehen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Im Folgenden werden zunächst die Verteilungen der Elementkonzentrationen aller untersuchten Kalksteinproben beschrieben. Anschließend folgen Betrachtungen der Elementgruppe der Lanthanide, aus denen erste Schlüsse hinsichtlich der Provenienz geschlossen werden können. Den Abschluss der Ergebnisdarstellung bildet die multivariate Datenanalyse. Im Anschluss an diesen Abschnitt werden die getroffenen Maßnahmen der Qualitätssicherung vorgestellt und ein Fazit gezogen.

### 4.7.1 Überblick über die Elementkonzentrationen

Insgesamt konnten in den untersuchten Kalksteinproben 28 Elemente sicher nachgewiesen werden. Die Konzentrationen dieser Elemente liegen also – bis auf wenige Ausnahmen in einzelnen Proben – über der jeweiligen Nachweisgrenze. Das sind Al, As, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Sb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, U, V, Yb und Zn. Bis auf Calcium sind alle diese Elemente in den Grafiken 4.15 bis 4.18 dargestellt. Da die Proben fast ausschließlich aus Calciumcarbonat bestehen, liegt die Calciumkonzentration nahe beim stöchiometrischen Anteil wie in reinem  $\text{CaCO}_3$  (ca. 40%). Die genannten Grafiken geben einen ersten Überblick über die Konzentrationsbereiche der Elemente in der untersuchten Probengesamtheit (Kalksteinproben).

In den erweiterten Boxplots sind folgende statistische Parameter eingetragen: Der Median ist wie üblich als Querstrich in der Box eingezeichnet. Als zusätzliches Lagemaß ist der arithmetische Mittelwert als Raute dargestellt. Die Box ist so eingekurbt, dass beim oberen Knick das dritte Quartil (75%-Quantil) und beim unteren Knick entsprechend das erste Quartil (25%-Quantil) liegt. Den Abschluss der Box bildet oben das 90%-Quantil und unten das 10%-Quantil. Die Whisker werden oben vom 95%-Quantil und unten vom 5%-Quantil begrenzt. Außerdem sind noch das 99%-Quantil und unten das 1%-Quantil als Kreuze dargestellt. Minimum und Maximum des jeweiligen Elementkonzentrationsdatensatzes werden durch einen kurzen Querstrich abgebildet. Für eine bessere Darstellbarkeit wurde eine logarithmische Skalierung gewählt.

Es ist festzustellen, dass bis auf einige Ausnahmen die Konzentrationsverteilung eine Schiefe (Asymmetrie) aufweist, denn der Median und das arithmetische Mittel liegen deutlich auseinander. Genaugenommen liegt der Mittelwert in diesen Fällen stets über dem Wert des Median, sodass von einem rechtsschiefen Verhalten gesprochen werden kann. Daraus können nur eingeschränkt Aussagen über die tatsächlich zugrunde liegende Verteilung getroffen werden, weil der Datensatz aus unterschiedlichen Teildatensätzen von unterschiedlichen Umfängen besteht. Auf die Konsequenzen, die sich aus der Verteilung der Elementkonzentrationen ergeben, wird an späterer Stelle noch genauer eingegangen.

Im Vergleich zwischen den Elementen lassen sich Unterschiede in den Streuungen beobachten. Auffällig ist, dass die gemessenen Erdalkalimetalle Magnesium und Strontium ein gegenüber den anderen Elementen abweichendes Verhalten zeigen. Zum einen streuen sie nicht so stark, zum anderen ist keine so deutliche Schiefe vorhanden. Die beiden Elemente und Calcium sind durch dieselbe Gruppenzugehörigkeit chemisch verwandt und werden daher wahrscheinlich primär im Calcit bzw. Aragonit eingebaut sein. Die geringe Variation in den Konzentrationswerten könnte eine Folge des nahezu konstanten Anteils von Calcium ( $\approx 40\%$ ) sein.

Anreicherungen von bestimmten Elementen oder Korrelationen zwischen verschiedenen Elementen, wie von Scandium und Lanthan (siehe Abbildung 4.19), könnten Hinweise auf erhöhte Anteile akzessorischer (zusätzlicher) Mineralien sein. In [165] wird jedoch angeführt, dass dies nicht unbedingt zutreffen muss. Dies wurde nicht eingehender untersucht, da es für die in dieser Arbeit angewandte Methodik der Provenienzbestimmung unerheblich ist, wodurch die Konzentrationsprofile letztlich bedingt wurden.

Neben den genannten Elementen wurden in einigen Proben zusätzlich Iod und Rubidium gemessen. Außerdem konnte Wolfram bestimmt werden, das jedoch primär aus dem Abrieb des Bohrkopfes stammt. Bei gelegentlich gemessenen Werten von Barium, Gadolinium und Titan handelt es sich wahrscheinlich um Messartefakte oder stark gestörte Linien, da ihre Werte einige Inkonsistenzen z. B. in der Halbwertszeitüberprüfung zeigten.

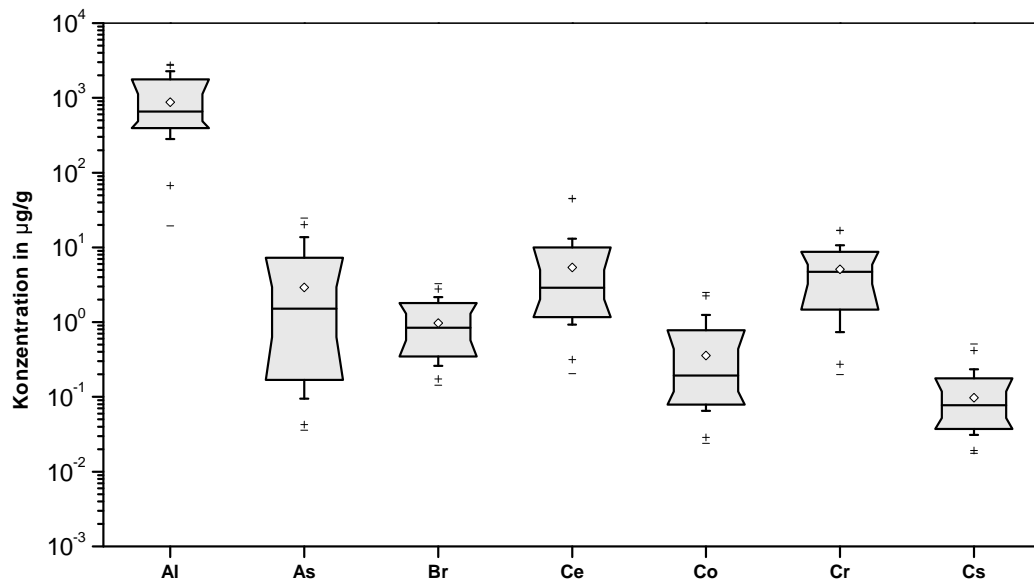


Abbildung 4.15: Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert, Minimum, Maximum und weiteren Perzentilen (Teil 1/4) – Eine ausführliche Beschreibung ist dazu im Text angegeben.

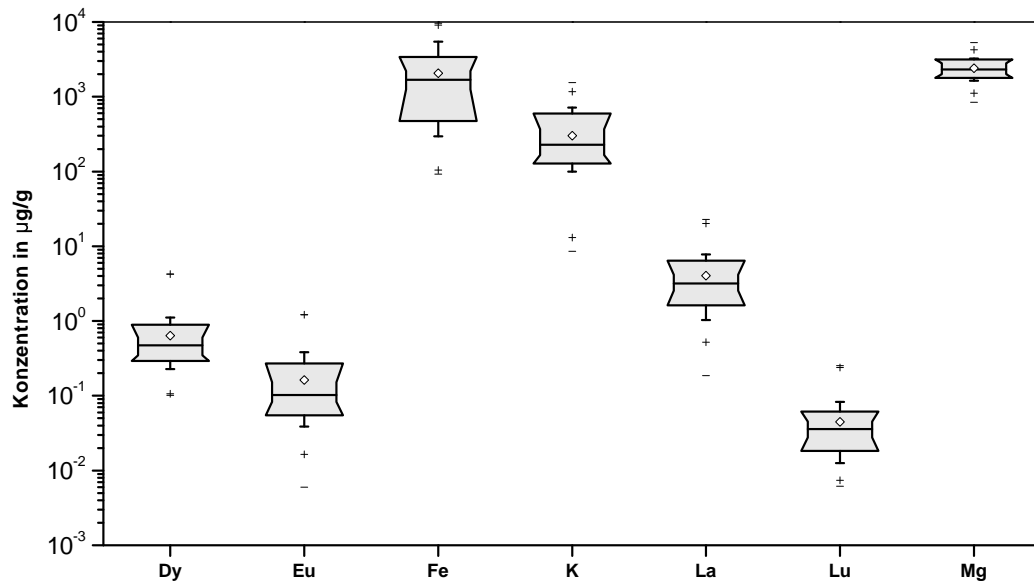


Abbildung 4.16: Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert, Minimum, Maximum und weiteren Perzentilen (Teil 2/4) – genaueres siehe Text.



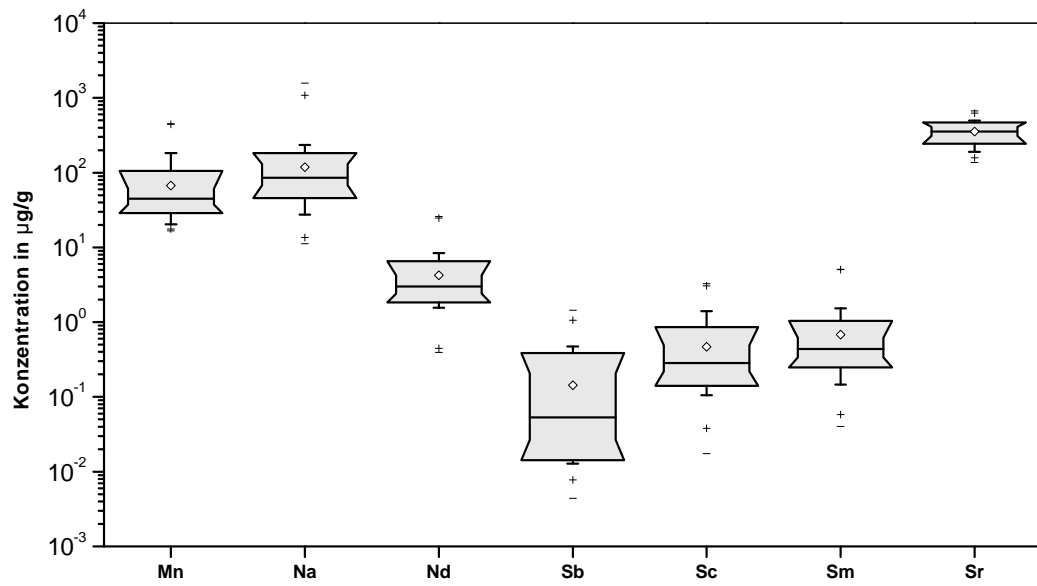


Abbildung 4.17: Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert, Minimum, Maximum und weiteren Perzentilen (Teil 3/4) – genaueres siehe Text.

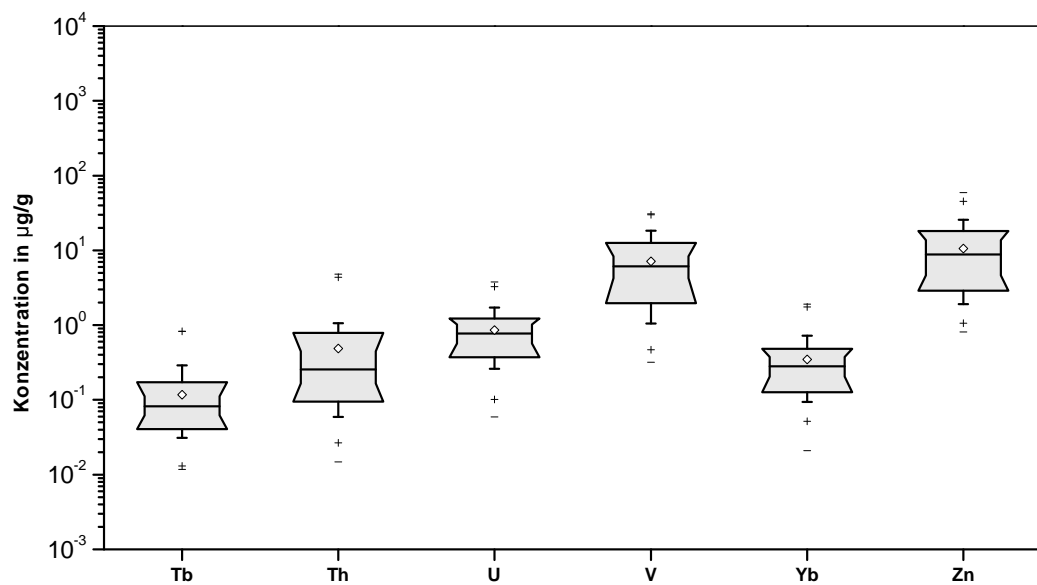


Abbildung 4.18: Erweiterter Boxplot der Elementkonzentrationen mit arithmetischem Mittelwert, Minimum, Maximum und weiteren Perzentilen (Teil 4/4) – genaueres siehe Text.

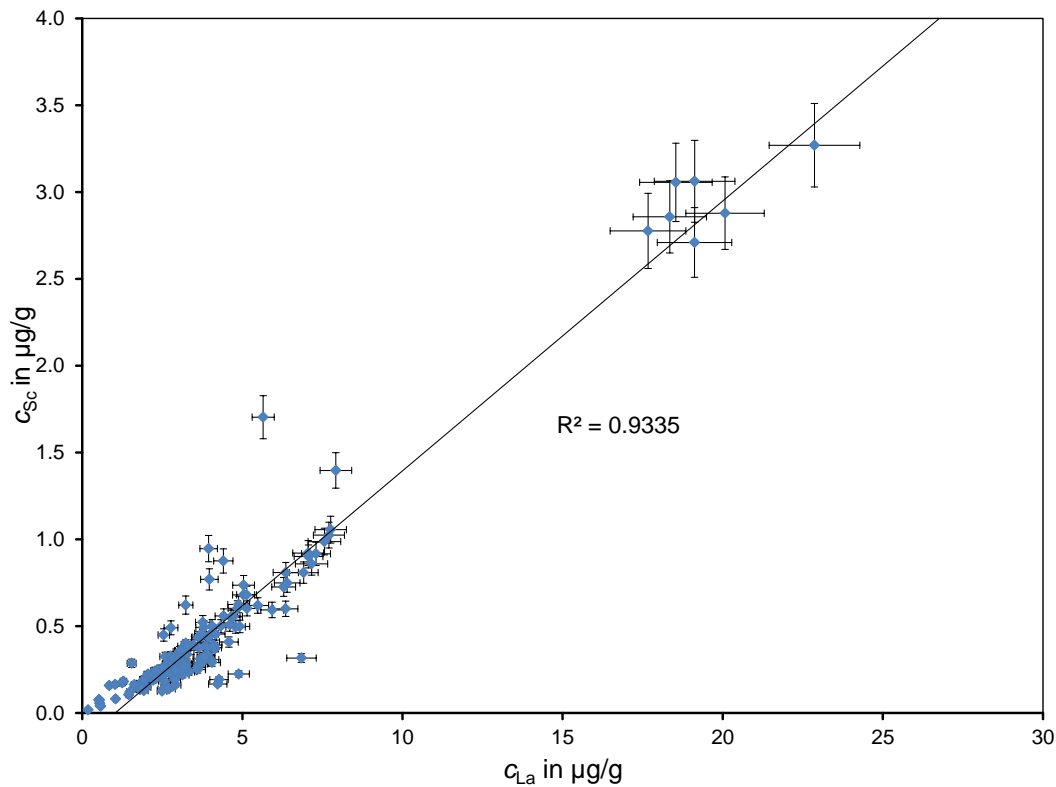


Abbildung 4.19: Die Konzentrationen von Lanthan und Scandium sind in den untersuchten Kalksteinproben korreliert.

## 4.7.2 Vergleich mit der PGAA

An der PGAA-Anlage der *Forschungs-Neutronenquelle Heinz Mayer-Leibnitz* (FRM II) wurden an ausgewählten Proben zusätzliche Messungen durchgeführt. Ziel war es, neben einer Qualitätssicherung der INAA-Resultate für die Elemente, die mit beiden Methoden erfasst werden konnten, auch einige weitere Elementkonzentrationen zu ermitteln. An dieser Stelle werden die zusätzlich gemessenen Elementkonzentrationen diskutiert, der Messvergleich zwischen NAA und PGAA findet sich in Abschnitt 4.8. Das Fitten der Spektren wurde von der PGAA-Arbeitsgruppe am FRM II durchgeführt. Für die weitere Auswertung wurde das Excel-Makro PROSPERO 3.4.5 von Zs. RÉVAY (siehe [166]) verwendet, mit dem die Konzentrationen berechnet werden konnten. Auf die Besonderheiten der PGAA wird noch genauer im Kapitel über die Analyse von Solarsilicium eingegangen.

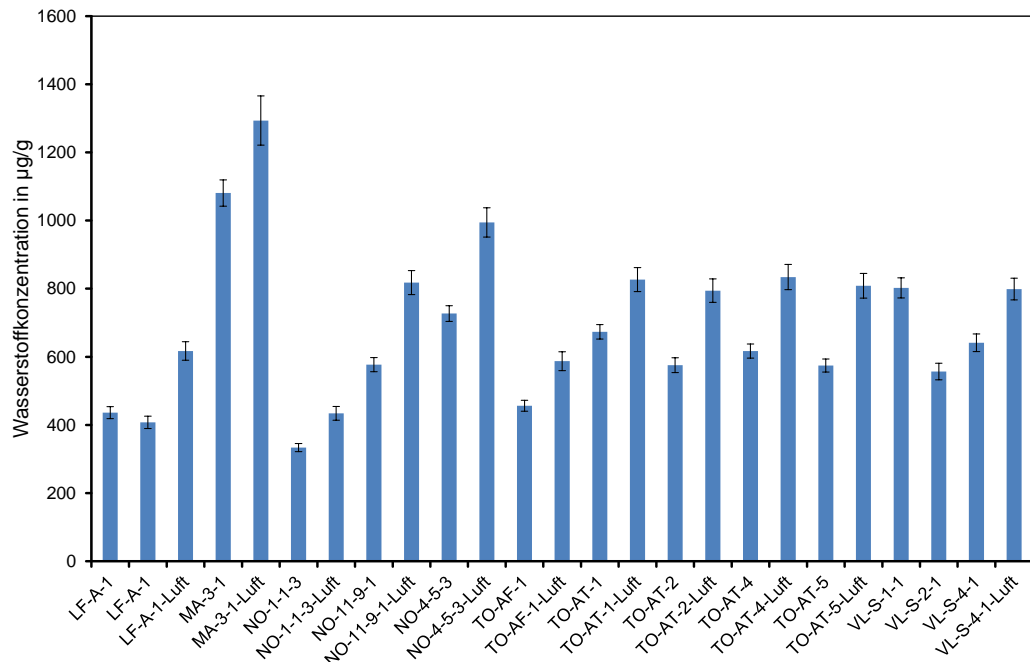


Abbildung 4.20: Der Wasserstoffgehalt in den zusätzlich mittels PGAA gemessenen Proben.

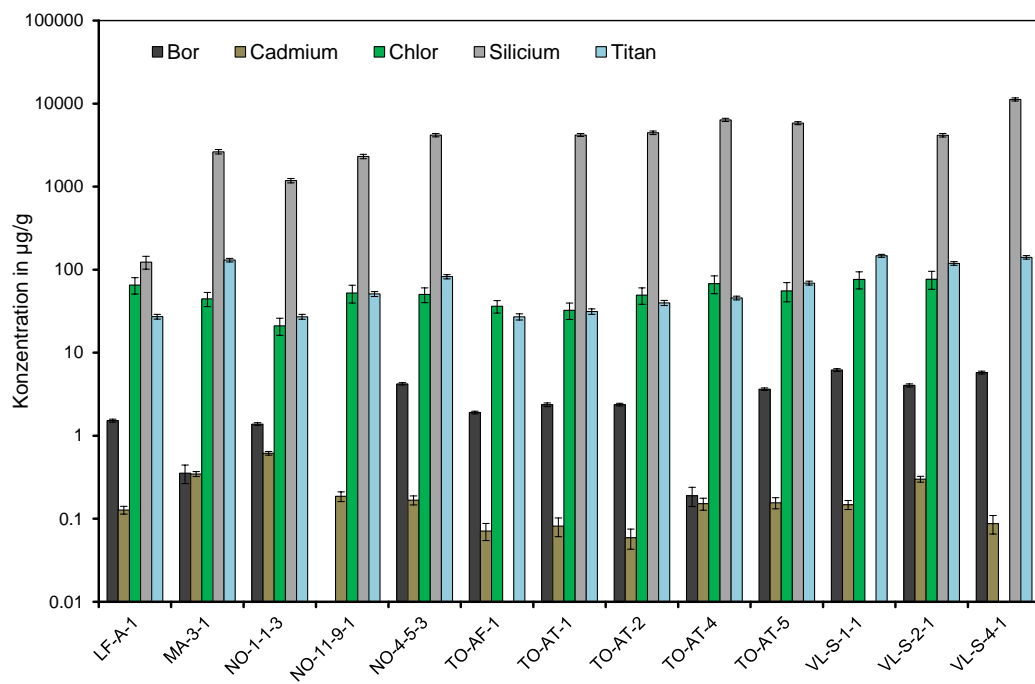


Abbildung 4.21: Einige zusätzliche Elementkonzentrationen aus der PGAA-Messung.

Abbildung 4.20 zeigt die zusätzlich gemessenen Wasserstoffkonzentrationen in den mit der PGAA gemessenen Kalksteinproben. Der Zusatz „-Luft“ bedeutet, dass die Messung nicht unter Vakuumbedingungen durchgeführt wurde.

Diese Messung wurde als erstes ausgeführt, um herauszufinden, ob flüchtige Wasserstoffverbindungen, also in erster Linie Wasser, durch das Vakuum verlorengehen. Tatsächlich liegen die Werte, welche anschließend im Vakuum gemessen wurden, etwas darunter. Erwartet wurde allerdings ein wesentlich größeres Absinken. Das lässt vermuten, dass die niedrigen Wasserstoffgehalte z. B. als Kristallwasser relativ fest an die Calciumcarbonatmatrix gekoppelt sind. Die an Luft gemessenen Proben beinhalten außerdem Signale aus der Luftfeuchtigkeit, die hier nicht korrigiert wurden. Der eigentliche Wert befindet sich also in dem Intervall des „Vakuumwertes“ und des „Luftwertes“. Für den Zweck der größenordnungsmäßigen Bestimmung der Restfeuchte ist dies präzise genug. Unter der Annahme, dass der im Kalkstein vorhandene Wasserstoff vollständig als Wasser vorliegt, ergibt sich in den gemessenen Proben ein Wassergehalt von 0,26% bis maximal 1,03%. Dies ist so wenig, dass eine Korrektur der Probenmassen aufgrund der Restfeuchte für die INAA-Messungen nicht durchgeführt werden musste.

Mit der PGAA konnten in den zusätzlich gemessenen Proben Al, Ca, Fe, Mg, Nd, Sm, Sr parallel zu den INAA-Werten bestimmt werden (für genaueres siehe Abschnitt 4.8, insbesondere Abbildung 4.40). Ergänzend wurden die Konzentrationen von B, Cd, Cl, H, Si und Ti bestimmt. In der Abbildung 4.21 sind letztere bis auf Wasserstoff eingetragen. Die Werte liefern eine ergänzende Information zur Probenzusammensetzung. Für gesicherte Aussagen zur Provenienz ist die Stichprobe jedoch zu klein, da nur ausgewählte Proben gemessen wurden. Von besonderem Interesse sind die Siliciumwerte, da diese über eine  $(n, p)$ -Reaktion Störbeiträge zur Aluminiumkonzentration leisten können. Der ermittelte Wertebereich erstreckt sich etwa bis 1% Siliciumanteil. Dieser Wert ist für die Aluminiumwerte, die alle in der gut thermalisierten Rohrpostposition gemessenen wurden, jedoch unkritisch.

### 4.7.3 Verteilung der Elementkonzentrationen

In der Natur bilden sich häufig Lognormalverteilungen statt einfacher Normalverteilungen aus. Hierfür gibt es zahlreiche Beispiele. LIMPERT *et al.* geben in [167] einen ausführlichen Überblick über verschiedene Bereiche der Wissenschaft, in denen Lognormalverteilungen auftreten. In Bezug zu dieser Arbeit

sind insbesondere die Arbeiten von Ahrens [168] [169] [170] [171] [172] und Krige [173] zu Elementkonzentrationen in Gesteinen und Lagerstätten interessant. Die Entstehung lognormaler Verteilungsmuster von Elementkonzentrationen in natürlich vorkommenden Kompartimenten rührt daher, dass sich viele verschiedene Einflüsse multiplikativ verknüpfen. Während mit einer additiven Überlagerung einer großen Anzahl unabhängiger und zufälliger Einflüsse die Normalverteilung verbunden ist, ist dies für ein multifaktorielles Geschehen die Lognormalverteilung [174]:

$$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x \leq 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi x \sigma_L}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(x)-\mu_L)^2}{2\sigma_L}\right) & \text{falls } x > 0 \end{cases} \quad (4.36)$$

mit Erwartungswert und Streuung:

$$\mu = \exp\left(\mu_L + \frac{\sigma_L}{2}\right), \quad (4.37)$$

$$\sigma^2 = (\exp(\sigma_L^2) - 1) \cdot \exp(2\mu_L + \sigma_L^2), \quad (4.38)$$

wobei  $\mu_L$  und  $\sigma_L$  die Parameter der transformierten Zufallsgröße  $Y = \ln(X)$  darstellen. Der Erwartungswert  $\mu$  und die Streuung  $\sigma^2$  können mit dem geometrischen Mittelwert bzw. der geometrischen Standardabweichung geschätzt werden. Der geometrische Mittelwert wird aus den  $n$  Werten  $x_i$  mit Hilfe der Gleichung

$$\bar{x}_{geo} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (4.39)$$

bestimmt. Für die geometrische Standardabweichung gilt [175]:

$$\sigma_{geo} = \exp\left(\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\ln\left(\frac{x_i}{\bar{x}_{geo}}\right)\right]^2}\right). \quad (4.40)$$

Die Lognormalverteilung könnte also auch für die in dieser Arbeit ermittelten Daten eine sinnvollere Annahme sein als von einer Normalverteilung auszugehen. Die Entscheidung, welche Verteilung zugrunde liegt, ist direkt von praktischer Relevanz. Für die Mittelwertbildung, z.B bei der Behandlung von Fehlstellen im Datensatz, wird bei Normalverteilung das arithmetische Mit-

tel und bei Lognormalverteilung das geometrische Mittel verwendet. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob Daten im Vorfeld einer multivariaten Analyse besser logarithmiert werden sollten oder nicht.

Die Vermutung einer Lognormalverteilung wurde anhand des größten Teildatensatzes (Lagerstätte „Norroy-Nord“) überprüft. Die Proben von „Norroy-Nord“ sind allesamt aus demselben geografischen Gebiet entnommen worden. Ein Test mit dem Gesamtdatensatz wurde als nicht sinnvoll erachtet, weil die Teildatensätze aus jeweils verschiedenen Lagerstätten und Fundorten stammen und außerdem unterschiedliche Grundgesamtheiten aufweisen. Also kann die Ausbildung einer „sauberen“ unimodalen Lognormalverteilung hier a priori ausgeschlossen werden. Für den Test des Datensatzes von „Norroy-Nord“ wurden die jeweils für eine Probennahmestelle gewonnenen Daten gemittelt<sup>27</sup>. Es ergibt sich schließlich ein Stichprobenumfang von  $n = 16$ .

Einen ersten Eindruck von der Verteilung der Daten liefert ein Q-Q-Plot, in dem die Quantile der gemessenen Werte gegenüber den Quantilen aus der theoretischen Normalverteilung aufgetragen wurden. Dies wurde jeweils einmal mit den standardisierten Werten und den standardisierten logarithmierten Werten gemacht. Für das Beispiel der Cer-Verteilung in den Proben aus „Norroy-Nord“ (zwei Graphen in 4.22) zeigt sich, trotz einer gewissen Restverbiegung an den Rändern, eine bessere Linearität bei den logarithmierten Werten. Dies deutet ein lognormales Verhalten an. Um diesen Befund objektiv zu bestätigen, wurde ein geeignetes mathematisches Testverfahren benötigt. Ein solches Verfahren, welches bei kleinem  $n$  noch belastbare Resultate liefert, ist der Shapiro-Wilk-Test. Dieser varianzbasierte Hypothesentest auf Normalverteilung wird von S.S. SHAPIRO und M.B. WILK in [176] beschrieben: Die nach Größe geordneten experimentell bestimmten Werte werden grafisch in ein Gauß'sches Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen. Da diese Auftragung bei Normalverteilung zu einer Geraden führt, können Abweichungen von der postulierten Normalverteilung erkannt werden. Der Test ist eine mathematische Formulierung dieses

---

<sup>27</sup> Es wurde geometrisch gemittelt. Ob arithmetisch oder geometrisch gemittelt wurde, hatte letztlich keine wesentliche Auswirkung auf das Endergebnis der Tests auf Normalverteilung.

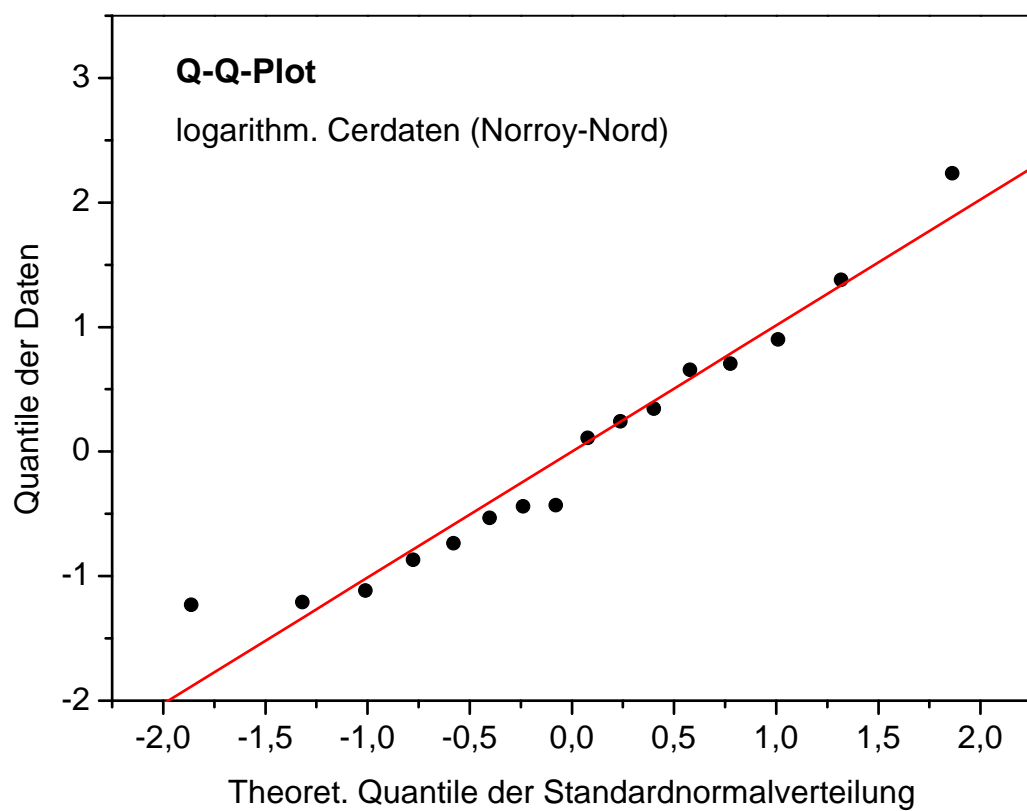
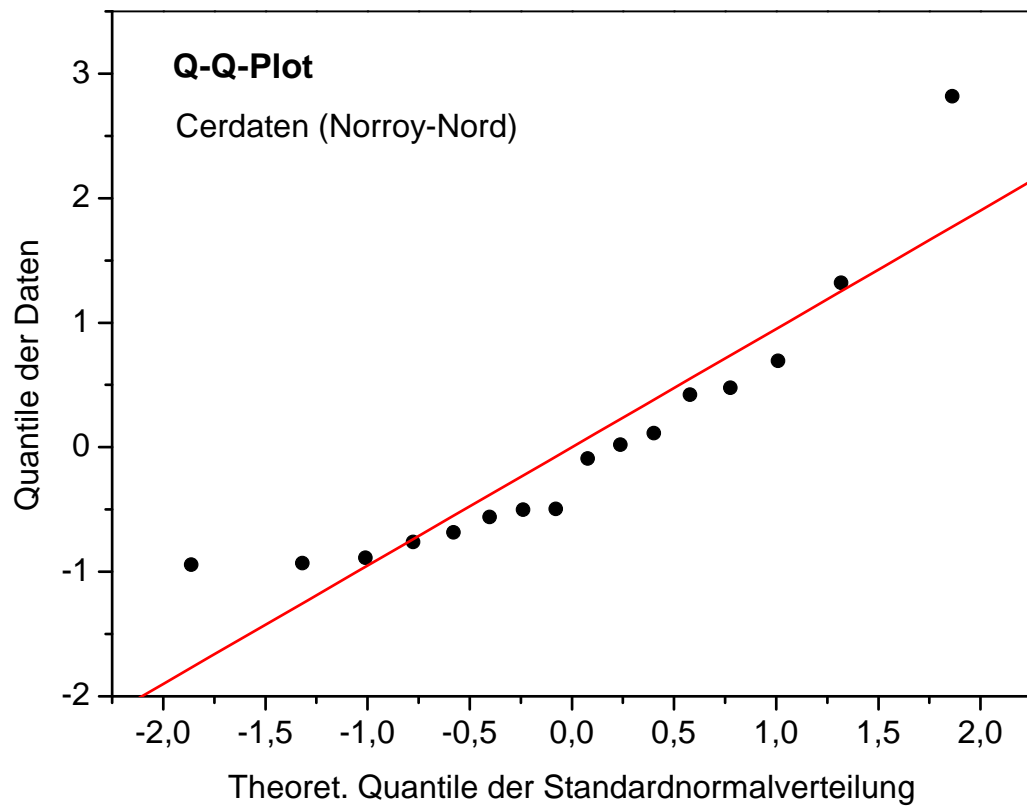


Abbildung 4.22: Quantil-Quantil-Plots der Cerdaten (oben) sowie der logarithmierten Cerdaten (unten) von „Norroy-Nord“.

Quantil-Quantil-Plots der Cerdaten (oben) sowie der logarithmierten Cerdaten (unten) aus dem Teildatensatz „Norroy-Nord“.

Ansatzes<sup>28</sup>. Die Nullhypothese  $H_0$  geht von einer Normalverteilung aus. Das Prinzip der Entscheidungsfindung hinsichtlich einer Normalverteilung fußt auf der Prüfgröße [176]:

$$W = \frac{b^2}{(n-1)s^2} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n a_i y_i\right)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.41)$$

Hierbei ist  $b^2$  ein Schätzer für die Varianz unter Annahme einer Normalverteilung. Unter dieser Voraussetzung gehorchen die nach ihrem statistischen Rang geordneten Beobachtungen  $y_i$  der Geradengleichung  $y_i = \mu + \sigma x_i$  mit den theoretischen Werten aus der Ordnungsstatistik der Normalverteilung  $x_i$ , dem unbekanntem Mittelwert  $\mu$  und der unbekanntem Varianz  $\sigma^2$ . Der Koeffizient  $a_i$  lässt sich aus der theoretischen Ordnungsstatistik herleiten. Der Schätzer  $b^2$  wird mit einem zweiten Schätzer  $(n-1)s^2$  für die Varianz verglichen, wobei  $s^2$  die korrigierte Stichprobenvarianz ist. Stammen die Beobachtungen tatsächlich aus einer Normalverteilung, so liegt der Wert  $W$  nahe bei eins. Die Entscheidungsschwelle  $W_{n,\alpha}$ , bei dessen Überschreitung die Nullhypothese nicht abgelehnt werden kann, d. h. eine Normalverteilung erkannt wird, ist vom Stichprobenumfang  $n$  und vom Signifikanzniveau  $\alpha$  abhängig. Die Werte für  $a_i$  und  $W_{n,\alpha}$  sind u. a. in [176] tabelliert.

Obwohl das Verfahren zunächst nur für Tests auf Normalverteilung ausgelegt ist, können auch andere Verteilungen getestet werden, sofern sie sich in eine Normalverteilung überführen lassen. Lognormalverteilte Daten lassen sich konkret über eine Logarithmierung der Werte transformieren. Daher wurde der Test jeweils einmal mit den Originalwerten und den logarithmierten Werten durchgeführt und die Resultate anschließend verglichen.

Der Test ist im Vergleich zu anderen Verfahren sogar für Stichproben mit  $n < 20$  noch effektiv [178]. In [179] wird der Shapiro-Wilk-Test den Methoden *Kolmogorov-Smirnov*, *Lilliefors* und *Anderson-Darling* gegenübergestellt.

---

<sup>28</sup> Der Test basiert darauf, dass der Korrelationskoeffizient eines Q-Q-Plots ein Maß der linearen Beziehung zwischen Quantilen der Messwerte und der theoretischen Verteilung darstellt. [177]



Dabei wird ihm die größte statistische *Teststärke* (*Power*) bescheinigt, welche gleich der Wahrscheinlichkeit  $1 - \beta$  ist, den Fehler 2. Art zu verhindern und somit die richtige Entscheidung zugunsten der Alternativhypothese  $H_1$  zu treffen.

Der Test wurde mit der Software ORIGIN 7 durchgeführt. Die in 4.6 aufgelisteten Ergebnisse zeigen eine deutliche Tendenz zur Lognormalverteilung gegenüber der Normalverteilung. Zu „keiner Entscheidung“ kommt es, falls die Entscheidungen für die Normal- und Lognormalverteilung gleich sind, also z. B. in beiden Fällen zur Annahme der Nullhypothese  $H_0$  führen. Letztlich wurde aufgrund der Testergebnisse für alle nachfolgenden Betrachtungen von lognormalverteilten Daten ausgegangen.

Tabelle 4.6: Resultate des Shapiro-Wilk-Tests für die Elementkonzentrationen in den Proben der Lagerstätte „Norroy-Nord“.

Normalverteilung	Lognormalverteilung	keine Entscheidung
–	Al, As, Ce, Co, Cr, Eu, K, La, Mg, Sb, Sc, Sr, Tb, Th, V, Yb	Br, Cs, Dy, Fe, Lu, Mn, Na, Nd, Sm, U, Zn
0 Elemente	16 Elemente	11 Elemente

#### 4.7.4 Behandlung von Missing Values und Ausreißern

Viele statistische Verfahren sind darauf angewiesen, dass der vorliegende Datensatz vollständig ist, also keine Fehlstellen aufweist. Mit solchen, auch *Missing Values* genannten Werten muss dementsprechend umgegangen werden. Hierzu wurden in der Vergangenheit einige Methoden entwickelt, die sich in zwei komplementär verschiedene Ansätze unterteilen lassen. Zum einen können lückenhafte Teildatensätze zeilen- oder spaltenweise entfernt werden, zum anderen können Fehlstellen ergänzt werden. In [180] werden neben der Löschung von Datenreihen mit fehlenden Werten (Methode der *Completely Recorded Units*) drei Verfahren vorgestellt, Reihen mit fehlenden Werten in die Auswertung einzubeziehen. Die Autoren beschreiben *Imputation* (Auffüllen von Fehlstellen), des Weiteren *Wichtungsmethoden* und *modellbasierte Methoden*, auf die an dieser Stelle aber nicht im Detail eingegangen werden soll. Für

die Imputation existieren wiederum verschiedene Möglichkeiten, wie zum Beispiel die Ergänzung durch Mittelwerte. Ein wichtiges Ziel der Behandlung von

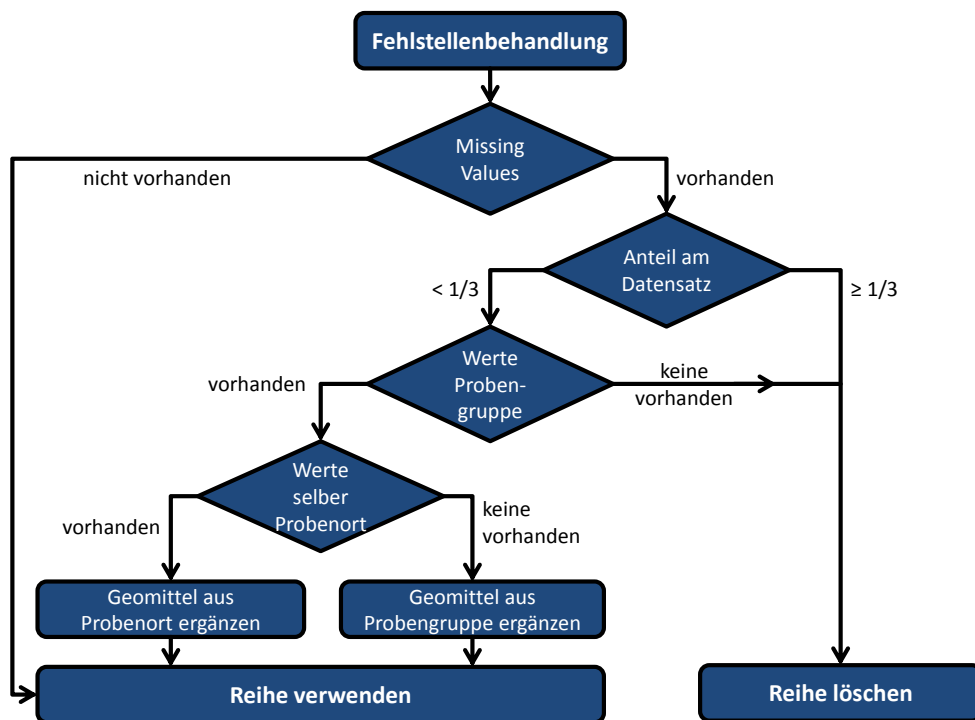


Abbildung 4.23: Schema der Behandlung von Datenreihen, die Fehlstellen (Missing Values) enthalten.

Fehlstellen ist es immer, dass das Ergebnis der statistischen Analyse möglichst wenig verzerrt wird. In dieser Arbeit wurde der Gesamtdatensatz anhand der verschiedenen chemischen Elemente aufgeteilt, d. h. in jeder Datenreihe befinden sich für alle Proben die Konzentrationen eines chemischen Elements. Es wurde eine eigene Strategie durch Wahl eines Mittelwegs aus Löschung und Ergänzung entwickelt. Denn einerseits würde ein konsequentes Entfernen einer Datenreihe, sobald sich auch nur eine Fehlstelle darin befindet, zu einem untragbar großen Informationsverlust führen. Dagegen können Datenreihen, die fast ausschließlich aus Fehlstellen bestehen, nicht mehr sinnvoll ergänzt werden.

Das Schema in Abbildung 4.23 zeigt das Vorgehen bezüglich der Fehlstellen. Für die meisten Probennahmeorte wurden an jeweils drei nahe beieinanderliegenden Stellen Teilproben genommen und analysiert. Daher kann von einer ähnlichen Zusammensetzung ausgegangen werden. Fehlende Werte wurden in

diesem Fall durch den Mittelwert der vorhandenen Werte des Probentripels ergänzt. Fehlten sämtliche Werte eines Tripels, wurden die Stellen mit dem Mittelwert der zusammengehörenden Probengruppe (z. B. Lagerstätte „Norroy Nord“) aufgefüllt. Bei zu häufig auftretenden Lücken wurde der Datensatz des betreffenden Elements für sämtliche statistische Tests gestrichen. Die Grenze wurde dabei auf einen Anteil von einem Drittel oder mehr Missing Values festgelegt. Befanden sich überhaupt keine Werte innerhalb einer Probengruppe, wurde die Datenreihe des betreffenden Elements ebenfalls gestrichen. Letztlich wurden die Elemente Barium, Chlor, Iod, Rubidium und Titan ausgeschlossen. Zur Ergänzung der Fehlstellen wurde aufgrund der im vorigen Abschnitt diskutierten Annahme lognormaler Verteilungen durchgehend der geometrische Mittelwert genutzt.

Neben der realistischeren Schätzung der Einzelwerte ergibt sich ein weiteres Vorteil aus der Vorgehensweise, dass für die fehlenden Stellen in einer Datenreihe nicht überall derselbe Wert eingesetzt wird. Nach [180] unterschätzt die Stichprobenvarianz der durch Imputation erzeugten Datenreihe die Varianz und es muss mit dem Faktor  $(n - 1)/(m - 1)$  korrigiert werden, wobei  $m$  die Anzahl der aufgezeichneten Werte ist. In der genannten Publikation wird ebenfalls beschrieben, dass bei multipler Imputation, d. h. dem Einsetzen von mehr als einem passenden Wert, eine korrektere Schätzung der Varianz möglich ist.

Auch extreme Ausreißer können statistische Tests verzerren. Daher wurde besonders darauf geachtet, im gesamten Probennahme-, Bestrahlungs- und Messprozess äußere Einflüsse wie z. B. durch Kontaminationen und andere Störungen zu vermeiden. Letztlich verbleiben im Datensatz einige wenige Ausreißer, die ihren Ursprung vorwiegend im Probenmaterial selbst haben. In diesem Fall sind sie Teil der natürlichen Variabilität. Daher wurde entschieden, sie im Datensatz zu belassen und in sämtliche Analysen miteinzubeziehen.

#### 4.7.5 Seltene Erden

Zu den *Seltenen Erden* (engl. *rare earth elements*, REE) werden Scandium, Yttrium und Lanthan aus der Scandiumgruppe sowie die Elemente aus der Gruppe der Lanthanide gezählt. In den Geowissenschaften werden die Begriff-

lichkeiten „Lanthanide“ und „Seltene Erden“ aber oft – entgegen der chemischen Nomenklatur – gleichgesetzt. Verteilungsmuster der Seltenen Erden haben eine große Bedeutung für die Gesteinsanalyse. Das chemische Verhalten der Lanthanide ist einerseits sehr ähnlich, durch die *Lanthanidenkontraktion* nimmt ihr Ionenradius andererseits mit zunehmender Ordnungszahl ab. Dies führt zu einem unterschiedlichen Anreicherungsverhalten in verschiedenen Mineralen und Gesteinen. Sämtliche Lanthanide liegen normalerweise als dreiwertiges Kation vor. Lediglich Cer und Europium können unter speziellen Bedingungen eine Ausnahme bilden.  $Ce^{4+}$ - und  $Eu^{2+}$ -Kationen entstehen unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen. Cer und Europium können daher zu Anomalien im Verteilungsmuster der Lanthanidenkonzentrationen führen, die Rückschlüsse auf die Bedingungen bei der Gesteinsbildung erlauben. Yttrium wird, wenn es mitbetrachtet wird, gemäß seiner Ionengröße zwischen Dysprosium und Holmium eingeordnet. Scandium verhält sich geochemisch nicht wie die übrigen Seltenen Erden und wird daher für gewöhnlich in diesem Kontext nicht berücksichtigt. [102]

Mittels INAA konnten in den vorliegenden Kalksteinproben neun Elemente der Seltenen Erden bestimmt werden. Da Elemente mit geraden Kernladungszahlen häufiger vorkommen als benachbarte Elemente mit ungerader Kernladungszahl (Harkin'sche Regel), weist die Häufigkeitsverteilung ein Zickzack-Muster auf. Daher wurden die Werte normiert. Zur Normierung wurde die durchschnittliche *chondritische Elementverteilung* verwendet. Chondrite sind Meteorite mit kleinen Einschlüssen (Chondren), die eine ursprüngliche Elementverteilung des Sonnensystems widerspiegeln, bevor eine Differenzierung der Materie stattfand. Daher werden sie häufig zur Normierung herangezogen. Die Werte der chondritischen Häufigkeiten wurden aus [181] entnommen.

Für die dem Kalkstein verwandten Marmore gibt es laut CRAMER [165] unterschiedliche Auffassungen hinsichtlich der Aussagekraft der REE bezüglich der Provenienz. Es wird gezeigt, dass es häufig hohe Korrelationen (oft nahe bei eins) zwischen den verschiedenen REE gibt. Dagegen wurde eine Korre-

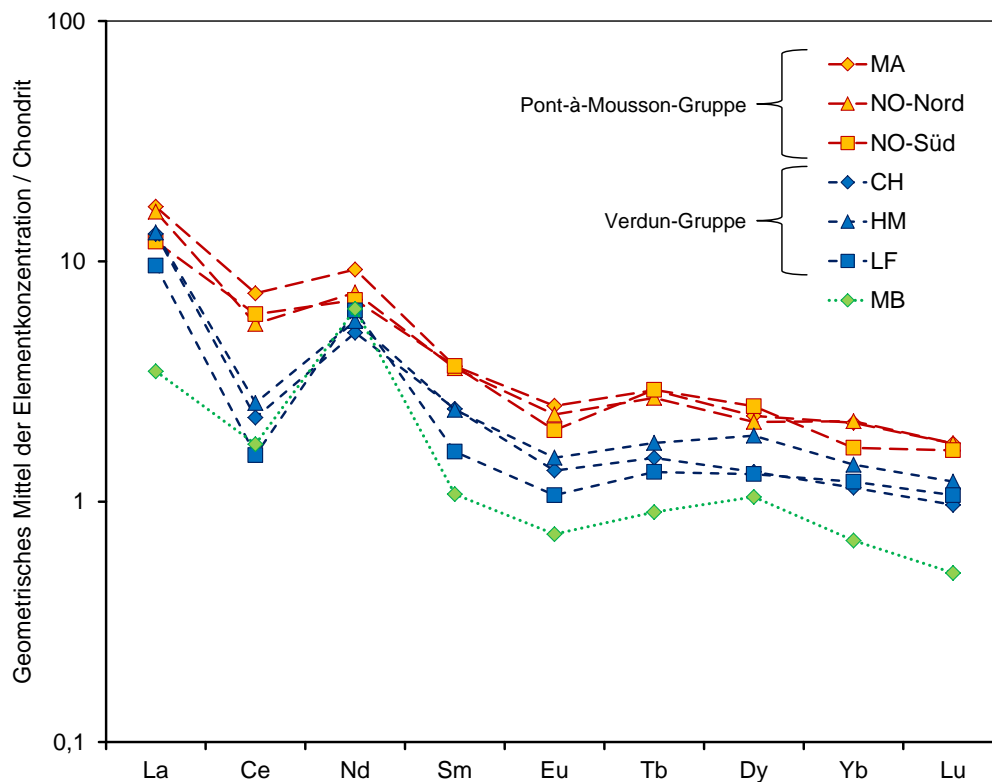


Abbildung 4.24: Die auf die chondritische Zusammensetzung normierten Elementkonzentrationen der Lanthanide für die verschiedenen Lagerstätten: Maidières (MA), Norroy-Lès-Pont-à-Mousson-Nord (NO-Nord) und -Süd (NO-Süd) bei Pont-à-Mousson in Frankreich, Châtillon (CH), La Falouse (LF) und Haudiomont (HM) bei Verdun in Frankreich sowie Merschelbruch (MB) bei Hahnstätten in Deutschland. Es bilden sich Gruppen, die geografisch zusammengefasst werden können. Logarithmische Darstellung.

lation zwischen akzessorischen Mineralien<sup>29</sup> und dem REE-Gehalt in weißem und grauen Marmor ausgeschlossen. Weiterhin wird erwähnt, dass geringe Unterschiede der REE-Muster bei Marmorlagerstätten spezifisch und hilfreich zur Unterscheidung sein können. Abbildung 4.24 zeigt die gemessenen und normierten REE-Verteilungsmuster für die beprobten **Lagerstätten**. Aufgetragen sind die geometrischen Mittelwerte der jeweils einzelnen Steinbrüche „Norroy“, aufgeteilt in den Nord- und Südteil, „Maidières“, „Châtillon“, „Haudiomont“, „La Falouse“ und „Merschelbruch“. Berechnet wurde der geometrische Mittelwert nach Gleichung (4.39) und die geometrische Standardabweichung nach Gleichung (4.40). Fehlende Werte, d. h. Werte, die unterhalb der

<sup>29</sup> Dies sind in geringen Beimengungen zusätzlich im Gestein vorhandene Minerale, wie z. B. Tonminerale im Kalkstein.

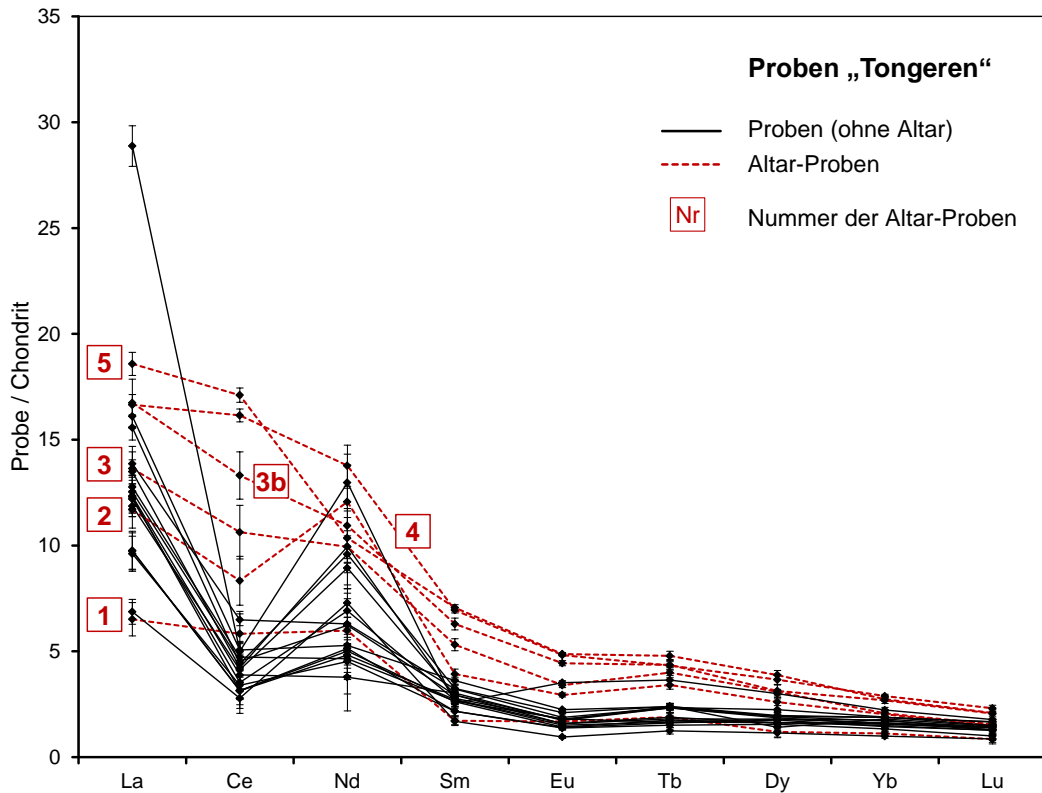


Abbildung 4.25: REE-Muster der Proben aus Tongeren. Hervorhebung der Beprobungspunkte 1–5 des Altars. Es wurde auf die chondritische Zusammensetzung normiert. Logarithmische Darstellung.

Nachweisgrenze liegen, spielen bei der Mittelwertbildung noch keine Rolle. Für die spätere multivariate Analyse wird eine Behandlung dieses Problems jedoch obligatorisch. Dass für die Mittelwertbildung nicht der arithmetische sondern der geometrische Mittelwert gebildet wurde, hat seinen Grund in der bereits beschriebenen lognormalen Verteilung der Daten. Das REE-Muster in der Abbildung 4.24 zeigt eine deutliche Tendenz zur Bildung zweier Gruppen. Diese unterscheiden sich primär durch unterschiedliche Konzentrationsbereiche der Lanthanide. In die Gruppe mit den geringeren Werten lassen sich die drei Lagerstätten bei Verdun „Châtillon“, „Haudiomont“ und „La Falouse“ einordnen. Die Steinbrüche bei Pont-à-Mousson, namentlich „Norroy-Nord“, „Norroy-Süd“ und „Maidières“ weisen im Vergleich dazu höhere Konzentrationen auf und können ebenfalls zu einer Gruppe zusammengefasst werden. Nicht nur die Elementkonzentrationen der beiden Gruppen unterscheiden sich. Es ist jeweils eine

negative Cer-Anomalie<sup>30</sup> erkennbar, die in der Pont-à-Mousson-Gruppe aber vergleichsweise geringer ausfällt. Auf die möglichen Ursachen für diese Anomalie wird später noch eingegangen. Das Muster der geometrischen Mittelwerte des zu Vergleichszwecken beprobten Steinbruches bei Hahnstätten unterscheidet sich wie erwartet von denen der anderen Lagerstätten. Insbesondere fallen hier, neben den niedrigsten mittleren Konzentrationswerten aller Steinbrüche, die ebenfalls negative Cer-Anomalie und die geringe mittlere Lanthankonzentration auf.

Die Grafik 4.25 zeigt die REE-Muster für die Gesamtheit der **Tongeren-Proben**. Von der üblichen natürlichen Schwankung der Werte abgesehen zeigt die Mehrzahl der Proben ein ähnliches Muster, was die Vermutung einer gemeinsamen Herkunft stützt. Eine Ausnahme bilden die sechs Proben, die aus dem Stein eines Weihaltars des Jupiter stammen. Insbesondere die Cer-Konzentrationen schwanken hier stark. Die folgenden Betrachtungen sind unter der Einschränkung gültig, dass die archäologischen Funde desselben Fundortes tatsächlich auch dieselbe Herkunft haben.

Werden die Mittelwerte der Fundstücke aus Tongeren unter dieser Prämisse zusammen mit den Lagerstätten dargestellt, kann ein Schluss hinsichtlich der gemeinsamen Provenienz gezogen werden. Er deckt sich mit der bereits anhand von bivariaten Streudiagrammen in [101] formulierten Beobachtung, dass die Konzentrationen der Tongeren-Funde (bis auf den Altarstein) mit denen der Steinbrüche bei Pont-à-Mousson übereinstimmen. Die Abbildung 4.28 (am Ende dieses Abschnitts) zeigt eine außerordentlich gute Übereinstimmung, was das REE-Muster betrifft. Die Aussage gilt sowohl für Form des Musters als auch für die Werte der einzelnen Elemente. Dies ist ein starkes Indiz für die Herkunft der Tongeren-Artefakte aus dem genannten Gebiet an der Mosel. Eine Herkunft aus den Lagerstätten bei Verdun kann zudem als ausgeschlossen betrachtet werden. Bis zu diesem Punkt bleibt die präzisere Zuordnung der Fundstücke aus Tongeren zu genau einer einzelnen Lagerstätte allerdings noch ungelöst. Eine endgültige Klärung dieser Frage wird erst mit Hilfe der

---

<sup>30</sup> Als „negativ“ wird eine Cer-Anomalie  $<1$  bezeichnet. Für weitere Erklärungen siehe Abschnitt 4.7.6.

multivariaten Methoden ermöglicht, siehe hierzu Abschnitt 4.7.7.

Ob der Stein des Weihaltars des Jupiter in die Analyse der Mittelwerte mit- einbezogen wird oder nicht, spielt im Übrigen keine wesentliche Rolle, da sich der geometrische Mittelwert robust hinsichtlich dieser „Ausreißer“ verhält. Die große Inhomogenität innerhalb des Altarsteins, dessen sechs Proben aus ein und demselben Stein stammen, deutet allerdings darauf hin, dass dieser klein- räumigen Veränderungen ausgesetzt war: Wie Abbildung 4.26 zeigt, sind in den Proben kristalline Bereiche zu sehen. Eine Hypothese zur Erklärung die- ser Beobachtungen ist, dass sich das Gestein an einer besonderen Stelle in der Lagerstätte befand, wo es längere Zeit starker Feuchtigkeit ausgesetzt war. So könnte z. B. entlang eines Risses Regenwasser eingedrungen sein und sich die entstandenen Lücken nach und nach durch erneute Auskristallisation wieder geschlossen haben. Dafür spricht auch die reduzierte bis gar nicht vorhande- ne Cer-Anomalie, die sonst oft typisch für marine Kalksteine ist, wie später noch genauer beschrieben werden wird. Die leicht erhöhten Werte der übrigen REE ab Sm aufwärts könnte durch Einschwemmung akzessorischer Minerale verursacht worden sein. Es wäre zwar denkbar, dass die Römer das Materi- al genau wegen dieser kristallinen Einschlüsse bewusst ausgewählt haben, um den Altar als zentrales Element der heiligen Stätte besonders zu akzentuie- ren. Am Fundort deutete jedoch nichts auf diese These hin und eine zufällige Auswahl erscheint sehr viel wahrscheinlicher [182]. Weitere Erklärungsmöglich- keiten wären eine andere Provenienz, die aber die erwähnte Schwankungsbreite nicht erklärt, oder eine Veränderung durch Opfergaben. Letzteres ignoriert al- lerdings die aufgefundenen kristallinen Einschlüsse, dessen Existenz dadurch kaum erklärt werden kann. Nicht zuletzt ist es fraglich, inwiefern solche zeit- lich begrenzten Einwirkungen überhaupt substanzielle Veränderungen tief im Gesteinsblock auslösen könnten. Die „Regenwasser-Hypothese“ erscheint unter den beschriebenen Vermutungen als die plausibelste.

Die geometrischen Mittelwerte der „**Villa Larry**“ aus der INRAP-Grabung und den Lagerstätten bei Norroy liegen weit auseinander, siehe Abbildung 4.28. Zudem zeigt sich ein anderes REE-Muster. Insbesondere beim Element Cer gibt es einen deutlichen Unterschied. Die Betrachtung der Mittelwerte



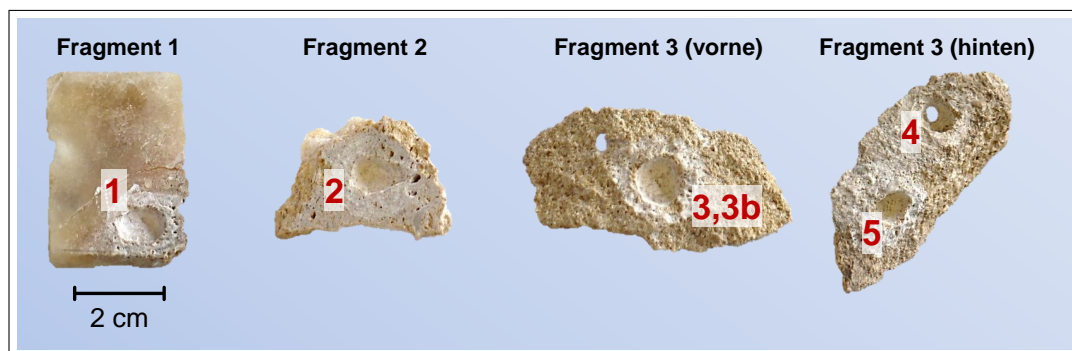


Abbildung 4.26: Proben des Altarsteins. Die Fragmente wurden vom Gallo-Romeins Museum Tongeren zur Verfügung gestellt. Die Beprobungen sind rot gekennzeichnet. Besonders in Fragment 1 ist ein großer kristalliner Bereich erkennbar. Die einzelnen Fotografien wurden gemeinsam mit J.P. NEUMANN erstellt.

lässt – ebenso wie die bivariaten Streudiagramme aus der Arbeit von STEIGNER – den Schluss zu, dass es sich offenbar entweder um Baumaterial aus zwei verschiedenen Lagerstätten oder aber um sehr unterschiedliche Gesteinsschichten einer Lagerstätte handelt. Die Form der REE-Muster und der Abstand der Mittelwerte ist sehr verschieden und lässt zunächst vermuten, dass keiner der beprobten Steine der Villa in den untersuchten Lagerstätten bei Pont-à-Mousson ihren Ursprung hat. Allerdings erfasst diese simple Methode der Provenienzbestimmung nicht die Schwankungsbreite der natürlichen Variabilität. Da die Steinbrüche weiträumig beprobt wurden und auch Reste der abgetragenen Gesteinsschichten vorhanden waren (z. B. Säulenfragmente, Arbeitskopf des Steinbruchs), sollte diese Variabilität in Abbauschichten und übrigen Materialien recht gut erfasst sein. Auch wenn diese erste Betrachtung eine Provenienz aus einem der beprobten Steinbrüche unwahrscheinlich erscheinen lässt, sei an dieser Stelle schon einmal auf die präziseren Ergebnisse der multivariaten Datenanalyse verwiesen.

Erwähnenswert ist noch, dass die Proben der Säulen 1 und 4 der Villa einen leicht gelb-rötlichen Farbstich aufweisen, der erst in Pulverform deutlich auffällt. Das kann durchaus ebenfalls als Hinweis auf eine Nichtzugehörigkeit zur Norroy-Gruppe mit ihrem sichtbar hellerem Pulver verstanden werden. Diese Beobachtung ist vermutlich primär durch die erhöhten Elementkonzentrationen bedingt. Daher ist eine Aussage zur Unterscheidbarkeit bezüglich der Farbe zumindest teilweise redundant zur Unterscheidung durch eine Elementkonzentration.

trationsbestimmung.

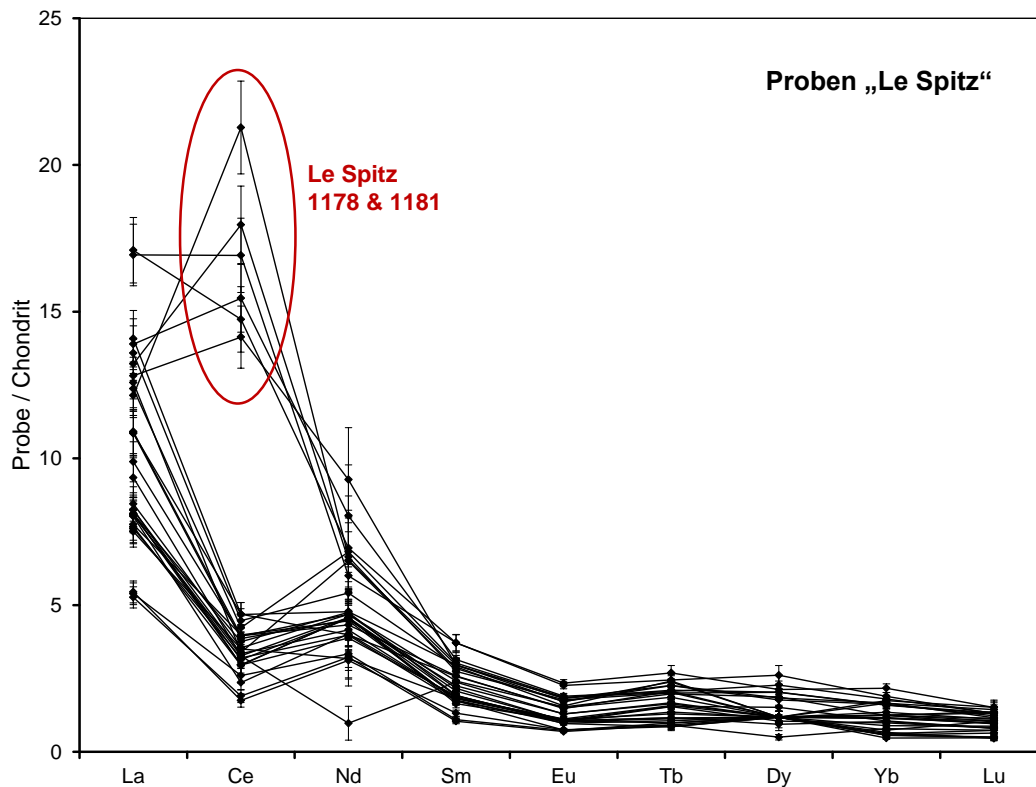


Abbildung 4.27: REE-Muster der Proben aus dem Fundort bei Dieulouard (Moselbrücke „Le Spitz“). Es wurde auf die chondritische Zusammensetzung normiert. Logarithmische Darstellung.

Schwieriger gestaltet sich die Zuordnung der übrigen archäologischen Funde mit Hilfe dieser einfachen Methode. Für die Steine aus der Moselbrücke bei „Le Spitz“ wird archäologisch eine gemeinsame Herkunft als nicht zwingend erachtet, da es sich offensichtlich um Spolien handelt. Es wird außerdem vermutet, dass sie ursprünglich römischen Ursprungs sind [136]. Wie in der Abbildung 4.27 zu sehen ist, scheren die Konzentrationen von zwei Steinblöcken hinsichtlich des Elements Cer deutlich nach oben aus, sodass sich auf den ersten Blick sofort zwei Gruppen identifizieren lassen. Allerdings ist dieser deutlich sichtbare Unterschied auf die Cerkonzentration beschränkt. Auf die Abweichung wird im nächsten Abschnitt über die Anomalien noch einmal genauer eingegangen.

Wegen der geringen Distanz zwischen den Lagerstätten bei Pont-à-Mousson und dem Fundort der Brückenüberreste bei Dieulouard liegt die Vermutung einer ursprünglichen Provenienz des Materials aus Norroy nahe. Die Spolien könnten von nahegelegenen alten Gebäuden entnommen worden sein, die ihrerseits einst aus lokal gewonnenem Baumaterial konstruiert worden sind. Wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist, liegen die Konzentrationen der REE im Mittel allerdings tiefer als in den Lagerstätten der Norroy-Gruppe. Auch wenn die zwei identifizierten Gruppen getrennt betrachtet werden, passen die REE-Muster trotz deckungsgleicher Teilbereiche nicht hundertprozentig zur Norroy- oder Verdun-Gruppe, wie sich in Abbildung 4.29 zeigt. Anhand der geometrischen Mittelwerte ist eine Provenienz aus den Lagerstätten bei Pont-à-Mousson daher weder zu bestätigen noch auszuschließen. Aufgrund der Tatsache, dass die Spolien nach der Errichtung des Bauwerks an der Mosel noch etwa ein Jahrtausend im nassen Milieu lagerten (und zuvor evtl. ebenfalls), kann auch eine Veränderung der Elementzusammensetzung nicht ausgeschlossen werden.

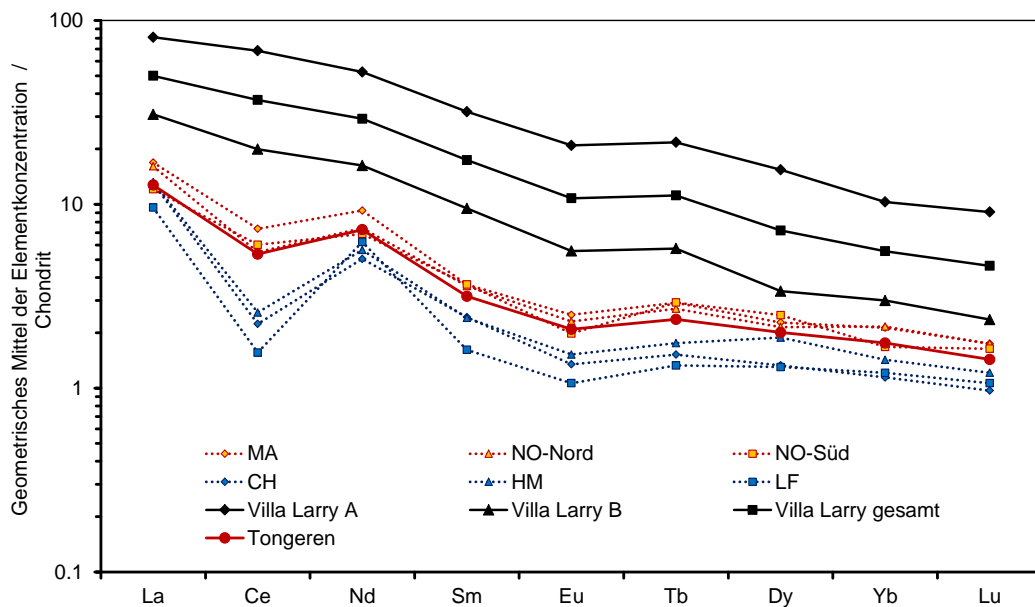


Abbildung 4.28: Aus den REE-Mustern abgeleitete Provenienzen für die Gesamtheit der Tongeren-Proben sowie der „Villa Larry“. Da die Proben der Villa zwei Gruppen (A, B) bilden, wurden diese noch einmal separat eingezeichnet. Es wurde chondritisch normiert. Logarithmische Darstellung.

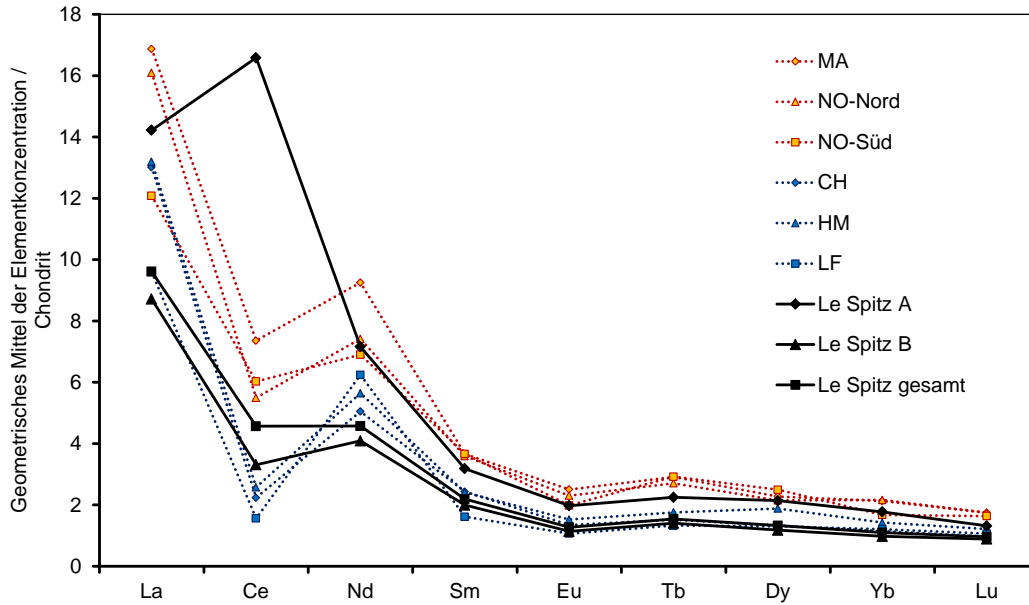


Abbildung 4.29: Aus den REE-Mustern abgeleitete Provenienzen für die Gesamtheit Moselbrücke „Le Spitz“, die sich in zwei Gruppen aufteilen lässt (A, B). Daher wurden diese noch einmal separat eingezeichnet. Es wurde chondritisch normiert.

## 4.7.6 Anomalien

### Cer-Anomalie

Die Cer-Anomalie wurde aufgrund der Auffälligkeiten in den REE-Mustern genauer untersucht. Der Wert wurde wie in [183] über die Beziehung

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \frac{\text{Ce}_N}{\text{La}_N^{2/3} \cdot \text{Nd}_N^{1/3}} \quad (4.42)$$

berechnet. Die Elementkonzentrationen mit dem Index  $N$  stehen für die chondritisch normierten Elementkonzentrationen. Außerdem bezeichnet „Ce“ hier die direkt gemessene und „Ce\*“ die interpolierte Cerkonzentration. Werte größer eins werden als positive, Werte kleiner eins als negative Cer-Anomalie bezeichnet. Es sei angemerkt, dass in der Literatur verschiedene Berechnungsmöglichkeiten für die Cer-Anomalie aufzufinden sind. Sie unterscheiden sich durch die Art der Normierung, der Interpolation und der ausgewählten Nachbar-elemente. Weil geringe Unterschiede zwischen den benutzten Verfahren nicht auszuschließen sind, sollten eigene oder externe Werte bei Bedarf neu berechnet werden. Eine alternative Formel, die das direkte Nachbar-element Praseodym einschließt, wird häufig in der Literatur genannt (siehe z. B. [184]).

Praseodym wurde in den Kalksteinproben nicht nachgewiesen. Daher wurde mit Hilfe von Neodym interpoliert.

Marine authigene Gesteine<sup>31</sup> wie Karbonatgesteine oder Phosphate können das REE-Muster der Meeresumgebung widerspiegeln, in der sie entstanden sind [185]. Meerwasser weist in geringer Tiefe für gewöhnlich eine negative Cer-Anomalie auf, was vornehmlich durch oxidierende Bedingungen bedingt wird, weil sich dann unlösliches  $\text{Ce}^{4+}$  bildet [186]. Dies geschieht durch Mikroorganismen nahe der Oberfläche [187] [188] [189]. Die in Abbildung 4.30 in vielen Proben zu erkennende negative Anomalie könnte also durch die Umgebungsbedingungen zur Zeit der Gesteinsbildung geprägt worden sein. Nach [190] können Lanthangehalte angereichert sein und somit die berechnete Cer-Anomalie verfälschen. Daher wird in der kleinen Zusatzgrafik von Abbildung 4.30 gezeigt, dass es keine Korrelation zwischen  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  und  $\text{La}_N/\text{Nd}_N$  gibt und somit auch keine „Scheinanomalie“ durch erhöhte Lanthanwerte.

Wie zu erkennen ist, lassen sich die **Lagerstätten** bei Verdun anhand ihrer insgesamt stärker ausgeprägten negativen Anomalie<sup>32</sup> eindeutig von den übrigen Lagerstätten unterscheiden. Letztere können dagegen nicht mit Hilfe der Cer-Anomaliewerte im Rahmen der Messunsicherheiten voneinander unterschieden werden. Bemerkenswert ist insbesondere, dass sich der devonische Kalkstein aus Hahnstätten nicht von den übrigen Lagerstätten abgrenzen lässt. Dies zeigt aber nur einmal mehr die Schwierigkeit, anhand einzelner Merkmale eine vollständige Klassifizierung durchzuführen. Möglicherweise herrschten in Hahnstätten zur Zeit des Devon einmal ähnliche Redoxbedingungen wie an den lothringischen Orten im Jura. Die geochemische Interpretation ist jedoch komplex, da primär auftretende Anomalien in Gesteinen z. B. durch Verwitterungsprozesse wieder verschwinden könnten, siehe z. B. [191]. Auch kann die Cer-Anomalie bereits während der Gesteinsbildung überdeckt worden sein. So

<sup>31</sup> Dies sind Gesteine, die sich aus Materialien ausbilden, welche selbst vor Ort entstanden sind, also nicht als Sedimentfracht aus anderen Gebieten herantransportiert wurden.

<sup>32</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass insbesondere bei der Berechnung der Anomalie von Proben aus Verdun zu großen Teilen auf aus ähnlichen Proben abgeschätzte Neodymwerte zurückgegriffen wurde, da der Datensatz einige Lücken aufweist.

kann Wasser- und Detriuseintrag<sup>33</sup> einmündender Flüsse zum Verschwinden der Anomalie führen [165]. Weitere Faktoren wie Isotopenverhältnisse können unter Umständen mit hinzugezogen werden, um die geochemischen Prozesse zu rekonstruieren. Zumindest ist für das Auftreten der negativen Cer-Anomalie der Einfluss durch Meerwasser eine plausible Erklärungsmöglichkeit. In [165] wird dies für Marmor diskutiert.

Falls die Proben aus **Tongeren** ebenso wie die Proben der Moselbrücke „**Le Spitz**“ jeweils aus einer einzigen Lagerstätte stammen, kann die abweichende Cer-Anomalie ein Zeichen für einen (wie auch immer gearteten) nachträglichen Umgebungseinfluss sein. Bei der Moselbrücke könnte Flusswasser in Jahrhunderte während der Einwirkung eine Veränderung bewirkt haben. Die Konzentrationen des Altarsteins könnten, wie bereits angeführt, durch nachträgliche Auskristallisationen im kleinräumigen Bereich verändert worden sein. Die Vermutung, dass das Baumaterial der römischen „**Villa Larry**“ möglicherweise nicht aus einem der untersuchten Steinbrüche stammt, erhärtet sich bei der Betrachtung der Cer-Anomalie. Sie liegt im geometrischen Mittel beim Wert 0,88 mit der geometrischen Standardabweichung 1,16, sodass nicht klar von anomalen Werten gesprochen werden kann. Dagegen besitzen die untersuchten Lagerstätten deutlich geringere Werte: Die Verdunggruppe liegt bei 0,23 (GSD 1,26), die Norroy-Gruppe bei 0,49 (1,24) und der Merschelbruch bei 0,41 (1,19) (vergleiche dazu auch die Abbildung 4.30).

Bezüglich der Cer-Anomalie sind sich die Proben der Villa ähnlicher als bei der Betrachtung der einzelnen Konzentrationswerte oder der REE-Muster. Sie passen allerdings zu der bisherigen Vermutung, dass die Steine nicht aus den Lagerstätten bei Norroy stammen. Es sei aber an dieser Stelle schon einmal vorgemerkt, dass die genauere multivariate Analyse an dieser Aussage zumindest teilweise noch etwas ändern wird. Die Werte der Proben aus **Tongeren** und der Norroy-Gruppe stimmen auch in der Cer-Anomalie gut überein, wie in Abbildung 4.30 zu erkennen ist. Die insgesamt sechs Proben aus dem Altarstein bilden allerdings eine Ausnahme – sie weisen Werte nahe eins auf.

---

<sup>33</sup> Detrius besteht aus feinen Partikeln von verwittertem Gestein und/oder Resten abgestorbener Organismen.

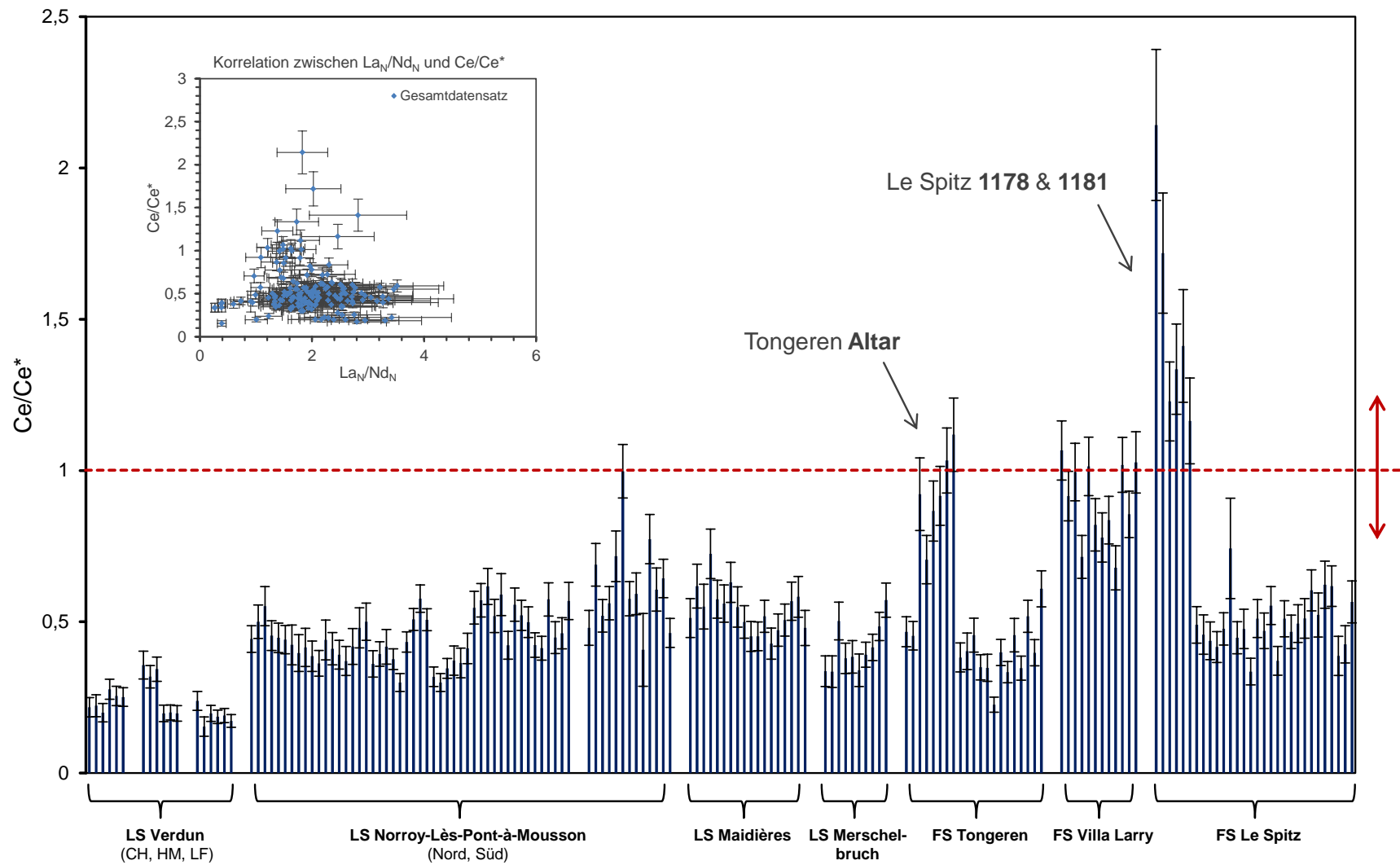


Abbildung 4.30: Cer-Anomalie  $Ce/Ce^*$  für alle Kalksteinproben. Zur Berechnung benötigte, fehlende Neodymwerte sind nach Schema 4.23 ersetzt worden, insbesondere für den „Merschelbruch“ und „La Falouse“. Oben links im Bild ist ein Streudiagramm der Anomalie gegen das chondritisch korrigierte Konzentrationsverhältnis zwischen Lanthan und Neodym  $La_N/Nd_N$  aufgetragen. Es zeigt keine Korrelation. Abkürzungen: Lagerstätte/n (LS), Fundstätte/n (FS).

Die Betrachtung der Konzentrationswerte, speziell der REE-Muster und der Cer-Anomalien bekräftigt und erweitert die Aussagen, die im Rahmen der drei am Anfang des Kapitels genannten Vorarbeiten von STEIGNER, LUTZ und NEUMANN getroffen worden sind. Dennoch ist eine Trennung der nahe beieinander liegenden Steinbrüche entlang der Mosel für eine präzisere Provenienzbestimmung damit noch nicht möglich. Aus diesem Grund sind die in Abschnitt 4.7.7 beschriebenen Untersuchungen mittels multivariater Methoden notwendig.

Die bis hierhin vorgestellten Ergebnisse sind aber keinesfalls obsolet. Sie liefern erste Hinweise auf eine Gruppierung der Lagerstätten und bieten eine grobe Einordnung der Funde. Auch die Frage, ob der Datensatz vor der multivariaten Analyse zu logarithmieren ist, ist geklärt worden. Die multivariate Analyse ergibt zwar eine genauere Klassifizierung, gleichzeitig führt die Kombination aller relevanten Informationen zu neuen Variablen aber auch dazu, dass das Verhalten der einzelnen ursprünglichen Variablen wie z. B. der Cerkonzentration nicht mehr so einfach zu erkennen sind. Die multivariaten Klassifizierungsverfahren und die direkten Analysen der Elementkonzentrationen ergänzen sich somit auf sinnvolle Weise.

### **Europium-Anomalie**

Die untersuchten Proben zeigen neben der Cer-Anomalie auch eine Europium-Anomalie. Diese wurde über die Gleichung

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \frac{\text{Eu}_N}{\text{Sm}_N^{2/3} \cdot \text{Tb}_N^{1/3}} \quad (4.43)$$

aus [192] bestimmt. Sie besitzt dieselbe Form wie die Gleichung für die Cer-Anomalie 4.42. Analog zu dieser fehlen hier wieder brauchbare Werte des direkten Nachbarlements. Die Wahl fiel auf die obige Beziehung, weil diese statt Gadolinium das Element Terbium zur Interpolation benutzt.

Im Gegensatz zur Cer-Anomalie lassen sich aus der Betrachtung der Europium-Anomalie keine weiteren Erkenntnisse hinsichtlich einer Klassifizierung von Lagerstätten und Fundstücken gewinnen. Das rührt daher, dass die Anoma-



lie, die im negativen Bereich im Mittel bei 0,69 liegt, mit einer geometrischen Standardabweichung von 1,25 nur mäßig schwankt und dabei keine größeren Unterschiede zwischen den Probengruppen gefunden wurden.

#### 4.7.7 Multivariate Datenanalyse

Die im Folgenden beschriebene multivariate Datenanalyse ist der letzte Schritt auf dem Weg zur Provenienzbestimmung, nachdem bereits Vorkenntnisse durch die konventionelle Analyse aus den im Rahmen dieses Projektes betreuten studentischen Abschlussarbeiten (siehe Abschnitt 4.4.2) und der vorangegangenen Diskussion der REE-Muster und der Anomalien gewonnen werden konnten.

Werden mehr als zwei Merkmale, d. h. im Idealfall alle relevanten Informationen, zur Untersuchung eines Datensatzes herangezogen, wird dies als *multivariate Datenanalyse* bezeichnet. Ein multivariater Ansatz führt häufig zu einer höheren Genauigkeit, weil weniger oder idealerweise überhaupt keine Informationen „unter den Tisch fallen“. Die bivariaten Methoden besitzen jedoch auch ihre Vorteile. In erster Linie sind das die einfache Durchführbarkeit und gute Darstellbarkeit. Es lassen sich somit schnell Zugehörigkeiten zu *Klassen* (Teildatensätze, auch als Gruppen oder Cluster bezeichnet) ermitteln, wenn die Unterschiede deutlich sind. Das trifft z. B. dann zu, wenn die Elementkonzentrationen innerhalb einer einzelnen Klasse nur geringfügig streuen und der Abstand zwischen den verschiedenen Klassen dementsprechend groß ist. Häufig können die Klassen durch einzelne Merkmale jedoch nicht klar getrennt werden und eine multivariate Aufarbeitung des betreffenden Datensatzes wird unumgänglich.

#### Vorüberlegungen und prinzipielles Vorgehen

Um überhaupt Aussagen über die Provenienz archäologischer Funde treffen zu können, muss der Datensatz der infrage kommenden Lagerstätten zunächst in geeigneter Weise in Klassen strukturiert werden. Dies wird auch *Strukturierung* genannt. Grundsätzlich wird dabei zwischen zwei Fällen unterschieden – entweder sind die Klassenzugehörigkeiten gänzlich unbekannt und der Datensatz muss erst noch komplett strukturiert werden. Oder aber die Klassenzugehörig-

keit ist für die einzelnen Datenpunkte von vornherein bekannt. Kommen nach der Strukturierung neue Daten hinzu, werden diese einer vorhandenen Klasse zugeordnet. Dieses Vorgehen kann auch auf das Provenienzproblem in dieser Arbeit angewendet werden. Die Herkunft der Proben aus den Lagerstätten ist bekannt, weil sie eigenhändig von dort entnommen wurden. Anschließend können die Proben der Funde diesen Lagerstätten zugeordnet werden. Das gilt natürlich nur, falls alle möglichen infrage kommenden Lagerstätten auch erfasst worden sind.

Die Provenienzbestimmung wird in zwei strikt zu trennenden Schritten durchgeführt. Zunächst wird versucht, die Datenpunktwolken (Cluster) der Lagerstätten möglichst gut zu trennen. In dieser *Trainingsphase* können so viele Änderungen, wie z. B. das sukzessive Weglassen einzelner Elemente, durchgeführt werden bis diese Trennung optimiert ist. Anschließend werden die zu klassifizierenden Daten hinzugefügt. Mit dem Beginn dieser *Klassifizierungsphase*<sup>34</sup> darf das Verfahren dann nicht mehr verändert werden. Praktisch wird mit der Hauptkomponentenanalyse (engl. *principle component analysis*, PCA, siehe weiter unten im Text) eine geeignete Elementauswahl getroffen, bis die Cluster der verschiedenen Lagerstätten mit möglichst wenig Überlappung voneinander getrennt werden können. Einzelne Elemente, welche die Gruppenbildung stark stören, können ggf. vorab aussortiert werden. Die im letzten Schritt eingesetzte *Stützvektormethode* (engl. *support vector machines*, SVM) bietet einerseits eine verfeinerte Trennung der verschiedenen Lagerstätten, andererseits wird die Klassenzugehörigkeit dadurch rein mathematisch entschieden, was die Analyse objektiver gestaltet. Die Methode funktioniert auch für sich überlappende oder verschachtelte Cluster.

## Der Datensatz

Ein Datensatz besteht im Allgemeinen aus  $n$  *Objekten* und  $m$  *Merkmalen* bzw. *Variablen*, die sich als  $n \times m$ -Matrix schreiben lassen. Folglich wird ein  $m$ -dimensionaler Raum aufgespannt, in welchem sich die Datenpunkte der  $n$  Ob-

<sup>34</sup> Anmerkung: In dieser Arbeit wird sprachlich nicht zwischen der erstmaligen Strukturierung eines Datensatzes und dem Zuordnen weiterer Datenpunkte unterschieden. Beides wird als Klassifizierung bezeichnet. Die jeweilige Bedeutung ist dem Kontext zu entnehmen.

jekte befinden. Im Fall der Kalksteinanalysen bedeutet das, dass zu jedem Fundstück bzw. zu jedem bestimmten Beprobungspunkt eine feste Anzahl an Konzentrationswerten gehört. Die Objekte werden durch die Fundstücke bzw. Beprobungspunkte repräsentiert und die Konzentrationen  $c$  der insgesamt  $m$  verschiedenen Elemente stellen die Variablen dar. Der Datensatz lässt sich in  $k$  verschiedene Klassen aufteilen. Dies sind Gruppen, die jeweils einen Satz zusammengehöriger Objekte enthalten, im konkreten Fall die Lagerstätten.

### Vorbereitung des Datensatzes

Die Vorbereitung der Eingangsdaten für die multivariaten Berechnungen gliedert sich in folgende Schritte:

- Behandlung von *Missing Values* und Ausreißern
- Logarithmierung der Konzentrationswerte
- Standardisierung des Datensatzes
- Elementauswahl

Die ersten beiden Punkte sind bereits in den Abschnitten 4.7.4 bzw. 4.7.3 diskutiert worden. Die *Standardisierung* sorgt dafür, dass alle Teildatensätze, d. h. die verschiedenen Elemente gleichberechtigt in die Auswertung einfließen. Anschließend wird eine geeignete *Elementauswahl* getroffen. Denn bis zu diesem Punkt sind einzig diejenigen Elemente von der Auswertung ausgeschlossen worden, die zu viele Fehlstellen im Datensatz einbringen oder nicht zweifelsfrei identifiziert werden können.

### Standardisierung

Im Vorfeld einer multivariaten Datenanalyse ist es sinnvoll sämtlichen Datenreihen zunächst das gleiche Gewicht zuzuweisen, damit keine Reihe bevorzugt wird. Sofern tiefere Kenntnisse über die Natur der Daten vorliegen, können gegebenenfalls davon abweichende Gewichtungsfaktoren eingeführt werden. Die Konzentrationsdaten eines chemischen Elements wurden jeweils zu einer Datenreihe zusammengefasst. Anschließend wurden die  $i$  Werte dieser Reihe wie folgt standardisiert:

$$y_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_X}. \quad (4.44)$$

Hierbei sind  $y_i$  die standardisierten Werte,  $x_i$  die Werte vor der Transformation,  $\bar{x}$  der Mittelwert und  $s_X$  die Standardabweichung der Werte aus den jeweiligen Konzentrationsdaten. Die transformierten Daten streuen nun um den Mittelwert  $\bar{x} = 0$  mit der Standardabweichung gleich der Varianz  $s_X = s_X^2 = 1$ . Die Daten sind also zentriert und normalisiert worden. Da dies für jedes einzelne Element separat durchgeführt wurde, geht deshalb jede Datenreihe mit dem gleichen Gewicht in die multivariate Auswertung ein. Aufbauend aus den Ergebnissen der Verteilungstests sind die Daten vor der Standardisierung noch logarithmiert worden, um dem lognormalen Verhalten der Datensätze gerecht zu werden.

### Hauptkomponentenanalyse

Zur *Datenreduktion* auf möglichst relevante Informationen gilt die *Hauptkomponentenanalyse* (engl. *principle component analysis*, Abk. PCA) als wichtiges Standardverfahren der multivariaten Statistik. Durch sie lässt sich die Gruppenbildung visuell erfassen und somit prüfen, ob sich hierfür alle Elemente eignen oder im Zweifelsfall einzelne aus der Berechnung ausgeschlossen werden sollten.

Mathematisch besteht sie im Prinzip aus einer Hauptachsentransformation. Obwohl ein erster Ansatz in diese Richtung bereits 1901 von K. PEARSON entwickelt wurde, war es 1933 schließlich H. HOTELLING, der die eigentliche Methode mit dem Ansatz der Varianzmaximierung einführte [193] [194] [195]. Das Ziel des Verfahrens ist es, die Anzahl vieler korrelierter Zufallsvariablen zu reduzieren, indem neue unkorrelierte Variablen über Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen gebildet werden [196]. Die klassische PCA benötigt keine Vorabinformation über eine Klassenzugehörigkeit der Daten<sup>35</sup>. Aufgrund der Tatsache, dass die PCA primär ein datenmanipulierendes Verfahren ist, wird für sie zudem – im Gegensatz zu der mit ihr verwandten *Faktorenanalyse* – kein explizites Modell vorformuliert [197]. Die Grundidee und ihre mathematische Umsetzung hinsichtlich der Strukturierung von Datensätzen werden im Folgenden näher beschrieben.

<sup>35</sup> Ein weiteres Beispiel für eine solche Art von Verfahren ist die hierarchische *Clusteranalyse*, die sukzessive Datenpunkte mit der jeweils geringsten Distanz verknüpft bis eine Art Baumdiagramm (Dendrogramm) entsteht.

Datenpunkte lassen sich in Räumen bis zur Dimension drei einfach grafisch darstellen und die Struktur des Datensatzes kann auf einfache Art „per Auge“ begutachtet werden. Für höher dimensionale Räume werden daher Projektionen auf Unterräume mit entsprechend niedrigerer Dimension sinnvoll. Dabei sollte natürlich eine optimale Darstellung genutzt werden, d. h. eine Projektion mit möglichst großem Informationsgehalt. Unter der Voraussetzung, dass dieser Gehalt in Richtung der größten Streuung der Datenpunkte tatsächlich maximal ist, führt das nachfolgend beschriebene Vorgehen zum Erreichen einer idealen Projektion. Die folgende Beschreibung orientiert sich in der Darstellung grob an [198]. Die *empirische Korrelationsmatrix* lautet

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1m} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & k_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{m1} & k_{m2} & \cdots & k_{mm} \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

für einen Datensatz mit  $m$  Merkmalen (z. B. Elementkonzentrationen). Dabei sind  $k_{ij}$  die Korrelationskoeffizienten:

$$k_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^n (y_{il} - \bar{y}_i)(y_{jl} - \bar{y}_j)}{\sum_{l=1}^n (y_{il} - \bar{y}_i)^2 \cdot \sum_{l=1}^n (y_{jl} - \bar{y}_j)^2}. \quad (4.46)$$

Wird der Datensatz standardisiert, das heißt die Varianz wird zu eins und der Mittelwert zu null, geht die Matrix in die *empirische Kovarianzmatrix*

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1m} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{m1} & s_{m2} & \cdots & s_{mm} \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

über, mit der Kovarianz

$$s_{ij} = \frac{1}{n-1} \sum_{l=1}^n y_{il}y_{jl}. \quad (4.48)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl der Objekte (z. B. Beprobungsstellen). Mit dieser Matrix<sup>36</sup> lautet die Lösung des dazugehörigen Eigenwertproblems

$$\det \left[ \hat{S} - \lambda \mathbf{1} \right] \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.49)$$

mit den Eigenwerten  $\lambda$  und der Einheitsmatrix  $\mathbf{1}$ . Die zueinander orthogonalen Eigenvektoren  $\vec{v}_k$  lassen sich durch

$$\left[ \hat{S} - \lambda_k \mathbf{1} \right] \cdot \vec{v}_k \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.50)$$

bestimmen. Die Eigenwerte  $\lambda_k$  mit  $k = 1, 2 \dots m$  sind der Größe nach zu sortieren. [198] Anschließend wird jeder Datenpunkt  $\vec{y}_i$  durch  $\hat{D}^T \vec{y}_i$  in das neue Koordinatensystem transformiert.  $\hat{D}^T$  wird zeilenweise aus den ermittelten Eigenvektoren gebildet. Die Achsen des Systems erstrecken sich in Richtung der Eigenvektoren, wobei die Richtung der ersten Achse dem Eigenvektor mit dem größten Eigenwert zugeordnet wird. Damit wird die erste *Hauptkomponente* (*first principle component*, PC1) der Datenpunkte festgelegt. Die zweite Hauptkomponente wird mit dem zweitgrößten Eigenwert assoziiert, der dritte mit dem drittgrößten und so weiter.

Die Hauptkomponentenanalyse wurde mit der für Statistikanwendungen optimierten Programmiersprache R in der Version 3.1.2 durchgeführt, welche unter der Web-Adresse [199] dokumentiert ist. Die einzelnen Schritte der PCA können einfach realisiert werden – es stehen aber auch die Funktionen `princomp()` und `prcomp()` zur Verfügung, welche bereits alle notwendigen Schritte umfassen. Nach [200] besteht der Unterschied der beiden Befehle darin, dass `princomp()` für die Berechnung der Eigenwerte `eigen()` nutzt und `prcomp()` die in gewissen Fällen numerisch stabilere Singulärwertzerlegung `svd()`. Daher wurde auf `prcomp()` zurückgegriffen.

Eine Voraussetzung zur Strukturierung eines Datensatzes in verschiedene Gruppen (*Klassifizierung*) ist, dass der Abstand zwischen Datenpunkten hinreichend groß ist. Allerdings dürfen sich die Datenwolken der Gruppen nicht zu stark überlappen. Das heißt, dass die Streuung der Werte innerhalb einer

---

<sup>36</sup> Die PCA ließe sich aber auch mit  $\hat{R}$  durchführen.

Gruppe möglichst geringer als der Abstand zur nächsten Gruppe sein sollte, um noch eine erfolgreiche Trennung vornehmen zu können. Zur Trennung können Distanzmaße verwendet werden, beispielsweise der translationsinvariante euklidische Abstand oder die in [201] eingeführte *Mahalanobisdistanz*, die invariant gegenüber Translation und Reskalierung ist. In dieser Arbeit wurde für die nicht bereits „per Auge“ klar trennbaren Fälle und zur Kontrolle die Stützvektormethode (SVM) verwendet, die weiter unten beschrieben wird.

In der Trainingsphase wurde anhand der nah beieinanderliegenden Lagerstätten „Norroy“ und „Maidières“ nach einer optimalen Elementauswahl gesucht. Nachdem bereits einige Elemente wegen zu vieler Fehlstellen nach dem Schema in Abbildung 4.23 ausgeschlossen worden sind, wurden weitere Zweifelsfälle auf ihre Eignung überprüft. Dazu wurde verglichen, ob sich die Überlappung der Datenwolken bei Weglassen bzw. Hinzufügen dieser Elemente verändert. Generell wurden in Anlehnung an [127] alle Elemente mit einer durchschnittlichen relativen Unsicherheit in ihren Konzentrationen von über 10% getestet. Weitere kritische Elemente, die untersucht wurden, waren Aluminium (sehr kurzlebig), Cobalt (Untergrundkorrektur notwendig), Kalium (hohe Mobilität und Beeinflussbarkeit durch biologische Prozesse), Magnesium (Korrekturfaktor vom Aluminiumgehalt abhängig), Natrium (ubiquitär mit großen Kontaminationspotential), Mangan und Zink (teilweise Heterogenität innerhalb desselben Steins). Letztlich zeigte sich, dass das Weglassen einzelner Elemente nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden sollte. Es wurden nur die Elemente nach Schema 4.23 ausgeschlossen, alle übrigen erwiesen sich als geeignet. Das gilt auch für die kritischen Elemente Al, Co, K, Mg, Mn, Na und Zn. Es sei angemerkt, dass dies nur auf die untersuchten Proben zutrifft. Gerade K und Na sollten stets mit Vorsicht betrachtet werden, da es leicht zu Verfälschungen durch unerwünschte Einträge kommt.

Abbildung 4.31 zeigt die PCA der Beprobungspunkte der **Lagerstätten** bei **Norroy**, **Verdun** und **Hahnstätten**. In der PCA-Berechnung wurde Neodym nicht berücksichtigt, da für die Lagerstätten „Merschelbruch“ und „La Falouse“ gehäuft keine Werte vorhanden sind. Für die Norroy-Gruppe wurde zunächst nur die Abbauschicht (AS) von „Norroy-Nord“ und die Werte aus „Maidières“ aufgetragen, um die Übersichtlichkeit nicht einzuschränken. Wie erwartet, setz-

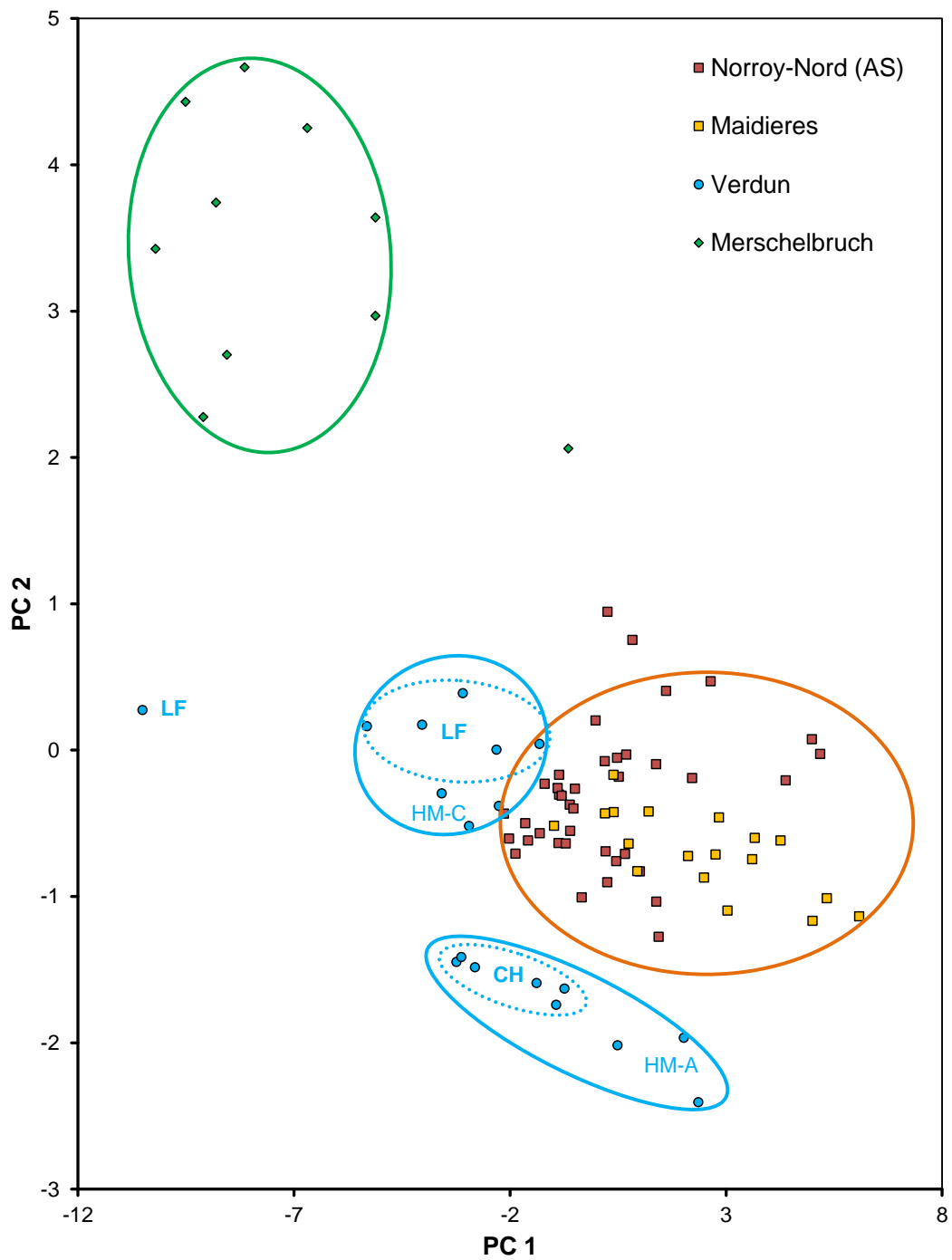


Abbildung 4.31: Auftragung der ersten beiden Hauptkomponenten für die untersuchten Lagerstätten. Abkürzungen: CH = Châtillon (Fundstellen A und C), HM = Haudiomont, LF = La Falouse, AS = Abbauschicht.



ten sich die Referenzproben aus dem Merschelbruch mit deutlichem Abstand klar von den übrigen Proben ab. Die Proben aus Verdun können ebenfalls vollständig und ohne Überlappung von der Norroy-Gruppe getrennt werden, wengleich die Gruppen sehr nahe beieinander liegen, sich in einem Punkt berühren und darüber hinaus verschachtelt sind. Die Lagerstätten „Châtillon“ und „La Falouse“ gruppieren sich jeweils für sich. Dabei ist der „Châtillon-Cluster“ kompakter, während „La Falouse“ sogar einen Ausreißer aufweist. Die Proben aus „Haudiomont“ teilen sich auf und lassen sich diesen beiden Gruppen zuordnen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Proben aus der Stelle HM-A und HM-C aus derselben Gesteinsschicht stammen wie die CH- bzw. LF-Proben. Im Hinblick auf die kleine Probenanzahl für diese Lagerstätten könnte dies jedoch auch Zufall sein. Auf die Norroy-Gruppe wird im Folgenden näher eingegangen, obwohl bereits in dieser Darstellung deutlich wird, dass sich „Norroy-Nord (AS)“ und „Maidières“ trennen lassen.

Eine detailliertere Darstellung der Norroy-Gruppe wird in den Abbildungen 4.32 und 4.33 gezeigt. In Abbildung 4.32 sind neben den Lagerstätten bei Verdun und Maidières sowie der Abbauschicht aus dem Steinbruch „Norroy-Nord“ auch die in römischer Zeit nicht ausgebeuteten Schichten dargestellt. Ob eine Schicht abgebaut wurde oder nicht, wurde von den Teilnehmern der Prospektionen archäologisch anhand von erhaltenen Abbauspuren und mit Hilfe der geologischen Materialbeschaffenheit identifiziert. Die Römer waren primär am reinen weißen Kalkstein in einer ausreichend mächtigen Schicht interessiert. Die Hauptkomponentenanalyse zeigt, dass die dünne Bodenplatte (drei Proben an Fundort NO-1-2) eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie die Proben aus der Abbauschicht. Im Gegensatz dazu streuen die Proben aus der aufliegenden Deckschicht und einer kristallinen Ader (je drei Proben aus NO-A und NO-5-6) in den Bereich der Lagerstätte „Maidières“ hinein. Das zeigt, dass die Identifizierung der Schichten mit Hilfe archäologischer oder geologischer Merkmale eine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Provenienzbestimmung sein kann. Am sichersten ist es, soweit vorhanden, Material direkt in der Nähe der archäologischen Abbauspuren zu entnehmen. Für „Maidières“ waren weder solche Spuren noch aufgeschlossene Schichten vorhanden. Das Material wurde oberflächlich verstreut im gesamten Areal vorgefunden. Es könnte sich also

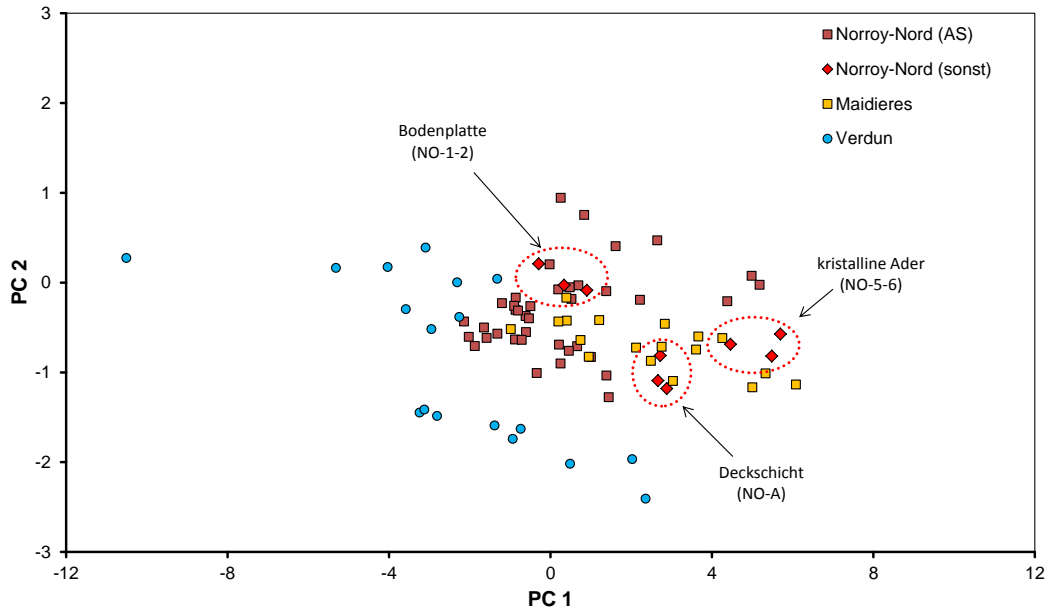


Abbildung 4.32: Hauptkomponentenanalyse der Lagerstätten „Norroy-Nord“ (aufgeschlüsselt zwischen Abbauschicht und sonstigem Gestein), „Maidières“ und jenen bei Verdun. Abkürzungen: AS = Abbauschicht, sonst = übrige, nicht abbauwürdige Schichten.

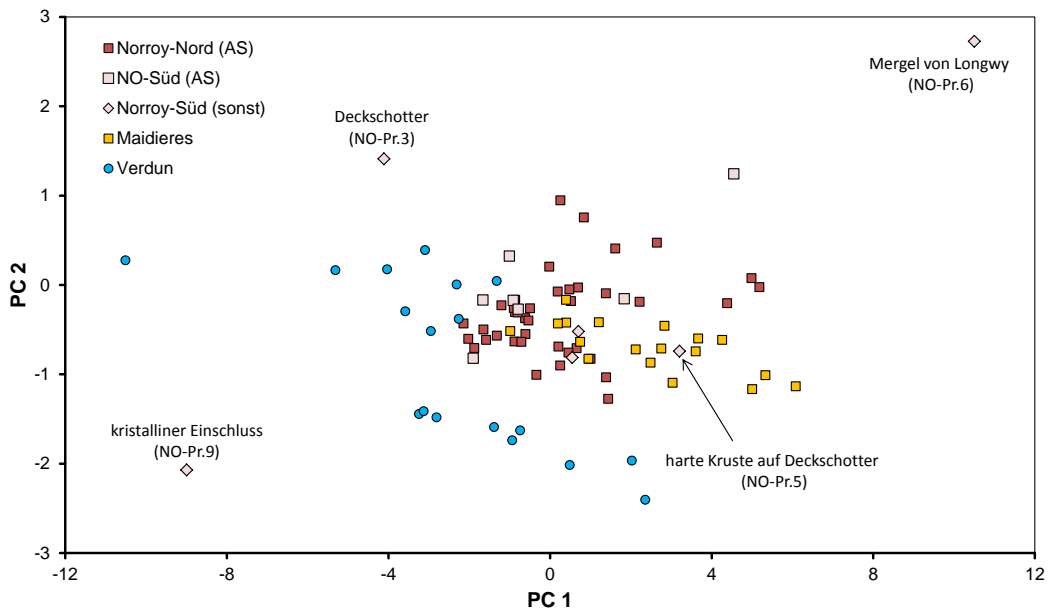


Abbildung 4.33: Hauptkomponentenanalyse der Lagerstätte „Norroy-Nord“ (nur Abbauschicht), der sich direkt südlich anschließenden Lagerstätte „Norroy-Süd“ (Abbauschicht und sonstiges Gestein), der etwa vier Kilometer weiter südlich gelegenen Lagerstätte „Maidières“ sowie den Lagerstätten bei Verdun. Abkürzungen: AS = Abbauschicht, sonst = übrige, nicht abbauwürdige Schichten.

um Gestein aus verschiedenen Schichten handeln. Eventuell setzt sich die in „Norroy“ beprobte Deckschicht sogar bis hierhin fort, was die Ähnlichkeit zur Probe NO-A erklären könnte. Trotz dieser Befunde eignet sich die Lagerstätte „Maidières“ dennoch zur Validierung einer Provenienz aus „Norroy“, denn die Abbauschicht aus „Norroy“ lässt sich von ihr unterscheiden. Also sollten Objekte mit der Herkunft aus „Norroy“ möglichst nicht in den „Maidières“-Bereich streuen.

Auch für den zusätzlich prospektierten südlichen Teil von „Norroy“ wurde die Abbauschicht und das übrige Material getrennt betrachtet. Die Abbauschicht aus „Norroy-Süd“ unterscheidet sich anhand der Hauptkomponentenanalyse nicht von der Abbauschicht aus dem Nordteil der Lagerstätte, wie in Abbildung 4.33 zu erkennen ist. An der klaren Trennbarkeit zwischen „Norroy“ und den Lagerstätten bei Verdun ändert sich im Wesentlichen auch nach Hinzufügen der Werte aus „Norroy-Süd“ nichts. Drei Proben nehmen einen deutlichen Abstand zur Datenwolke ein, namentlich ein kristalliner Einschluss (NO-Pr.9), der Deckschotter (NO-Pr.3) und eine als Gesteinsart „*Mergel von Longwy*“ identifizierte Schicht (NO-Pr.6). Die Deckschicht (NO-Pr.1) und eine harte Kruste auf dem Deckschotter liegen wieder im Bereich von „Maidières“, was die Vermutung erhärtet, dass sich dort möglicherweise gerade diese Schichten fortsetzen.

Die folgenden drei Abbildungen 4.34, 4.35 und 4.36 liefern schließlich Informationen über die Herkunft der Fundobjekte. In Abbildung 4.34 wurde die Abbauschicht des Nord- und Südteils zu „Norroy-ges (AS)“ zusammengefasst. Es ist gut zu erkennen, dass die Proben aus **Tongeren** fast ausnahmslos zu dieser Schicht passen und damit eine Provenienz aus „Norroy“ als sehr sicher angesehen werden kann. Die sechs Proben des Altarsteins liegen etwas außerhalb der Datenwolke. Dennoch ist ein Unterschied bei Weitem nicht so deutlich wie bei der alleinigen Betrachtung der REE-Muster bzw. ihrer Mittelwerte. Durch die abseitige Lage eines Datenpunktes von „Norroy-ges (AS)“ können einige der Werte sogar noch der Datenwolke zugerechnet werden. Eine Provenienz kann also auch für diese Fragmente nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus fällt die einzig verfügbare Probe des Objekts TTS 13 auf, die etwas weiter abseits liegt. An dieser Stelle kann dazu keine sichere Entscheidung hinsichtlich

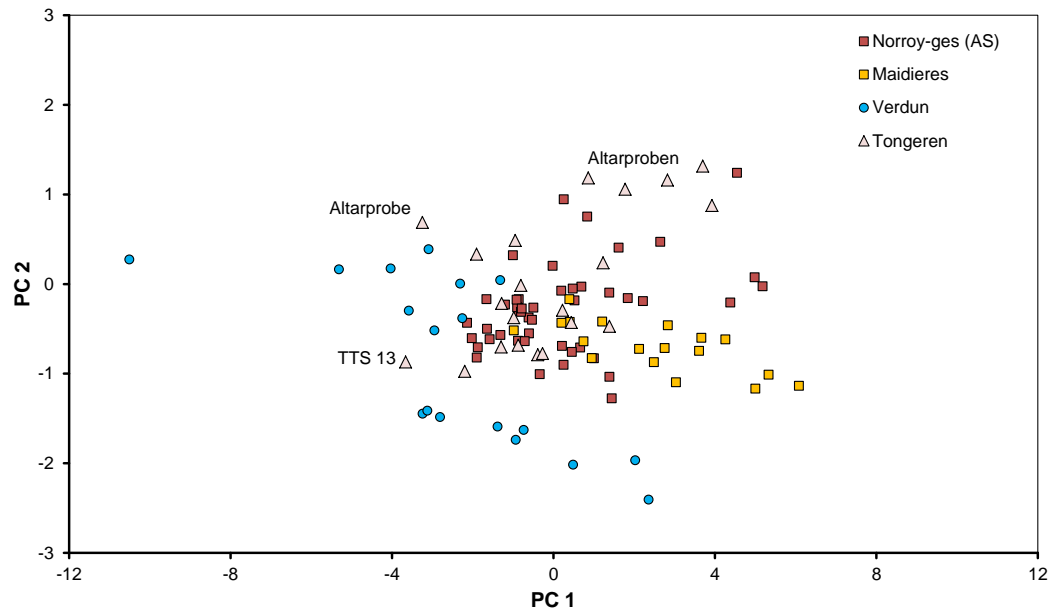


Abbildung 4.34: Hauptkomponentenanalyse der Proben aus Tongeren sowie der Abbauschicht der Steinbrüche bei Norroy („Nord“ und „Süd“), der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. Abkürzungen: AS = Abbauschicht.

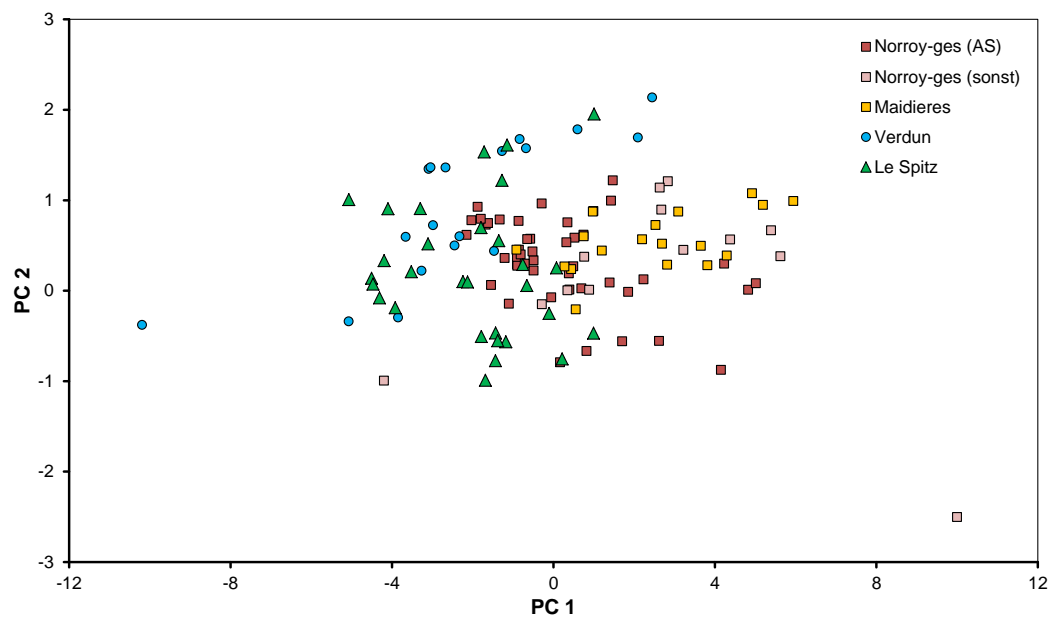


Abbildung 4.35: Hauptkomponentenanalyse der Proben der Moselbrücke „Le Spitz“ sowie der Abbauschicht der Steinbrüche bei Norroy („ges“ = „Nord“ und „Süd“), den übrigen Gesteinsproben aus Norroy, der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. Abkürzungen: AS = Abbauschicht, sonst = übrige, nicht abbauwürdige Schichten.

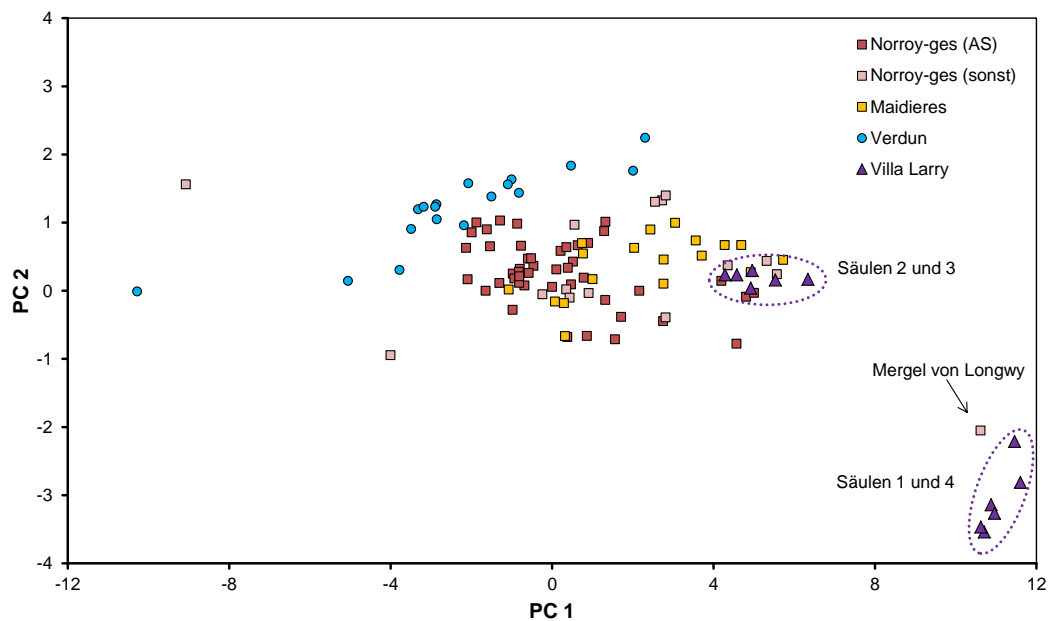


Abbildung 4.36: Hauptkomponentenanalyse der Proben der „Villa Larry“ sowie der Abbauschicht der Steinbrüche bei Norroy („ges“ = „Nord“ und „Süd“), den übrigen Gesteinsproben aus Norroy, der Lagerstätte „Maidières“ und den Lagerstätten bei Verdun. Abkürzungen: AS = Abbauschicht, sonst = übrige, nicht abbauwürdige Schichten.

der Provenienz getroffen werden. TTS 8, 7047-1 und -2 können eher Maidières zugeordnet werden. Aufgrund der natürlichen Variabilität kommen einzelne Fehlzugeordnungen jedoch vor.

Unter Berücksichtigung der Untersuchungen des Gallo-Romeins Museum Tongeren (siehe [143], [145] und [144]), den in dieser Arbeit diskutierten REE-Mustern und Anomalien sowie der Erkenntnis, dass in Maidières in römischer Zeit allem Anschein nach kein Steinabbau stattfand, können folgende Aussagen formuliert werden:

- Für den überwiegenden Teil der Tongeren-Proben deutet *alles* genannte auf eine Provenienz aus der Abbauschicht aus „Norroy“ hin.
- Der Altarstein stammt wahrscheinlich ebenfalls aus „Norroy“ und wurde mutmaßlich an einer besonderen Stelle entnommen. Dass das Gestein mit seinen kristallinen Adern von den Römern bewusst ausgewählt worden sein könnte, wird jedoch nicht durch die Beobachtungen der Archäologen am Fundort in Tongeren gestützt [182].
- Die Petrografie des Gallo-Romeins Museum legt für sämtliche in die-

ser Arbeit untersuchten Gesteinsproben aus Tongeren eine Herkunft aus „Norroy“ nahe. Die eigenen Ergebnisse stimmen damit also im Wesentlichen gut überein.

Für die PCA der Moselbrücke „**Le Spitz**“, dessen Ergebnis in Abbildung 4.35 dargestellt ist, wurde neben dem Element Neodym auch Dysprosium ausgeschlossen. Dies liegt darin begründet, dass Dy-Werte für diese Proben fast vollständig fehlen. Wie mit den bisherigen Betrachtungen lässt sich auch mit Hilfe der PCA keine eindeutige Aussage für den Probenatz der Brücke treffen. Zunächst fällt auf, dass etwa die Hälfte der Proben einer der Lagerstätten bei Verdun zugeordnet werden kann. Jeweils ungefähr ein Viertel kann „Norroy“ oder überhaupt keinem Steinbruch eindeutig zugewiesen werden. Folgende Erklärungen sind denkbar:

- Es handelt sich bei den Proben tatsächlich um mehrere Provenienzen. Da es sich höchstwahrscheinlich um Spolien handelt, ist dies nicht auszuschließen.
- Die Proben stammen aus einem weiteren noch unentdeckten oder unprobten Steinbruch, vornehmlich aus der näheren Umgebung.
- Die lange Lagerung im Flusswasser könnte Elemente ausgewaschen haben.

Zukünftige Untersuchungen müssen sich also zunächst auf die Suche und Prospektierung weiterer Steinbrüche sowie auf petrografische Untersuchungen konzentrieren.

Obwohl der einfache Vergleich der REE-Mittelwerte eine Provenienz aus „Norroy“ für die Säulenfragmente aus der „**Villa Larry**“ zunächst als sehr unwahrscheinlich erscheinen ließ, ergibt sich mittels der PCA ein anderes, differenzierteres Bild<sup>37</sup> (siehe Abbildung 4.36). Es zeigt sich, dass sich wieder zwei recht kompakte Gruppen ausbilden. Während die Werte der Säulen 2 und 3 noch im Rand der Datenwolke liegen, trifft dies für die Werte der Säulen 1 und 4

<sup>37</sup> Der PCA ist schon deshalb der Vorzug zu geben, weil sie eine wesentlich größere Elementauswahl umfasst. Werden nur Mittelwerte betrachtet, wird zudem der natürlichen Variabilität der Werte keine Rechnung getragen.

deutlich nicht zu. Letztere weisen einen großen Abstand zu den Werten der Norroy-Gruppe auf. Einzig ein „ausreißender“ Datenpunkt befindet sich in der Nähe der zweiten Gruppe. Die Ähnlichkeit des *Mergels von Longwy* ist aber eher Zufall, denn weder Materialbeschaffenheit noch die geringe Schichtdicke konnten die Römer wohl veranlassen, dieses Gestein in Norroy abzubauen. Es finden sich bisher auch keine Hinweise darauf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zum Bau der Villa mindestens zwei unterschiedliche Materialien verwendet wurden, von denen das eine aus „Norroy“ zu stammen scheint, das andere mit großer Sicherheit jedoch nicht. Eine mögliche archäologische Erklärung ist, dass ein großer Teil des hochwertigen Materials aus „Norroy“ nicht für den lokalen Markt bestimmt war bzw. nur entsprechend aufwendig oder kostspielig zu beziehen war. Diese These wird nicht zuletzt durch die Ergebnisse aus der Arbeit von STRIBRNY gestützt [106]. Darin wurde festgestellt, dass für hochwertige Arbeiten an Mainzer Grabsteinen und Weihungen sowie vor allem für Architekturteile häufig der homogene reinweiße Jurakalkstein aus Norroy herantransportiert wurde, für weniger aufwendige Arbeiten dagegen vornehmlich tertiärer Kalkstein von geringerer Qualität aus dem Mainzer Becken verwendet wurde [106]. Wahrscheinlich wurde der Kalkstein aus „Norroy“ bei der Villa an gut sichtbaren Stellen eingesetzt. Dass offensichtlich nicht der gesamte Werkstein der Villa aus „Norroy“ stammt, passt auch zur eingangs erwähnten Bemerkung von RÖDER, der das abgebaute Volumen für zu gering hielt<sup>38</sup>, um alle vermuteten Provenienzen damit in Einklang zu bringen.

### Stützvektormethode

Die *Stützvektormethode* wird auch im Deutschen meistens mit dem englischen Begriff *Support Vector Machine* bezeichnet. Das Prinzip wurde V. VAPNIK und A. CHERVONENKIS erdacht und 1974 zunächst in russischer Sprache publiziert [202] – eine deutschsprachige Übersetzung folgte 1979 mit [203]. Das Verfahren gehört im Gegensatz zur PCA zu den sogenannten *überwachten Klassifizierungsverfahren*, d. h. es wird zunächst ein Trainingsdatensatz mit bekannter Klassenzugehörigkeit benötigt, bevor die noch unklassifizierten Objekte hinzugefügt und eingeordnet werden können. Es ist dabei durchaus von

<sup>38</sup> RÖDERS Aussage gilt möglicherweise auch noch trotz des Umstands, dass er den Südteil von „Norroy“ noch nicht kannte.

Vorteil, dass sich das einmal trainierte Modell nicht selbst wieder durch die Klassifizierung beliebiger Objekte verändert. Das Verfahren wird heute mit großem Erfolg in der Mustererkennung eingesetzt, beispielsweise zur Text- oder Gesichtserkennung. In [204] nimmt M.J. BAXTER verschiedene unüberwachte und überwachte Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung für die Archäometrie unter die Lupe. Zehn verschiedene Verfahren wurden anhand mehrerer Testdatensätze jeweils unter Verwendung einer 10-fachen Kreuzvalidierung getestet. Die SVM und *Neuronale Netze* lieferten durchgehend die konsistentesten Werte, d. h. die geringsten Fehlerraten. Nachteile sind die höhere Komplexität und die „black-box nature“, wie es der Autor ausdrückt<sup>39</sup>. Auch unter diesem Aspekt ist die zuvor durchgeführte PCA eine sinnvolle Ergänzung. Die 2006 von BAXTER gemachte Beobachtung, dass die neueren Verfahren noch sehr wenig Einfluss in der Archäometrie haben, kann auch im Jahr 2015 für die SVM so stehengelassen werden.

Zentrale Aufgabe der SVM ist es, zwischen zwei Datenpunktwolken mit jeweils bekannter Klassenzugehörigkeit eine optimal trennende *Hyperebene* zu finden. Für die Konstruktion dieser Ebene werden nicht alle Datenpunkte benötigt, sondern auf die in ihrer Nähe befindlichen, sogenannten *Stützvektoren*, zurückgegriffen. Dabei soll ein möglichst breiter Bereich, der *Margin*, frei von Datenpunkten bleiben, um gerade eine bestmögliche Trennung zu realisieren. Nachdem die Hyperebene mit Hilfe eines *Trainingsdatensatzes* – dies sind in dieser Arbeit die Daten der Lagerstätten – gefunden wurde, wird die Klassenzugehörigkeit neuer Datenpunkte dadurch bestimmt, auf welcher Seite sie sich bezüglich der Hyperebene befinden.

Reale Datensätze müssen nicht immer linear trennbar sein, was zum Beispiel im zweidimensionalen Fall durch eine Gerade realisiert werden könnte. Hier bedient sich die Methode der SVM eines mathematischen Kniffs, dem sogenannten *Kerneltrick*. Dazu wird das Problem in einen höherdimensionalen Raum, den *Feature Space*, überführt, in dem eine lineare Trennung möglich wird. Dass dies überhaupt mit vertretbarem Rechenaufwand ausgeführt wer-

---

<sup>39</sup> Obwohl BAXTER die SVM nicht namentlich benennt und stattdessen von „einigen der Methoden“ schreibt, gehört das Verfahren sicherlich dazu.



den kann, liegt darin begründet, dass die (Rück-)Transformation zwischen dem Eingaberaum und dem *Feature Space* nicht explizit ausgeführt werden muss, was aus dem *Satz von Mercer* (siehe [205]) hervorgeht.

Bedingt durch eine intrinsische Variabilität in Materialien oder Strukturen sowie Messunsicherheiten überlappen reale Datensätze zudem nicht selten. Durch die Einführung von *Schlupfvariablen*  $\xi_i$ , die dann im Bereich des *Margin* oder sogar auf der „falschen Seite“ der Hyperebene liegen dürfen, wird diesem Problem begegnet. Zugleich wird dadurch ein unrealistisch komplizierter Verlauf der Hyperebene vermieden. Da es natürlich auch nicht dienlich ist, zu viele dieser Fehlzuordnungen zuzulassen, wird zusätzlich ein *Kostenparameter*  $C$  eingeführt<sup>40</sup>, der dies begrenzt.

Der mathematische Hintergrund der SVM ist gegenüber dem der PCA erheblich umfangreicher. Daher werden im Folgenden nur die grundsätzlichen Ideen angeschnitten. Für eine ausführlichere Darstellung sei auf [205], [206] oder [207] verwiesen. Die folgenden Ausführungen und Formeln dieses Absatzes sind eng an [205] angelehnt. Zunächst seien trennende Hyperebenen in einem *Skalarproduktraum* (ein (Prä-)Hilbertraum)  $\mathcal{H}$  wie folgt definiert:

$$\langle \mathbf{w}, \mathbf{x} \rangle + b = 0. \quad (4.51)$$

Dabei steht  $\mathbf{w}$  für den Normalenvektor,  $\mathbf{x}$  für die Ortsvektoren und der Parameter  $b$  für die Abweichung vom Koordinatenursprung (*Bias*). Die zugehörige Entscheidungsfunktion für einen beliebigen Punkt  $\mathbf{x}$  lautet

$$f(\mathbf{x}) = \text{sgn}(\langle \mathbf{w}, \mathbf{x} \rangle + b). \quad (4.52)$$

Weil aber nicht irgendeine, sondern die optimale Trennebene mit möglichst breitem *Margin* gefunden werden soll, muss folgende Aufgabe gelöst werden:

$$\underset{\mathbf{w} \in \mathcal{H}, b \in \mathbb{R}}{\text{maximiere}} \min \{ \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i\| \mid \mathbf{x} \in \mathcal{H}, \langle \mathbf{w}, \mathbf{x} \rangle + b = 0, i = 1 \dots m \} \quad (4.53)$$

---

<sup>40</sup> Dieser wird gelegentlich auch Bestrafungsparameter genannt.

Dabei sind  $\mathbf{x}_i$  die Trainingspunkte. Dieses Problem lässt sich überführen in

$$\underset{\mathbf{w} \in \mathcal{H}, b \in \mathbb{R}}{\text{minimiere}} \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|_2^2 \quad (4.54)$$

unter der Nebenbedingung

$$y_i (\langle \mathbf{w}, \mathbf{x}_i \rangle + b) \geq 1 \quad \forall i = 1 \dots m \quad (4.55)$$

mit

$$y_i = \text{sgn}(\langle \mathbf{w}, \mathbf{x}_i \rangle + b). \quad (4.56)$$

Für dieses *Optimierungsproblem mit Nebenbedingungen* bietet sich das Verfahren der *Lagrange-Multiplikatoren* an. Die zugehörige Lagrange-Funktion lautet:

$$L(\mathbf{w}, b, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|_2^2 - \sum_{i=1}^m \alpha_i (y_i (\langle \mathbf{w}, \mathbf{x}_i \rangle + b) - 1). \quad (4.57)$$

Um die Lagrange-Funktion zu maximieren, muss für alle Nebenbedingungen, die nicht exakt die Gleichheit erfüllen (d. h.  $(y_i (\langle \mathbf{w}, \mathbf{x}_i \rangle + b) - 1) > 0$ ), zwangsläufig für den Lagrange-Multiplikator  $\alpha_i = 0$  gelten<sup>41</sup>. Aus der notwendigen Bedingung des Optimierungsproblems ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} L(\mathbf{w}, b, \boldsymbol{\alpha}) \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{w} = \sum_{i=1}^m \alpha_i y_i \mathbf{x}_i \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} L(\mathbf{w}, b, \boldsymbol{\alpha}) \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^m \alpha_i y_i = 0 \quad (4.59)$$

Die Lösungen  $\mathbf{x}_i$  der ersten der obigen Gleichungen sind die *Support Vectors* (Stützvektoren). Werden beide Gleichungen benutzt, um damit die *primalen Variablen*  $\mathbf{w}$  und  $b$  in Gleichung 4.57 zu ersetzen, folgt daraus das *duale Optimierungsproblem*

$$\underset{\boldsymbol{\alpha} \in \mathbb{R}^m}{\text{maximiere}} W(\boldsymbol{\alpha}) = \sum_{i=1}^m \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \alpha_i \alpha_j y_i y_j \langle \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j \rangle \quad (4.60)$$

<sup>41</sup> Dies wird auch als *Karush-Kuhn-Tucker-Bedingung der Komplementarität* bezeichnet. Sie ist eine der *Karush-Kuhn-Tucker-Bedingungen* aus der *mathematischen Optimierung*.

mit den Nebenbedingungen

$$\alpha_i \geq 0 \quad \forall i = 1 \dots m, \quad \sum_{i=1}^m \alpha_i y_i = 0. \quad (4.61)$$

Die Entscheidungsfunktion aus Gleichung 4.52 wird schließlich durch die Gleichung

$$f(\mathbf{x}) = \text{sgn} \left( \sum_{i=1}^m \alpha_i y_i \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_i \rangle + b \right) \quad (4.62)$$

ausgedrückt. Um auch nichtlinear trennbare Probleme lösen zu können, wird vom *Eingaberaum* in den *Feature Space* abgebildet:

$$\Phi : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{H}, \quad x \mapsto \mathbf{x} =: \Phi(x). \quad (4.63)$$

Nach dem bereits erwähnten *Satz von Mercer* kann ein *Kernel*  $k$  wie folgt als Skalarprodukt in einem höher dimensionalen Raum  $\mathcal{H}$  definiert werden, wenn  $k$  eine symmetrische, positiv semidefinite Funktion ist:

$$k(x, x') := \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' \rangle = \langle \Phi(x), \Phi(x') \rangle \quad (4.64)$$

Die Entscheidungsfunktion 4.52 kann dann analog zu 4.62 ausgedrückt werden als:

$$f(\mathbf{x}) = \text{sgn} \left( \sum_{i=1}^m \alpha_i y_i k(x, x') + b \right). \quad (4.65)$$

Ebenfalls analog verhalten sich die Gleichungen 4.60 und 4.61. Zuletzt muss noch der Fall sich überlappender Daten betrachtet werden. Hierzu wird statt  $\frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|_2^2$  einfach der Term  $\frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|_2^2 + C \sum_{i=1}^m \xi_i$  minimiert, wobei  $\xi_i$  eine Schlupfvariable und  $C$  der Kostenparameter ist. [205]

Die Rechnungen wurden mit der Software LIBSVM [208] durchgeführt. Das Programm bietet neben der Verwendung der Parameter  $\xi_i$  und  $C$  noch eine alternative Berechnungsmöglichkeit für sich überlappende Probleme. Nach [205] kann anstelle von  $C \sum_{i=1}^m \xi_i$  der Ausdruck  $(\frac{1}{\nu m} \sum_{i=1}^m \xi_i) - \rho$  und die Nebenbedingungen  $y_i (\langle \mathbf{w}, \mathbf{x}_i \rangle + b) \geq \rho - \xi_i$  verwendet werden. Der Parameter  $\rho$  hängt direkt mit dem *Margin* zusammen und  $\nu$  ist u. a. eine untere Grenze für den Anteil an Stützvektoren und zugleich eine obere Grenze für den Anteil von

*Margin Errors.* Letztere sind Punkte, die sich innerhalb des *Margin* befinden oder falsch zugeordnet wurden. Daher ist diese sogenannte  $\nu$ -Parametrisierung ein „natürlicherer“ Ansatz. Er wurde für die Berechnungen dieser Arbeit ausgewählt. Als Kernel wurde eine radiale Basisfunktion (RBF-Kernel oder Gauss-Kernel) gewählt [209]:

$$k(x, x') = e^{-\gamma \|x-x'\|^2}, \quad \gamma > 0. \quad (4.66)$$

Darüber hinaus stellt das Programm eine Kreuzvalidierung sowie eine Gittersuche nach den optimalen Parametern bereit. Es zeigte sich, dass die voreingestellten Parameter bereits hinreichend genaue Ergebnisse liefern.

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der Klassifizierung zusammengefasst. Es kann festgehalten werden, dass für die Proben aus **Tongeren** die Beobachtungen der PCA bestätigt wurden. Beim Test „Norroy (AS) gegen Maidières“ wurden bis auf zwei Proben (Altar-4 und TTS-8) alle der Abbauschicht aus „Norroy“ zugeordnet. Aber auch der Altar kann relativ sicher „Norroy“ zugeschrieben werden, da fünf von sechs Proben übereinstimmten. Formal muss die Probe TTS-8 „Maidières“ zugeschrieben werden. Es konnte nur eine einzelne Probe untersucht werden. Daher ist ein Ausreißer nicht ausgeschlossen. Zudem ist eine Provenienz aufgrund der fehlenden römischen Abbauspuren in „Maidières“ sowie der Ergebnisse aus der Mikrofaziesanalyse des Gallo-Romeins Museum unwahrscheinlich. Den Brüchen bei Verdun konnte keine einzige Probe zugeordnet werden. Insgesamt passen die Ergebnisse sowohl gut zu den vorigen Analysen in dieser Arbeit als auch zu den unabhängigen Untersuchungen aus Tongeren. Die Provenienz kann somit als sehr sicher betrachtet werden.

Für die „**Villa Larry**“ ergeben die SVM keine neue Erkenntnis. Eine Gruppe der Proben könnte aus „Norroy“ stammen (Säulenfragmente 2 und 3). Die andere Gruppe ist eigentlich nicht klassifizierbar aufgrund ihres großen Abstandes zu allen anderen Proben (siehe PCA), sie werden durch die SVM nur formal zu einer Gruppe zugeordnet.

Überraschend ist jedoch die deutliche Zuordnung der Fragmente der Moselbrücke „Le Spitz“. Zunächst einmal wird damit eine mögliche Provenienz aus den Lagerstätten bei Verdun ausgeschlossen. Dies konnte bei der Betrachtung der PCA-Ergebnisse noch nicht ausgeschlossen werden. Auch wenn eine Provenienz aus Norroy damit wahrscheinlicher erscheint, ist dies noch mit Vorsicht zu betrachten. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass eine noch unbekannte Lagerstätte die Quelle ist, denn prinzipiell sollten sich die Ergebnisse von PCA und SVM nicht widersprechen.

Bei einem Arbeitstreffen Anfang 2016 in Tongeren wurden R. DREESEN einige Proben von „Le Spitz“ vorgelegt, die er nach eingehender visueller und manueller Begutachtung als Kalkstein aus *Chémery-sur-Bar* ansprach [182]. Diese Lagerstätte liegt an der Maas. Für diese Arbeit lagen aus diesem Steinbruch kein Material vor.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der SVM-Analyse. Es wurde paarweise „Norroy“ (die gesamte Abbauschicht aus Nord und Süd) mit „Maidières“ bzw. „Verdun“ (Châtillon, Haudiomont und La Falouse zusammengenommen) verglichen.

Funde	Anzahl	Norroy vs. Maidières		Norroy vs. Verdun	
		Norroy	Maidières	Norroy	Verdun
Tongeren	21	19	2	21	0
<i>davon Altar</i>	<i>6</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>6</i>	<i>0</i>
Le Spitz	30	30	0	26	4
Villa Larry	12	9	3	6	6
<i>davon Säule 1 u. 4</i>	<i>6</i>	<i>6</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>6</i>
<i>davon Säule 2 u. 3</i>	<i>6</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>0</i>

## 4.8 Qualitätssicherung

Um die Richtigkeit der Analyseergebnisse zu gewährleisten, wurde eine Reihe von Maßnahmen ergriffen. Die NAA bietet bereits während der Messung und Auswertung einige Kontrollmöglichkeiten, um Fehlerquellen aufzuspüren und abzustellen. Eine Reihe von Elementen besitzt Aktivierungsprodukte mit mehreren auswertbaren Linien. Hier müssen die getrennt berechneten Aktivitäten im Rahmen der Messunsicherheiten übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, sind in der Regel Interferenzen mit nuklidfremden Linien die Ursache. Bei wenigen Elementen wie z. B. Calcium, Antimon und Ytterbium aktivieren sich darüber hinaus mehrere Nuklide, die ebenso einzeln ausgewertet und anschließend verglichen werden können. Auch hilft der im Folgenden am Beispiel von Natrium vorgestellte Vergleich von Kurz- und Langzeitanalysen. Nicht zuletzt ist die Halbwertszeitkontrolle ein probates Mittel, um zu erkennen, ob es sich bei den analysierten Gammalinien wirklich ausschließlich um Beiträge des erwarteten Aktivierungsprodukts handelt. Ist dem nicht so, verändert sich die auf die Bestrahlungsendzeit errechnete Aktivität mit der Abklingzeit. Wurde die Linie mit der eines kurzlebigeren Nuklids verwechselt oder befinden sich Störanteile einer solchen in der ansonsten korrekt erkannten Linie, sinkt die berechnete Aktivität. Im analogen Fall eines langlebigeren Nuklids steigt diese dementsprechend. Diese inhärenten Prüfungsmöglichkeiten der INAA helfen bereits, zahlreiche mögliche Fehlerquellen von vornherein auszuschließen.

Um die Qualität der Analyse insgesamt beurteilen zu können, sind interne und externe Messvergleiche unumgänglich. Erstere wurden mit zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt, letztere mit anderen Messmethoden wie der PGAA am FRM II in München. Auch dabei sind Fehlerquellen in der Regel gut aufzuklären. Zunächst wird mit der Frage begonnen, wie viele und welche Elemente von Abweichungen betroffen sind. Die Tatsache, dass jeder einzelne Schritt hin zur Berechnung der Aktivitäten bzw. der Konzentrationen jederzeit nachzuvollziehen ist, liegt primär an der weitgehend multiplikativen Struktur der Aktivierungsgleichung. Einige Faktoren wirken auf alle Elemente, wie zum Beispiel die Masse – manche nur auf wenige oder einzelne, wie beispielsweise eine fehlerhafte Korrektur der  $(n, p)$ -Beiträge. Die dahingehende

Untergliederung der Faktoren erleichtert eine systematische Ursachenanalyse weiter. P. BODE, Chair der *14th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis* (MTAA14) im Jahr 2015, formulierte zu den prinzipiell leicht nachvollziehbaren Möglichkeiten der Fehlersuche in der Neutronenaktivierungsanalyse kurz und treffend:

„NAA is an 'open book' ...“

#### 4.8.1 Vergleich von Kurz- und Langzeitanalyse am Beispiel von Natrium

Gut geeignet, um fehlerhafte Eingangsdaten (Probenmasse, Bestrahlungszeiten, Standardreferenzwerte etc.) zu erkennen, ist der Abgleich der Ergebnisse aus Kurz- und Langzeitbestrahlung. Hierbei handelt es sich prinzipiell um zwei voneinander unabhängige Analyseschritte, da es sich um verschiedene Aliquote derselben Probe handelt, die zu unterschiedlichen Zeiten und an unterschiedlichen Positionen im Reaktorkern bestrahlt werden. Daher werden auch unterschiedliche Standardreferenzwerte verwendet. Die Kontrolle geschieht letztlich über die Auswertung von Elementen, die sowohl nach Kurz- als auch nach Langzeitbestrahlung erfassbar sind. Das trifft beispielsweise auf Natrium, Calcium und Mangan zu. In Abbildung 4.37 ist dies beispielhaft für das Element Natrium dargestellt. Es sind die ermittelten Natriumwerte aus der einminütigen Rohrpostbestrahlung gegenüber jenen aus der sechsständigen Karussellbestrahlung aufgetragen. Die Ursache der Streuung (Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,892$ ) der Daten um die Regressionsgerade liegt nicht allein in der Messunsicherheit begründet. Da die Pulverproben ausschließlich durch Schütteln homogenisiert wurden, um die Gefahr eines unerwünschten Elementeintrages zu minimieren, bleibt eine gewisse Restinhomogenität bestehen. Dies macht sich in diesem Fall zusätzlich neben der statistischen Messunsicherheit bemerkbar. Die Daten zeigen im Mittel jedoch eine hinreichend gute Übereinstimmung. Dies wird auch durch einen zweiseitigen  $t$ -Test bestätigt. Da dieser Test Normalverteilung voraussetzt, wurden die logarithmierten Gesamtheiten beider Datensätze verwendet. Bei einem  $p$ -Wert von  $p < \alpha$  muss die Nullhypothese, dass die Mittelwerte identisch sind, verworfen werden. Mit einem  $p$ -Wert von 0,86 bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  kann die Nullhy-

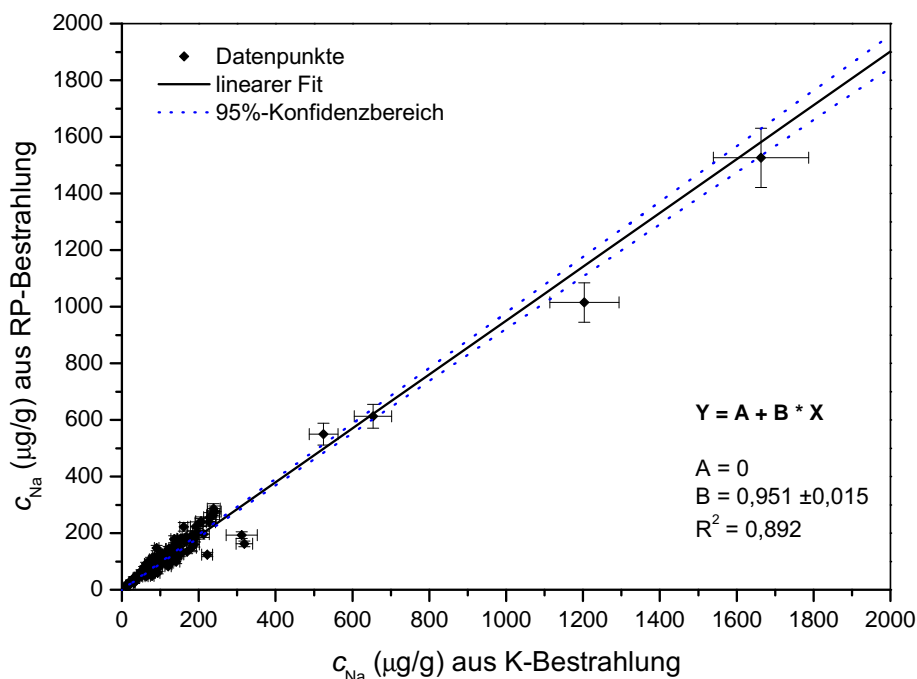


Abbildung 4.37: Vergleich der Konzentrationswerte von Natrium in den Kalksteinproben.

pothese jedoch nicht verworfen werden. Die Mittelwerte können also als gleich betrachtet werden. Der Test wurde, wie auch die nachfolgenden, mit dem Programm ORIGIN 7 durchgeführt.

#### 4.8.2 Weitere Doppelbestimmungen

Die Konzentration des Elements Calcium kann über Kurz- und Langzeitbestrahlung bestimmt werden. Dabei entstehen Ca-49 mit einer Halbwertszeit von 8,7 Minuten bzw. Ca-47 mit 4,5 Tagen Halbwertszeit als Aktivierungsprodukte. Bis auf den Umstand, dass die Calciumwerte aus zwei verschiedenen Nukliden ermittelt wurden, ist der Vergleich der beiden Datensätze analog zum Vorgehen beim Natrium. Die Daten der Calciumkonzentrationen wurden für den  $t$ -Test nicht logarithmiert, da für Calcium als Hauptbestandteil der Proben keine lognormale Verteilung zu erwarten ist. Mit einem  $p$ -Wert von 0,06 stimmen die Mittelwerte für ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  aus den beiden Messreihen überein.



Da reiner Kalkstein annähernd zu 100% aus Calciumcarbonat besteht und wie erwähnt alle weiteren erfassten Elemente kaum etwas zur Gesamtasse beitragen, kann davon ausgegangen werden, dass die Calciumkonzentration bei 40% liegt (40,04% für reines  $\text{CaCO}_3$ ). Die Calciumwerte bieten also noch eine weitere Kontrolle. Sehr große Abweichungen vom genannten Wert wurden genauer unter die Lupe genommen. Der Mittelwert sämtlicher Proben liegt mit 40,78% und der Standardabweichung von 2,43% (absolut) nahe am erwarteten Wert.

In der Tabelle 4.8 sind sämtliche Elemente zusammengefasst, für die eine Doppelbestimmung über zwei verschiedene Bestrahlungspositionen und/oder über zwei unterschiedliche Nuklide durchgeführt werden konnte. Der *t*-Test zeigt, dass bei einem Signifikanzniveau von 5% für alle Elemente die jeweiligen Mittelwerte konform sind. Kalium und Antimon konnten nicht abgeglichen werden. Bei Kalium fehlten zu viele Werte für die Rohrpostbestrahlung und bei Antimon konnte das Nuklid Sb-124 nicht nachgewiesen werden. Doppelmessungen desselben Nuklids nach einer Bestrahlung in der selben Position wurden nur dann durchgeführt, wenn eine Messung offensichtlich fehlerhaft war.

Tabelle 4.8: Doppelbestimmungen verschiedener Elemente aus zwei verschiedenen Bestrahlungs-/Messdurchgängen (I und II).

Element	Nuklid I	Pos. I	Nuklid II	Pos. II	p-Wert	MW
Calcium	Ca-47	K	Ca-49	RP	0,0611	gleich
Europium	Eu-152m	K	Eu-152	K	0,2593	gleich
Mangan	Mn-56	K	Mn-56	RP	0,1224	gleich
Natrium	Na-24	K	Na-24	RP	0,8568	gleich
Ytterbium	Yb-169	K	Yb-175	K	0,0878	gleich

### 4.8.3 Standardreferenzmaterialien zum internen Messvergleich

Um die Qualität der gewählten Messmethode insgesamt bewerten zu können, bieten sich Analysen von zertifizierten Referenzmaterialien an. Dabei ist es von Vorteil, Materialien von ähnlicher Zusammensetzung wie die der Pro-

ben auszuwählen, um die Genauigkeit auch unter Durchführung des gleichen Bestrahlungs- und Messplans testen zu können. Allerdings sind geeignete und verfügbare Referenzmaterialien, die direkt aus Karbonatgestein bestehen, eher rar. Für Vergleichszwecke wurde das zertifizierte Karbonatgestein „NCS DC 70301 - Carbonate Rock“ des *China National Analysis Center for Iron and Steel* (Peking, China) sowie der in der INAA-Qualitätssicherung weit verbreitete Boden „NIST 2711 - Montana Soil - Moderately Elevated Trace Element Concentrations“ des *National Institute of Standard & Technology* (Gaithersburg, MD, USA) genutzt. Die Materialien lagen bereits in feiner Pulverform vor, sodass diese bis auf gutes Durchschütteln keiner weiteren Probenbehandlung bedurften. Bestrahlungszeiten und Messplan orientierten sich an der üblichen Vorgehensweise für die Kalksteinproben. Bei der Analyse von „NIST 2711“ waren aufgrund der im Vergleich zu den sonstigen Proben größeren Aktivität vor der ersten Langzeitmessung längere Abklingzeiten notwendig. Das wurde unter anderem durch Natriumkonzentrationen im Prozentbereich verursacht.

Zur Beurteilung stehen nun mehrere Kriterien zur Verfügung. Die in diesem Absatz vorgenommene Bewertung der Ergebnisse orientiert sich am Vorgehen von KOSTER-AMMERLAAN und BODE, welches in [210] beschrieben wird. Aus dieser Publikation wurden auch die im Folgenden verwendeten Formeln entnommen. Zunächst ist sofort ersichtlich, dass die Differenz zwischen einem Messwert  $x_{mess}$  und dem zugehörigen zertifizierten Referenzwert  $x_{ref}$  eine Größe für die Messabweichung darstellt. Durch die kombinierte absolute Standardmessunsicherheit des Referenzwertes  $u_{ref}$  geteilt, ergibt sich der sogenannte „Z-score“:

$$Z = \frac{|x_{mess} - x_{ref}|}{u(x_{ref})}. \quad (4.67)$$

Werden die Referenzwerte als wahre Werte angesehen, können die  $Z$ -Werte als Maß für den „Wahrheitsgehalt“ der zugeordneten Messwerte angesehen werden. Werte unter drei gelten gewöhnlich als noch akzeptabel. Auch Zwischenstufen finden sich in diversen Publikationen. In [211] wird zum Beispiel noch zwischen befriedigenden, fraglichen und unbefriedigenden Werten für  $Z < 2$ ,  $2 \leq Z < 3$  bzw.  $Z \geq 3$  unterschieden. Als weiteres Maß für die Qualitätskontrolle dient

das quadrierte Verhältnis aus den Unsicherheiten von Messung und Referenzwert  $(u(x_{mess})/u(x_{ref}))^2$ , das die „Präzision“ der Messung darstellt. Es kann hier nicht pauschalisiert werden, bis hinauf zu welchem Wert das Verhältnis noch akzeptabel ist, da es prinzipiell auf die geforderte Genauigkeit des jeweiligen Verwendungszwecks ankommt, siehe dafür auch den Beitrag von ROBOUCH *et al.* in [212]. Zudem hängt er maßgeblich vom benutzten Referenzmaterial ab. Nicht zuletzt existiert noch ein allgemeines Kriterium für die Frage, ob die Werte im Rahmen ihrer Messunsicherheiten übereinstimmen oder nicht. Es wird als  $\zeta$ -score bezeichnet:

$$\zeta = \frac{|x_{mess} - x_{ref}|}{\sqrt{u^2(x_{mess}) + u^2(x_{ref})}} < C. \quad (4.68)$$

Ein Wert von  $C < 3$  gilt in der Regel als Übereinstimmung, während oft auch die strengeren Grenzen mit den Werten eins und zwei angegeben werden<sup>42</sup>. Eine Möglichkeit, diese drei Kriterien zusammen und übersichtlich in einer einzigen Darstellung unterzubringen, ist der „Naji-Plot“. Hierbei wird das Quadrat des oben erwähnten Verhältnisses der Unsicherheiten gegen den  $Z$  – score aufgetragen. Auch die Wertebereiche unterschiedlicher  $\zeta$ -scores können als Parabeln über die aus 4.68 unter Verwendung von 4.67 ableitbaren Beziehung

$$\frac{Z^2}{C^2} - 1 < \left( \frac{u^2(x_{mess})}{u^2(x_{ref})} \right) \quad (4.69)$$

dargestellt werden. Prinzipiell lässt sich sagen, dass die Qualität der gesamten Analyse umso größer ist, je mehr Messdatenpunkte sich in der Nähe des Ursprungs versammeln, weil dort „Präzision“ und „Wahrheitsgehalt“ am größten sind und alle Messdaten mit den Referenzwerten konform sind. In Abbildung 4.38 sind die Naji-Plots der analysierten Standards dargestellt. Dazu sei angemerkt, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit für den NIST-Standard dieselbe Skalierung wie für den NCS-Standard gewählt wurde, wodurch die Datenpunkte der Elemente Mg, Sr und Zn außerhalb des dargestellten Wertebereichs liegen. Die vollständigen Daten finden sich in tabellierter Form im Anhang. Außerdem wurde der Calciumwert des NCS-Standard aus der Quali-

<sup>42</sup> Das im Prinzip gleiche Kriterium wird zum Beispiel auch von [213] als Konformitätskriterium aus der Bayes-Statistik vorgestellt.

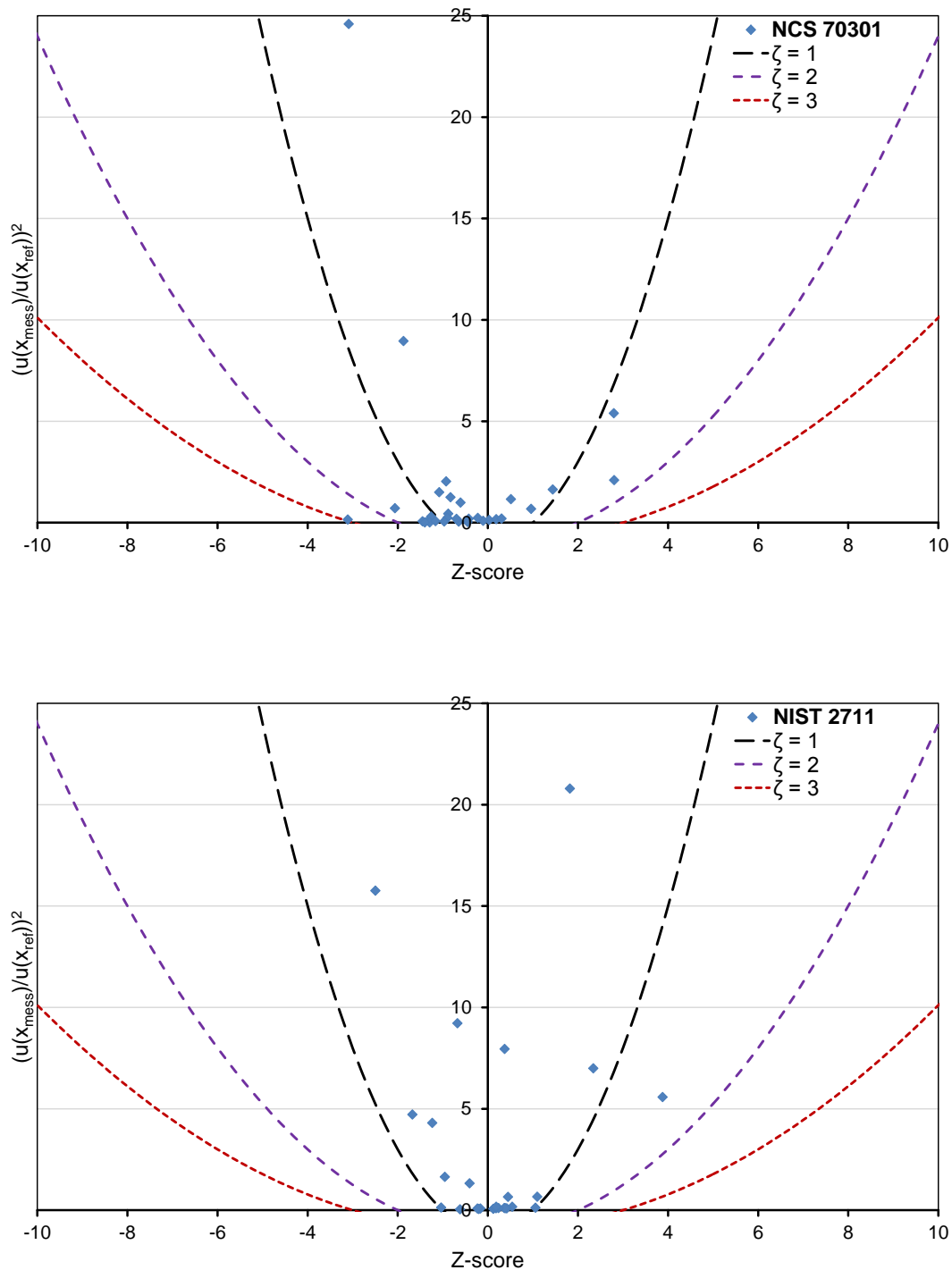


Abbildung 4.38: Naji Plots der Standardreferenzmaterialien NCS 70301 (oben) und NIST 2711 (unten).

tätsbetrachtung ausgeschlossen. Dies liegt darin begründet, dass der Standardwert für die Berechnung sämtlicher Calciumkonzentrationen aus genau diesem Referenzmaterial abgeleitet wurde. Der zunächst verwendete Flüssigstandard

war mit zu hohen Messunsicherheiten behaftet. Weiterhin sei erwähnt, dass für die nicht zertifizierten (aber aufgeführten) Elemente der Standards eine Unsicherheit von 25% festgelegt wurde. Sie sind in der Tabelle im Anhang kursiv dargestellt. Nach der Betrachtung der beiden Plots und der damit zusammenhängenden Kriterien können folgende Aussagen getroffen werden:

1. Die Daten weisen jeweils eine deutliche Häufung um den Ursprung auf.
2. Bis auf wenige Ausnahmen, d. h. 6,5% für den NCS- bzw. 6,7% für den NIST-Standard, sind die Z-Werte akzeptabel.
3. Die nicht akzeptablen Werte der beiden Referenzmaterialien stammen von jeweils unterschiedlichen Elementen. Also gibt es kein einziges Element, das systematisch falsch ausgewertet wird.
4. Die Messwerte und ihre zugehörigen Referenzwerte der untersuchten Elemente sind ohne eine einzige Ausnahme konform! Dies gilt für beide Referenzmaterialien.

Durch diese Beobachtungen bestätigt sich insgesamt eine solide Qualität der vorgenommenen Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der INAA.

Zuletzt werden noch die Verhältnisse der Unsicherheiten  $(u(x_{mess})/u(x_{ref}))^2$  betrachtet. Es fällt auf, dass die Werte des NIST-Standards weiter nach oben streuen. Dies hat mehrere Gründe. Erstens sind die relativen Messunsicherheiten der zertifizierten Werte dieses Referenzmaterials für mehrere Elemente deutlich geringer als für den NCS-Standard, z. B. bei Aluminium, Strontium und Zink. Zweitens fällt auf, dass dies vornehmlich diejenigen Elemente betrifft, die in der ersten Messung nach der Kurzzeitbestrahlung gemessen wurden. Hier wirkte sich ein relativ großer Comptonuntergrund vor allem durch das Aktivierungsprodukt Al-28 negativ aus. Eine im Vergleich zum NCS-Standard höhere Aktivität nach der Bestrahlung verursachte eine höhere Totzeit und zwang zu größerem Abstand der Probe zum Detektor bzw. längeren Abklingzeiten. Drittens vergrößerte sich die Unsicherheit der Magnesiumkonzentration durch die notwendige Korrektur des  $(n, p)$ -Anteils aus Aluminium. Durch einen angepassten Bestrahlungs- und Messplan, dem Einsatz von Loss-Free-Counting in

der Kurzzeitmessung und einer Compton-Suppression ließen sich die Unsicherheiten beim NIST-Standard verringern. Neben dem notwendigen Aufwand für eine einzelne Probe wäre die Vergleichbarkeit in diesem Fall durch die veränderte Methodik zumindest eingeschränkt. Unter diesem Aspekt ist der NCS-Standard mit ähnlicher Zusammensetzung wie die der untersuchten Proben vergleichbarer.

Ungeachtet dessen können die ermittelten Messunsicherheiten in den Kalksteinproben im Vergleich mit der größeren natürlichen Variabilität als hinreichend gering betrachtet werden. Eine ausführliche Analyse wäre bei einem ungünstigem Verhältnis, d. h. Messunsicherheit in der Größenordnung der natürlichen Unterschiede, erst gar nicht möglich gewesen.

#### 4.8.4 Halbwertszeitkontrolle

Die Aktivität, die über eine bestimmte Gammalinie ermittelt wird, sollte unter Voraussetzung der korrekten Eingabe der Bestrahlungsdaten gemäß des Zerfallsgesetzes abnehmen. Da GENIE 2000 immer auf das Bestrahlungsende zurückrechnet, bedeutet das, dass dieser Wert konstant bleiben muss. Sollte dies einmal nicht der Fall sein, können lang- oder kurzlebige Störlinien zu einem verfälschten Ergebnis führen. Auch eine falsche Zuordnung ist denkbar. Insbesondere Nuklide mit nur einer einzigen auswertbaren Linie mit geringer Intensität bedürfen einer Kontrolle. Weil nach jeder Bestrahlung mehrere Messungen mit verschiedenen Abklingzeiten erfolgen, lässt sich dies in der Regel direkt überprüfen. Einige Elemente finden sich aber nur in einem einzigen Spektrum wieder. In Zweifelsfällen hilft neben einer möglichst präzisen Energiekalibrierung eine zusätzliche Messung. Diese sollte im Bezug zur Halbwertszeit nicht zu nah an der ersten Messung liegen, aber noch hinreichend Nettozählrate liefern. Anschließend werden die Aktivitäten wieder verglichen.

Alternativ kann auch die Halbwertszeit bestimmt und anschließend mit dem Literaturwert verglichen werden. Dies wurde mit dem Element Strontium gemacht, welches nur über die relativ schwache Einzellinie von Sr-87m bestimmt wurde. In Abbildung 4.39 kann die Zerfallskonstante  $\lambda$  abgelesen und daraus direkt die Halbwertszeit bestimmt werden. Dazu wurde der erste Mess-

wert als Referenzaktivität  $A_0$  definiert und jeweils der Wert  $\ln(A/A_0)$  aufgetragen, daher ist der erste Wert in der Grafik null und die Gesamtunsicherheit der Steigung  $\lambda$  im zweiten Wert vereint. Die Aktivitäten wurden auf das jeweilige Ende der Messdauer zurückgerechnet. Es wurde ebenfalls berücksichtigt, dass die Strontiumaktivität auch während der Messdauer gemäß des Zerfallsgesetzes abnimmt. Für die ermittelte Halbwertszeit ergibt sich ein Wert  $T_{1/2, mess} = 3,149 \pm 0,182$  h. Verglichen mit dem Literaturwert  $T_{1/2, lit} = 2,815 \pm 0,182$  h liegt dieser 11,9% darüber. Mit einem  $\zeta$ -Score von  $\zeta = 1,8$  sind die beiden Werte im Rahmen ihrer Unsicherheiten jedoch verträglich. Somit kann eine signifikante Störung oder eine Fehlzuordnung ausgeschlossen werden.

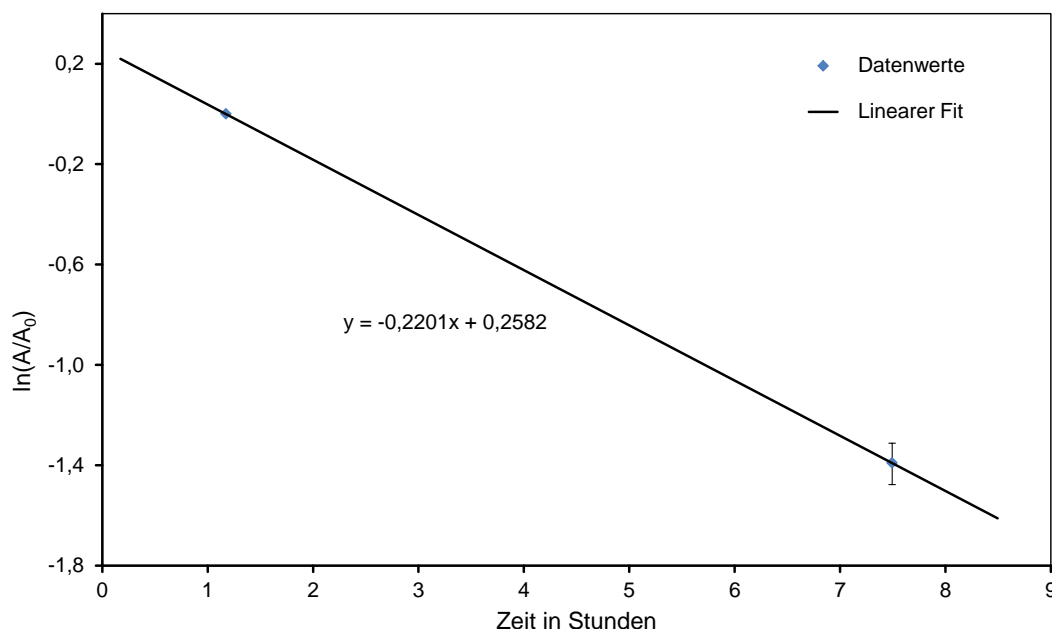


Abbildung 4.39: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit von Strontium zu Kontrollzwecken.

#### 4.8.5 PGAA-Daten zur Durchführung eines Messvergleichs

Die PGAA ist, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, bezüglich einiger Elemente ein zur INAA komplementäres Verfahren. Darüber hinaus lassen sich mehrere Elemente mit beiden Verfahren hinreichend genau analysieren. Für die Messungen mit der PGAA standen Rückstellproben von einigen INAA-Proben mit

Massen von 50 - 100 mg zur Verfügung. Obwohl sich mit der PGAA durchaus auch größere Probenmengen untersuchen lassen, kam eine erneute Probenahme nicht infrage. Andernfalls wären dann strenggenommen zwei unterschiedliche Proben statt zweier Teilproben derselben Probe verglichen worden, was die Vergleichbarkeit eingeschränkt hätte. Nichtsdestotrotz konnten die Konzentrationen der sieben Elemente Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg und Sm mit beiden Verfahren in mehr als der Hälfte der analysierten Vergleichsproben gemessen werden. Die übrigen Elemente konnten nur in einzelnen Proben paarweise bestimmt werden und wurden daher nicht in den Messvergleich einbezogen. Da Calcium als Hauptbestandteil für die Berechnung der PGAA-Konzentrationen verwendet wurde, wurde es ebenfalls ausgeschlossen. Titan ließ sich mit Hilfe der PGAA gut erfassen. Die in sich konsistenten PGAA-Resultate bestätigten die Vermutung, dass die sporadischen Titankonzentrationen der mittels INAA untersuchten Kalksteinproben im wesentlichen Messartefakte sind und daher zurecht verworfen werden konnten.

In Abbildung 4.40 ist der Naji-Plot für den Messvergleich zwischen der INAA und der PGAA aufgetragen. Die Elemente Al, Cl, Fe K und Mg bilden die gewünschte Ansammlung nahe des Ursprungs aus. Es fällt auf, dass die Werte im Mittel leicht zugunsten höherer PGAA-Werte verschoben sind. Die mittlere Abweichung vom Ursprung beträgt -0,4. Dies könnte zum Teil in der zur Konzentrationsberechnung verwendeten Methodik für die PGAA begründet sein, denn es wurde vereinfachend angenommen, dass die Gesamtmasse aus  $\text{CaCO}_3$  und den Oxiden aller gemessenen Elemente besteht. Sollte diese Masse unterschätzt worden sein, würde das zu entsprechend überschätzten Elementkonzentrationen führen. Weil sich Sauerstoff, wie erwähnt, nur sehr schlecht nachweisen lässt, ist die Konzentration bezogen auf die Gesamtmasse bei nicht stöchiometrischen Gemischen wie Gesteinen unter Umständen mit einem gewissen Fehler behaftet. Der Ausweg, die Konzentrationen jeweils nur auf Calcium normiert zu vergleichen, ist aufgrund der großen Messunsicherheiten dieses Elements bezüglich der INAA nicht empfehlenswert. Andere Verhältnisse lassen sich aufgrund der Tatsache, dass nicht jedes Element in jeder Probe nachgewiesen wurde, ebenfalls nicht verwenden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Abweichung wäre eine Unterschätzung des Untergrundes. Denn



anders als bei der INAA kann der Untergrund aufgrund von Neutronenstreuung durchaus von der Zusammensetzung der Probe abhängen. Für eine Nulleffekt-messung geeignete hochreine Standards, welche in Aufbau und Zusammensetzung den jeweiligen Proben gleichen, sind in den seltensten Fällen verfügbar. Daher muss bezüglich des Nulleffekts abgeschätzt werden.

Diese Betrachtungen sollen aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Messwerte insgesamt zufriedenstellend übereinstimmen. Die Mehrzahl der Werte bewegt sich im Rahmen der geforderten Bereiche für den  $Z$ -score und den  $\zeta$ -score. Dies ist zutreffend, obwohl hier dasselbe gilt, wie eingangs für die Natriumwerte: Es wurden nicht dieselben Teilproben gemessen, sondern Teilproben derselben Probe. Dadurch war mit einer zusätzlichen Streuung aufgrund der Restinhomogenität zu rechnen. Die Größe der Unsicherheiten von PGAA und INAA sind miteinander vergleichbar.

Weniger gut stimmen die Samariumwerte überein. Sie unterscheiden sich im Mittel durch einen Faktor 1,5, wobei die INAA-Werte größer sind. Der qualitative Konzentrationsverlauf stimmt dagegen gut überein. Weitere Überprüfungen, z. B. von möglichen  $(n, p)$ -Anteilen, brachten keine neuen Erkenntnisse. Da die INAA-Ergebnisse von Samarium mit den Standardreferenzmaterialien sehr gute Übereinstimmungen aufweisen und auch sonst keine Auffälligkeiten zeigen, wurde der Samariumwert in der Auswertung belassen. Der Vergleich der nicht für die Provenienzanalyse benötigten Chlorwerte erfolgte schon im Vorgriff auf die Analyse von Solarsilicium.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Elementkonzentrationen, die für die Auswertung verwendet wurden, auf einer ausreichend soliden Basis stehen. Zudem lässt sich sagen, dass die Messunsicherheiten für den Zweck der Provenienzanalyse hinreichend gering sind. Es deutete sich zum Beispiel beim Vergleich der Natriumwerte und im Messvergleich mit der PGAA (d. h. immer dann, wenn unterschiedliche Teilproben gemessen wurden) eine größere Streuung an, als durch die reinen Messunsicherheiten zu erwarten gewesen wäre. Dies gilt also erst recht für verschiedene Proben oder gar Lagerstätten.

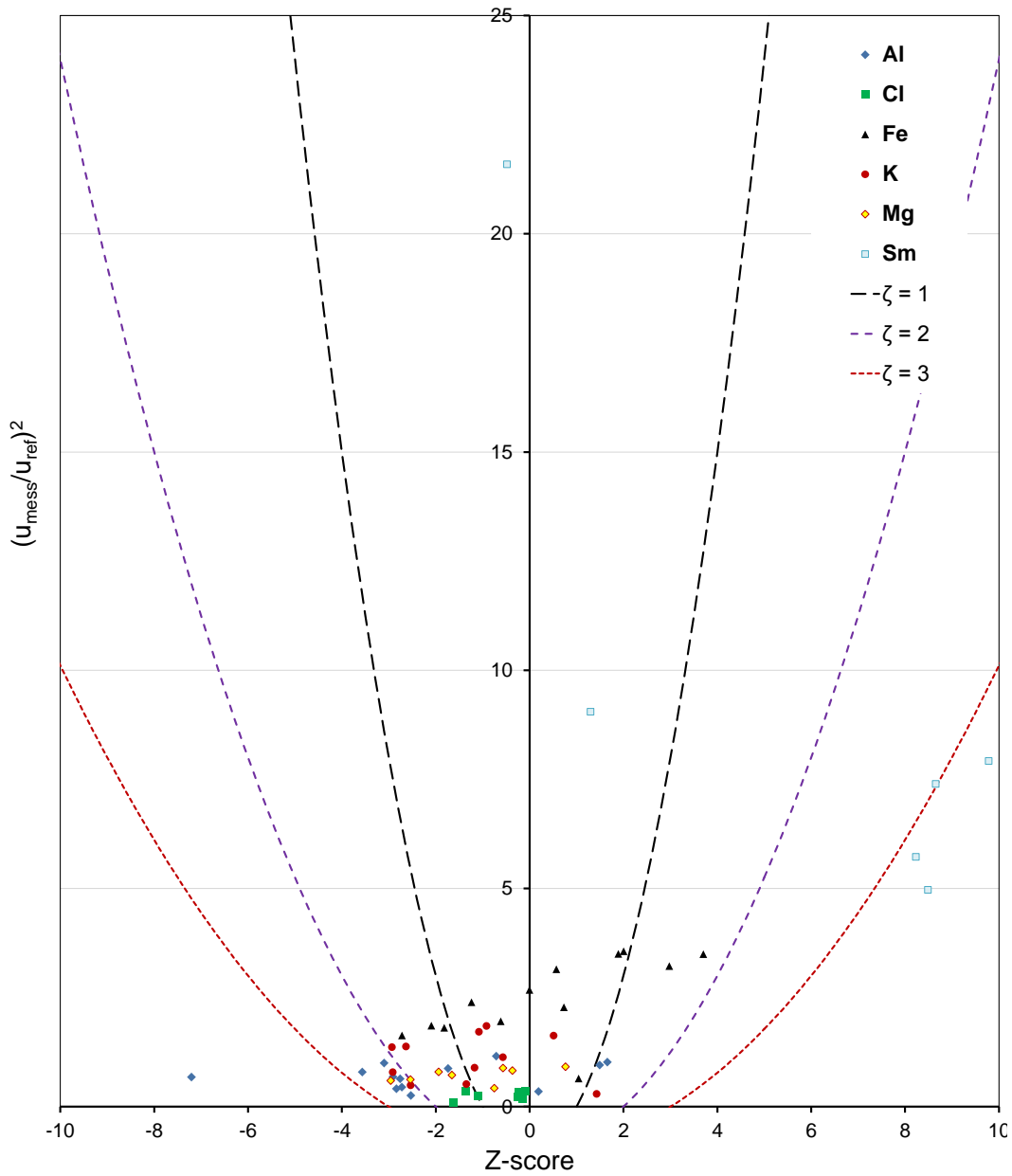


Abbildung 4.40: Naji-Plot des Messvergleichs der INAA am TRIGA Mainz mit der PGAA, die am FRM II in Garching bei München durchgeführt wurde. Aufgetragen sind Wertepaare der Elemente Al, Cl, Fe, K, Mg und Sm. Dabei wurden die PGAA-Werte als Referenz genommen, d. h. für Werte links vom Ursprung wurden niedrigere INAA-Werte als PGAA-Werte ermittelt, rechts davon umgekehrt.

## 4.9 Zusammenfassung

Um eine erfolgreiche Provenienzanalyse durchführen zu können, wurden einige Anstrengungen unternommen, um systematische Abweichungen aufgrund verschiedener Bestrahlungsbedingungen, Probeneigenschaften und Messgeometrien in der INAA zu vermeiden. Sowohl die erfolgreiche Provenienzbestimmung als auch die Erkenntnisse aus der Qualitätssicherung zeigen, dass dies mit der erforderlichen Genauigkeit gelungen ist. Darüber hinaus zeigten Messvergleiche mit zertifizierten Standardreferenzmaterialien gute Übereinstimmungen hinsichtlich der Elementkonzentrationen.

Insgesamt konnten rund 30 verschiedene Elemente qualitativ und quantitativ in den Kalksteinproben nachgewiesen werden. Die Verteilung der jeweiligen Elemente weist eine starke Tendenz zur Lognormalverteilung auf. Das Wissen um die Verteilung wurde genutzt, um den Datensatz für die folgenden Provenienzanalysen aufzubereiten.

Zunächst wurden die Daten grob strukturiert. Dazu waren sowohl die Vorarbeiten mit einfachen bivariaten Korrelationsdiagrammen und dem Vergleich geometrischer Mittelwerte hilfreich als auch die Betrachtung geochemischer Anomalien. Die anschließende multivariate Datenanalyse lieferte, insbesondere durch den Einsatz der *Support Vector Machines*, eine mathematischere und daher z. T. auch eine feinere und objektivere Klassifizierung.

Insgesamt wurden Proben aus fünf mutmaßlich antiken Kalkstein-Lagerstätten aus Lothringen und aus einem heutigen deutschen Steinbruch zu Vergleichszwecken analysiert. Aufgrund seiner zuvor bereits bekannten Wichtigkeit für die römische Steingewinnung wurde der Steinbruch bei Norroy-Les-Pont-à-Mousson mehrmals begangen und beprobt. Dabei wurde auch der erstmals näher untersuchte Südteil der Lagerstätte prospektiert. Die Proben konnten allerdings mit Hilfe der Elementzusammensetzung nicht vom Nordteil unterschieden werden. Dagegen ließen sich die weiteren Lagerstätten spätestens mit der multivariaten Datenanalyse klar voneinander abgrenzen.

Die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der archäologischen Proben aus den verschiedenen Fundzusammenhängen können wie folgt zusammengefasst werden:

Gesteinsproben aus den Grabungen in der belgischen Stadt Tongeren wurden vom hiesigen *Gallo-Romeins Museum* zusammengetragen. Die Provenienz war dort bei den zur Verfügung stehenden Proben bereits mittels petrografischer Untersuchungen an Dünnschliffen „Norroy“ zugeordnet worden. Die Herkunftsbestimmung mit Hilfe der INAA-Daten wurde ohne vorherige Kenntnis dieser Ergebnisse durchgeführt. Bis auf einzelne Ausreißer konnten alle Proben mit der eigenen Methodik ebenfalls „Norroy“ zugeordnet werden. In diesem interdisziplinären „Messvergleich“ bestätigen sich die beiden unterschiedlichen Verfahren gegenseitig. Das Ergebnis der Provenienzanalyse bestätigt letztlich die Weitläufigkeit des römischen Handel- und Transportnetzes, denn Lagerstätte und Fundort liegen über 200 km Luftlinie auseinander.

Das Anwesen der von INRAP ausgegrabenen römischen „Villa Larry“ liegt nicht weit von „Norroy“ entfernt. Daher lag eine Provenienz des Baumaterials aus dieser Lagerstätte nahe. Doch zumindest ein Teil des Baumaterials der Villa stammt sehr sicher nicht von dort. Vermutlich produzierte man in „Norroy“ nicht oder nur eingeschränkt für den lokalen Markt und transportierte den feinen reinweißen Baustoff stattdessen für repräsentative Bauten über weite Distanzen.

Zur Kategorie der Spolien gehören die Überreste der Moselbrücke „Le Spitz“. Das von den Archäologen in die Karolingerzeit datierte Bauwerk ist vermutlich aus alten römischen Steinblöcken errichtet worden. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben konnten nicht sicher einem der beprobten Steinbrüche zugeordnet werden. Dies deckt sich mit der Anfang 2016 von R. DREESEN vom Gallo-Romein Museum Tongeren geäußerten Vermutung einer Provenienz aus dem Steinbruch „Chémery“ an der Maas. Für diese Lagerstätte lagen keine Proben vor, da sie vom Fundort relativ weit entfernt und nicht an der Mosel liegt.

Insgesamt zeigte sich während des Projekts die Bedeutung der interdisziplinären Zusammenarbeit. Es muss betont werden, dass die archäologisch-geologische Identifikation der tatsächlich abgebauten Schichten essentiell ist, um den Beprobungsaufwand vertretbar zu halten. Aus umliegenden nicht ausgebeuteten Schichten können zur Sicherheit zusätzlich einige Stichproben entnommen werden. Die Messergebnisse sollten idealerweise stets in Verbindung mit archäologischen und geologischen Befunden, wie z. B. Inschriften, Abbauspuren und Gesteinsmerkmalen, interpretiert werden.



# Kapitel 5

## Teil II – PGAA an Materialien zur Herstellung multikristalliner Silicium-Solarzellen

### 5.1 Einleitung und Motivation

#### 5.1.1 Fossile Energieträger und der Klimawandel

Aktuell werden ungebremst Treibhausgase, allen voran Kohlenstoffdioxid, in die Atmosphäre entlassen. So lag der geschätzte weltweite Ausstoß von CO<sub>2</sub> durch fossile Energieträger und Industrie in den Jahren 2010 und 2011 bei 9,14 bzw. 9,45 Mrd. metrischen Tonnen und vorläufige Zahlen aus den Folgejahren bestätigen den weiteren Anstieg [214] [215]. Dies führt zusammen mit der Abholzung der Wälder unmittelbar zu anthropogen erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Erdatmosphäre – weit über das typische Maß von 280 ppm ( $\mu\text{mol/mol}$ ) in Warmzeiten hinaus [216]. Das weltweite Mittel lag für 2015 schon knapp über 400 ppm [215].

Bereits heute muss von einem unumkehrbaren Effekt von Treibhausgasen wie CO<sub>2</sub>, Methan, Lachgas oder FCKW auf das zukünftige Weltklima gesprochen werden. Nach den Arbeiten des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) wird eine weltweite Temperaturerhöhung von minimal 1,1 K und maximal 6,4 K (wahrscheinlichster Wert zwischen 1,8 K und 4,0 K) bis zum Ende

des Jahrhunderts prognostiziert [217] [218] [219] [220].<sup>1</sup>

Auch wenn von einer kleinen aber lauten Gruppe von „Klimaskeptikern“ noch immer Zweifel am Klimawandel erhoben werden, so ist die Existenz eines erheblichen anthropogenen Beitrags zum Klimawandel in Fachkreisen doch ebenso unstrittig wie die Tatsache, dass bis auf Ausnahmen überwiegend negative Folgen durch die Erderwärmung zu erwarten sind [216]. Der IPCC gibt die Sicherheit im Bereich von 95–100% an, dass die bisherige Erwärmung (1951–2010) zu mehr als der Hälfte durch den Menschen verursacht worden ist [221].

Durch die Auswertung von Klimaarchiven wie Eisbohrkernen, die verbesserten Modelle und die steigende Rechenleistung der zur Verfügung stehenden Computer hat sich das Wissen in diesem Bereich erheblich gefestigt. Durch die Erkenntnisse, die das Paläoklima<sup>2</sup> liefert, wird außerdem davon ausgegangen, dass eher verstärkende als abmildernde Rückkopplungen zu erwarten sind [216]. Eine globale Abkehr von der Nutzung fossiler Energieträgern ist daher eine dringende Notwendigkeit.

### 5.1.2 Erneuerbare Energien

Es wird in vielen Bereichen nach umweltfreundlichen und zugleich wirtschaftlichen Lösungen gesucht, wie der Energiebedarf der Menschheit unter der Randbedingung der Emissionsminimierung von Treibhausgasen gedeckt werden könnte. Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit sind daher beides Triebfedern in Forschung und Entwicklung von *erneuerbaren Energien*<sup>3</sup>. Die auch als *regenerative* oder *alternative Energien* bezeichneten Energieformen sind im Gegensatz zur Nutzung fossiler Energieträger wie Erdöl oder Steinkohle, deren Vorrat sich fortlaufend verringert, quasi nicht zu erschöpfen.

<sup>1</sup> Der derzeit aktuelle Stand der Klimaforschung wird umfassend in [221] beschrieben.

<sup>2</sup> Durch die Messung von Verhältnissen stabiler Isotope (z. B.  $\delta^{18}\text{O}$  für die Niederschlagstemperatur) und instabiler Isotope (Datierung) lassen sich Daten des Paläoklimas (Klima in vergangenen Zeiten) rekonstruieren und mit der heutigen Entwicklung vergleichen.

<sup>3</sup> Dabei darf nicht vergessen werden, dass neben erneuerbaren Energien auch die Kerntechnik im Betrieb keine Treibhausgase freisetzt. Ihr Einsatz wird allerdings von größeren Teilen der Bevölkerung kritisch gesehen oder strikt abgelehnt. Ein erstrebenswertes Ziel wäre es, die öffentliche Diskussion zu versachlichen, um einen Konsens in der Abwägung zwischen Nutzen und Restrisiko herstellen zu können.



Zur Gruppe der erneuerbaren Energieformen zählen klassischerweise z. B. die Bereiche Windenergie, Solarenergie, Wasserkraft, Geothermie, Gezeitenkraft und Energie aus Biomasse. Die Solarenergie umfasst die Wärmeezeugung durch *Sonnenkollektoren* und die Stromerzeugung – direkt durch *Photovoltaik* über *Solarzellen* und indirekt durch Aufheizung von Luft oder Flüssigkeiten zum Antrieb von Turbinen in *solarthermischen Kraftwerken*. Die erneuerbaren Energien, gerade auch die Photovoltaik, geraten immer wieder in das Spannungsfeld zwischen Umwelt-, Energie- und Wirtschaftspolitik, was die Fortschritte in diesem Gebiet entweder befeuern oder auch bremsen kann.

## 5.2 Solarenergie

Energie aus der Strahlung der Sonne zu beziehen ist ein naheliegendes Konzept, da diese Quelle auch noch in astronomischen Zeiträumen<sup>4</sup> große Mengen Energie in Form von Strahlung zur Erde transportieren wird. Einige fossile Energieträger wie Erdöl könnten dagegen beim derzeitigen Verbrauch schon innerhalb dieses Jahrhunderts aufgebraucht sein<sup>5</sup>.

Die Natur nutzt die Sonnenstrahlung seit der evolutionären Entstehung der Photosynthese vermutlich schon etwa 3,8 Mrd. Jahre [224] lang aus. Sie speichert zudem einen Teil der Energie in chemischer Form in Holz, Kohle und Erdöl. Im Prinzip geht der gesamte Energieverbrauch der Menschheit bis auf die Nutzung von Kernenergie (Kernspaltung und langfristig möglicherweise auch Fusion), Geothermie und Gezeitenkräften seit jeher zumindest indirekt auf die Strahlungsenergie der Sonne zurück [225]. Dass der Mensch diese Energie durch den Einsatz geeigneter Technik auch in elektrischen Strom umzuwandeln vermag, ist dagegen geschichtlich gesehen ein relativ neues Konzept.

<sup>4</sup> Die Sonne wird sich noch etwa 6.5 Mrd. Jahre lang als sog. Hauptreihenstern in einem stabilen Entwicklungsstadium des Wasserstoffbrennens befinden und die Erde mit langsam steigender Tendenz mit Strahlungsenergie versorgen. Allerdings wird eine für das heutige Leben auf der Erde kritische Leuchtkraft  $L = 1,1 L_{\odot}$  (Wert heute:  $1,0 L_{\odot}$ ) bereits in den nächsten 1,1 Mrd. Jahren erreicht. [222]

<sup>5</sup> Die tatsächlichen Reserven sind allerdings unbekannt. Viele Quellen und Angaben sind zudem kritisch zu hinterfragen, da sie nationale Interessen widerspiegeln. Noch steigen die Reserven durch Neufunde und verbesserte Fördertechnik. Die OPEC gibt die im Jahr 2014 verfügbaren weltweiten Rohölreserven mit 1.492.880 Mio. Barrel an [223].

Bevor die Nutzung der Sonnenenergie für die Photovoltaik genauer beschrieben wird, ist es sinnvoll, die Größenordnung der auf der Erdoberfläche eingestrahelten Leistung zu benennen. Die Sonne kann in guter Näherung als *Schwarzer Strahler* nach PLANCK verstanden werden. Unter Anwendung des Gesetzes nach STEFAN und BOLTZMANN ergibt sich für die auf der Erdoberfläche  $P_S$  eingestrahelte Leistung insgesamt [226]:

$$P_S = Af\sigma T_S^4, \quad (5.1)$$

mit der Fläche  $A = \pi r_E^2$ , dem quadrierten Verhältnis  $f = (r_E/a_{SE})^2$  zwischen Erdradius  $r_E$  und Abstand Sonne-Erde  $a_{SE}$ , der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  und der Oberflächentemperatur der Sonne  $T_S^4$ . Die Leistung pro Fläche beträgt demnach  $1367 \text{W/m}^2$ . Dies wird als *Solarkonstante* bezeichnet.

Die tatsächlich auf dem Erdboden gemessene Leistung erreicht aufgrund verschiedener Faktoren nur einen Teil dieses Wertes. Der Winkel zwischen Erdboden und einfallendem Licht verändert sich mit der geographischen Breite, der Jahreszeit und über den Tag hinweg. Durch Nachführung von Solarmodulen lässt sich dieser Verlust minimieren. Die Verluste durch Streuung und Absorption in der Atmosphäre sind ebenfalls vom Einfallswinkel abhängig, da sich dadurch die durchstrahlte Luftmasse verändert. Wegen der Absorption durch Moleküle wie z. B. Wasser weist das auf der Erdoberfläche gemessene Plancksche Spektrum einige breitere Einkerbungen auf. Die zum Streuverlust beitragenden Prozesse sind im Wesentlichen die *Rayleigh-Streuung* an Partikeln, welche klein gegen die Wellenlänge sind, also Luftmoleküle, und die *Mie-Streuung* an Teilchen in der Größenordnung der Wellenlänge. [227]

Die letztlich insgesamt auf eine (Nutz-)Fläche auftreffende Strahlung heißt *Globalstrahlung*. Sie setzt sich aus einer *direkten* und einer *diffusen* Komponente zusammen. Letztere wird durch Streuung z. B. an Wolken auf die Fläche gelenkt. Interessant ist die Tatsache, dass sich die durchschnittliche jährliche Einstrahlung pro Flächeneinheit über weite Bereiche gar nicht so sehr unter-

scheidet. Für Mittel- und Nordeuropa sind die Werte z. B. über große Distanzen relativ ähnlich – z. B. in Helsinki (985 kWh/m<sup>2</sup>), London (945 kWh/m<sup>2</sup>), Berlin (1050 kWh/m<sup>2</sup>) oder Paris (1130 kWh/m<sup>2</sup>). Minimale Werte werden in den Polargebieten gemessen (bis 800 kWh/m<sup>2</sup>) und maximale Werte in den ariden Gebieten bei etwa 20° geographischer Breite (2200 kWh/m<sup>2</sup> und darüber). Dies ist immerhin um etwa einen Faktor zwei größer als in Mitteleuropa. Die großflächige Stromerzeugung in den sonst kaum genutzten Wüstengebieten Nordafrikas ist daher (trotz Leitungsverlusten) potentiell von Interesse. [227] [226]

## 5.3 Die Solarzelle

Heute wird die Sonnenenergie in zunehmendem Maße direkt genutzt – sei es in Sonnenkollektoren zur Wärmeerzeugung oder in solarthermischen Kraftwerken und insbesondere in der Photovoltaik zur Stromerzeugung. Die Entwicklung einer einfachen pn-Solarzelle aus Silicium gelang erstmals D.M. CHAPIN, C.S. FULLER und P.L. PEARSON im Jahr 1954 [228] [226]. Seitdem hat die Technik bedeutende Fortschritte erzielt. Da sich diese Arbeit mit der Analyse von sogenanntem *multikristallinem Solarsilicium* befasst, konzentriert sich die weitere Beschreibung auf die Grundlagen bezüglich Eigenschaften, Aufbau und Funktionsweise der aus diesem Material konstruierten Zellen.

### 5.3.1 Materialien für Solarzellen

Etwa 90 % aller heutzutage hergestellten Solarzellen nutzen kristallines Silicium als Grundmaterial [229]. Dies unterteilt sich in *monokristallines Silicium* (mono-Si) aus einem einzelnen Einkristall und *multikristallines Silicium*<sup>6</sup> (mc- oder multi-Si) mit einkristallinen Bezirken unterschiedlicher Ausrichtung, welche durch sogenannte *Korngrenzen* voneinander abgegrenzt sind. Die verschiedenen Ausrichtungen der einzelnen Bezirke lässt sich optisch gut erkennen. Das Material lässt sich somit leicht von mono-Si unterscheiden. Abbildung 5.1 zeigt das typische Aussehen von mc-Si. Von den Solarzellen aus kristallinem Silicium werden jene aus amorphem Silicium (a-Si) unterschieden. Letztere werden als Dünnschicht-Solarzellen realisiert. Weitere Konzepte nutzen andere Mate-

<sup>6</sup> Multikristallines Silicium (mc-Si) wird oft auch synonym als *polykristallines Silicium* bezeichnet (poly-Si).



Abbildung 5.1: Multikristallines Silizium, angeätzt.

rialien, z. B. Verbindungshalbleiter aus zwei oder mehr einzelnen Halbleitern, organische Verbindungen [230] [231] oder Farbstoffe in sogenannten Grätzel-Zellen [232] [233].

Silicium als Grundmaterial für Solarzellen zu verwenden hat einige Vorteile [234]:

- Silicium ist das zweithäufigste Element der Erdkruste und somit in großen Mengen verfügbar.
- Silicium ist nicht toxisch.
- Silicium besitzt einen günstigen Bandabstand  $\epsilon_B = 1,12 \text{ eV}$  zur Nutzung des terrestrischen Sonnenspektrums. Der Abstand ist klein genug, um die meisten Wellenlängen (Photonen der Energie  $E_\gamma \geq \epsilon_B$ ) nutzen zu können, aber groß genug, um nicht zu viel Überschussenergie  $E_\gamma - \epsilon_B$  als Wärmeenergie zu verschenken (siehe auch [227]).

Auf das Konzept der Bänder und auf die Nachteile, die aus der Eigenschaft des Siliciums als *indirekten Halbleiter* folgt, wird noch im Zuge des Bändermodells eingegangen.

### 5.3.2 Anwendungen

Letztlich entscheiden Faktoren wie Wirtschaftlichkeit, Effizienz, Abmessungen, Modullebensdauer oder mechanische Belastbarkeit welcher Typ am besten für einen bestimmten Anwendungszweck geeignet ist. So werden beispielsweise Dünnschichtzellen aus amorphem Silizium (a-Si) oft für den Einsatz in kleinen Geräten (z. B. Taschenrechner) eingesetzt, mono- und multikristalline Solarzellen weiterhin zur Stromerzeugung auf Hausdächern oder in größerem Rahmen in Solarparks. Zur Stromversorgung von Satelliten werden dagegen häufig Tandem-Zellen<sup>7</sup> aus Verbindungshalbleitern (z. B. III-V-Verbindungshalbleiter<sup>8</sup> GaAs in Kombination mit Elementhalbleiter Ge) verwendet, die den Bedingungen im Weltraum lange standhalten, d. h. unter anderem harter Strahlung, und möglichst viel Leistung pro eingesetzter Masse liefern [235].

### 5.3.3 Funktionsprinzip einer Solarzelle aus Silicium

Nachfolgend werden zunächst kurz die Eigenschaften von *Halbleitern* beschrieben, bevor knapp auf die Auswirkungen von *Gitterschwingungen* und *Dotierung* sowie auf das Konzept des *pn-Übergangs* eingegangen wird.

#### Halbleiter

Die Gruppe der *Halbleiter* lässt sich zwischen den *Nichtleitern* oder *Isolatoren* und den *Leitern* einordnen. Am besten lassen sich diese drei Gruppen mit Hilfe des *Bändermodells* beschreiben. Statt Energieniveaus einzelner Atome zu betrachten, können die Bänder als Superposition vieler Einzelniveaus im periodisch aufgebauten Gitter aufgefasst werden. Dadurch entsteht ein Kontinuum anstelle diskreter Niveaus<sup>9</sup>. Es wird dabei zwischen *Valenz-* und *Leitungsband* unterschieden. Im Valenzband sind die Elektronen relativ fest gebunden, im Leitungsband sind sie dagegen praktisch frei im Gitter beweglich und können

<sup>7</sup> Diese werden aus mehreren übereinander angeordneten Schichten aus verschiedenen Materialien gefertigt, um das verfügbare Lichtspektrum besser auszunutzen.

<sup>8</sup> Ein *Verbindungshalbleiter* ist ein Halbleiter aus zwei oder mehr Elementen. Das Gegenteil heißt *Elementhalbleiter*.

<sup>9</sup> Genaugenommen gilt das nur für unendliche Gitter, d. h. ohne Randbedingungen. Allerdings können die erlaubten Zustände selbst von kleinen Kristallstrukturen mit z. B. 1 mm Kantenlänge quasi als Kontinuum betrachtet werden. [236]

daher keinem einzelnen Atom mehr zugeordnet werden.

Werden Elektronen im Halbleiter ins Leitungsband angeregt entstehen im Valenzband Vakanzen – die *Löcher*. Elektrische Leitung kann dann zum einen durch die Elektronen im Leitungsband erfolgen oder in umgekehrte Richtung durch das Fortpflanzen der Löcher, was als *Lochleitung* bekannt ist.

Für Halb- und Nichtleiter sind Valenz- und Leitungsband durch eine Zone verbotener Niveaus, der *Bandlücke* mit Breite  $\epsilon_B$ , getrennt. Bei einer Temperatur am absoluten Nullpunkt  $T = 0$  K ist das Valenzband das höchste vollbesetzte Energieband, während das Leitungsband komplett unbesetzt ist. Das höchstmögliche Energieniveau  $\epsilon_F$ , bei dem dies gilt, heißt *Fermi-niveau*. Es lässt sich für intrinsische Halbleiter, d. h. reine Halbleiter ohne Störstellen wie Fremdatome, aus der Bedingung der Ladungsneutralität und den Ladungsträgerdichten berechnen [236] [234]:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} (\epsilon_C + \epsilon_V) + \frac{3}{4} k_B T \cdot \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\epsilon_C$  die untere Bandkante des Leitungsbandes,  $\epsilon_V$  die obere Bandkante des Valenzbandes,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $m_e^*$  und  $m_h^*$  sind effektive Massen von Elektron bzw. Loch im Kristallgitter. Bei Halbleitern liegt  $\epsilon_F$  also etwa in der Mitte der verbotenen Zone, steigt aber mit zunehmender Temperatur falls  $m_h^* > m_e^*$ .

Die Bandlücke von Halbleitern liegt in der Größenordnung von einem Elektronenvolt. Isolatoren haben im Gegensatz zu den Halbleitern eine wesentlich größere Bandlücke – etwa eine Größenordnung höher [227]. Dies reicht nicht mehr aus, um genügend Elektronen-Loch-Paare durch thermische Anregung zu erzeugen. Bei Leitern (Metallen) ist das Leitungsband stets zum Teil besetzt. Das bedeutet, dass sich die Elektronen quasi frei durch das Gitter bewegen können, was u. a. ihre elektrische Leitfähigkeit, die große Duktilität, die hohe Wärmeleitfähigkeit und den metallischen Glanz erklärt.

## Phononen

In Metallen kann ein Elektron im angeregten Zustand seine Energie in vielen kleinen Schritten durch Anregung von *Gitterschwingungen* (*Phononen*) schnell, d. h. in etwa  $10^{-12}$  s, abgeben und in seinen Ursprungszustand zurückkehren. Da die Phononen nur zwischen knapp über 0 und 0,05 eV aufnehmen, kann dadurch im Halbleiter die Bandlücke nicht überwunden werden. Deshalb ist die Lebensdauer des Elektrons im Leitungsband hier mit bis zu  $10^{-3}$  s deutlich größer. Daher kann im Halbleiter der Prozess zur Umwandlung in elektrische Energie überhaupt erst in hinreichendem Maße gelingen. [234]

Wie bereits erwähnt, gehört Silicium zu den *indirekten Halbleitern*. Im Gegensatz zu den *direkten Halbleitern* kann hier der Übergang zwischen den Bändern nicht direkt durch Absorption eines Photons der Energie  $E = h\nu$  erfolgen, weil die Extrema der Parabeln der kinetischen Energien der Elektronen und der Löcher

$$E_e(\vec{k}) = \epsilon_B + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left( \vec{k} - \vec{k}_{0,e} \right)^2 \quad (5.3)$$

$$E_h(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left( \vec{k} - \vec{k}_{0,h} \right)^2 \quad (5.4)$$

bezüglich des Wellenvektors  $\vec{k}$  gegeneinander verschoben sind. Die Variablen  $\vec{k}_{0,e}$  und  $\vec{k}_{0,h}$  stehen für die Wellenvektoren an den Scheitelpunkten der Parabeln. Beim alleinigen Übergang durch  $E = h\nu$  wäre im indirekten Halbleiter wegen  $\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$  die Impulserhaltung verletzt. Eine zusätzliche Anregung eines Phonons ermöglicht letztlich den Übergang. [236]

Der indirekte Bandübergang beim Silicium sorgt, wie bereits angedeutet, für einen wesentlichen Nachteil. Die vergleichsweise geringe Absorptionsfähigkeit von Silicium setzt eine viel größere Dicke voraus als bei direkten Halbleitern wie GaAs. Dadurch müssen Elektronen und Löcher wiederum längere Wege zu den Kontakten zurücklegen und können so leichter durch Störstellen aufgehalten werden. Das heißt, dass mehr Material von gleichzeitig hoher Reinheit benötigt wird (zu Reinigungsverfahren siehe Abschnitt 5.3.7). [234]

## Dotierung

Absichtlich in das Silicium eingebrachte Fremdatome aus der III. und V. Hauptgruppe sind die *Dotierstoffe*, welche die Leitfähigkeit des Halbleiters erhöhen. Sie sorgen bereits bei Zimmertemperatur für genügend Löcher bzw. freie Elektronen im Valenz bzw. Leitungsband, um elektrische Leitung zu ermöglichen.

Werden Elemente der III. Hauptgruppe eingesetzt – häufig wird dazu Bor verwendet – wird von p-Dotierung gesprochen. In diesem Fall können die drei Außenelektronen des auch *Akzeptor* genannten Atoms nur drei kovalente Bindungen eingehen, sodass eine „Fehlstelle“, auch Loch oder Defektelektron genannt entsteht. Bei Elementen der V. Hauptgruppe wie Phosphor beteiligt sich das überschüssige Elektron nicht an einer Bindung im Gitter und kann so leicht in das Leitungsband angehoben werden. Diese Fremdatome heißen auch *Donatoren*. Sowohl Elektronen im Leitungsband als auch Defektelektronen können sich im Gitter quasi frei bewegen, wobei der positive bzw. negative Atomrumpf ortsfest bleibt.

## Aufbau der Solarzelle

Prinzipiell basiert eine Solarzelle aus kristallinem Silicium ebenso wie eine Photodiode auf einem *pn-Übergang*, d. h. einer Grenzfläche zwischen p-dotierten und einem n-dotierten Bereich. Entlang dieser Grenzfläche wandern Elektronen vom n-dotierten in den p-dotierten Bereich ein, wodurch sich eine negative und eine positive Raumladung und ein elektrisches Feld ausbilden. Durch Einstrahlung von Licht werden durch den *inneren Photoeffekt* Elektronen-Lochpaare erzeugt. Die Paare werden durch das elektrische Feld getrennt.

Der eigentliche Antrieb des entgegen der Sperrrichtung laufenden Photostroms erfolgt genau genommen durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials, welcher sich durch Belichtung der pn-Struktur ausbildet [234]. Die Elektronen und Löcher können über Elektronen- bzw. Lochleitung zu den Kontaktflächen driften und somit als Photostrom genutzt werden.



Die eigentliche Solarzelle besteht aus einem schwach dotiertem Grundmaterial. Je nachdem welche Dotierung hierfür verwendet wird, wird es *n-* oder *p-Typ* genannt. Beispielsweise werden für den p-Typ Phosphoratome in die oberste Schicht (bis ca.  $10^{20}$  Atome/cm<sup>3</sup>, ca. 1,5 µm Breite) eingebracht, sodass dieser schmale Bereich stark n-dotiert ist. Daran schließt sich die ca. 1 µm breite Grenzschicht an. Die meisten Elektronen-Loch-Paare werden im breiten, schwach p-dotierten Bereich induziert, sodass die Minoritätsladungsträger (hier Elektronen) erst einmal zur Grenzschicht gelangen müssen, ohne zuvor zu rekombinieren. Die Diffusionslänge – normalerweise keine gerade Strecke – beträgt bei Dotierung mit  $10^{15}$  bis  $10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> in mono-Si etwa 50 bis 2000 µm. Die Oberseite der Solarzelle ist mit einer Antireflexschicht versehen. Schließlich folgt rückseitig ein schmaler, stark p-dotierter Bereich. Auf den Oberflächen sind Metallkontakte aufgebracht, um den Photostrom abzugreifen. Die lichtzugewandten Kontakte sind zwecks Minimierung des Abschattungsverlusts auf möglichst schmale Streifen reduziert. [226] [227] [234]

### 5.3.4 Wirkungsgrad

Der *Wirkungsgrad* oder die *Effizienz* von Solarzellen<sup>10</sup> ist zweifelsohne eine wichtige Größe in der Photovoltaik. Vereinfacht betrachtet gibt er einfach das Verhältnis zwischen erzeugter elektrischer Leistung und auf der Fläche auftretender Strahlungsleistung an. Daraus folgt dann beispielsweise der benötigte Platzbedarf einer mit Solarzellen bedeckten Dachfläche bei einer gewünschten Leistung.

Darüber hinaus kann der Wirkungsgrad jedoch auch als ein Indikator für den technologischen Fortschritt in der Solarenergieforschung betrachtet werden. Nicht umsonst erscheinen regelmäßig aktualisierte Charts der aktuellen Rekordhalter bezüglich der Wirkungsgrade verschiedener Typen von Solarzellen wie online vom US-amerikanischen *National Renewable Energy Laboratory* (NREL)[237] oder halbjährlich als *Solar cell efficiency tables* in der Zeitschrift *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [238].

---

<sup>10</sup> Es sei angemerkt, dass auch zwischen der Effizienz von einzelnen Solarzellen und von Modulen unterschieden wird.

# Best Research-Cell Efficiencies

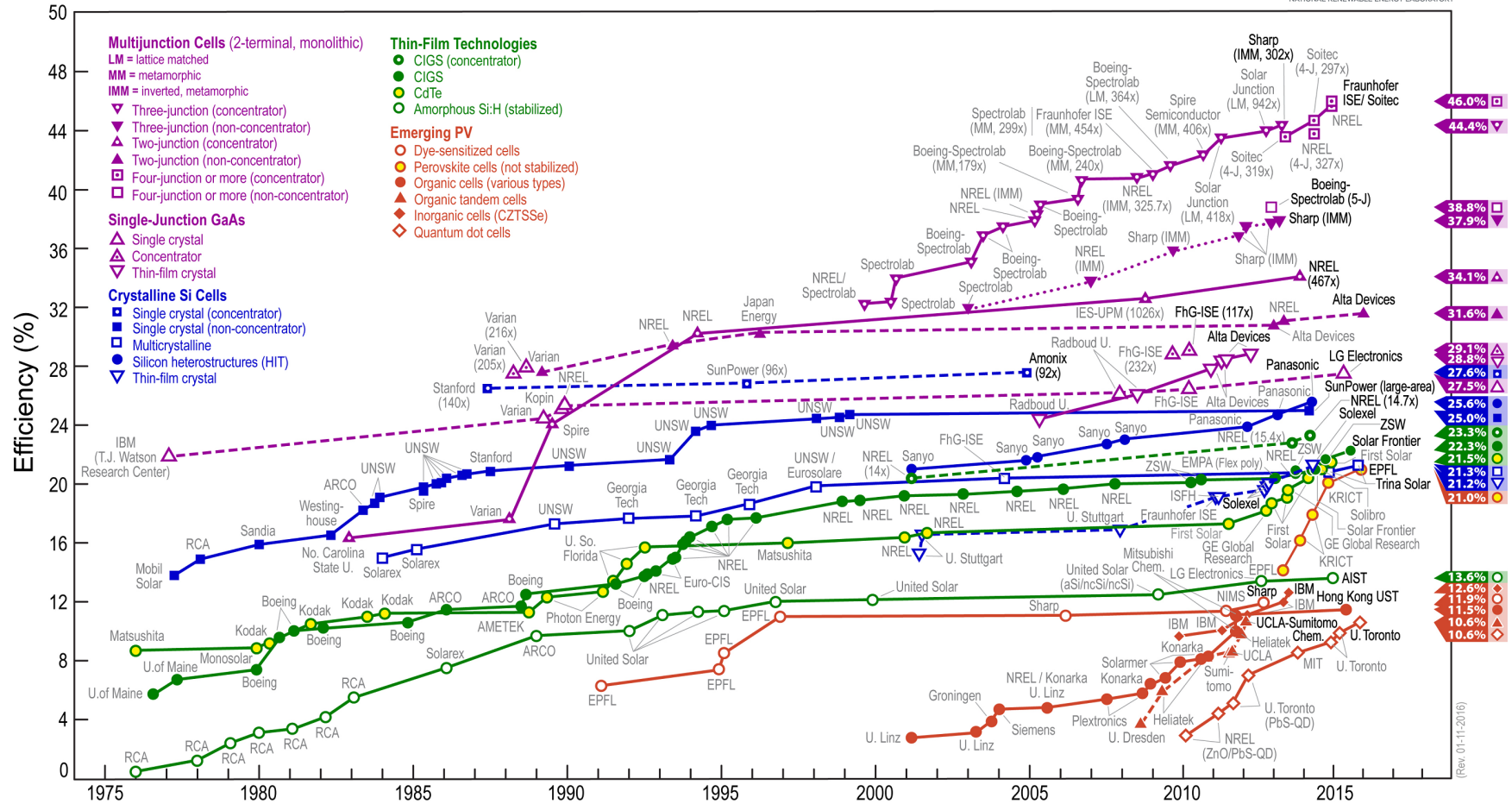


Abbildung 5.2: Entwicklung der weltweit höchsten erreichten Wirkungsgrade verschiedener Typen von Solarzellen. Der Plot wird vom *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) aus Golden (CO), USA unter [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) mit dem freundlichen Hinweis veröffentlicht, ihn für Publikationen und Präsentationen verwenden zu dürfen (siehe [237]).

Einen theoretischen Ansatz für den maximal erreichbaren Wirkungsgrad als Funktion des Bandabstandes liefern SHOCKLEY und QUEISSER in [239] mit dem später nach ihnen benannten *Shockley-Queisser-Limit*. Das Limit liegt bei 48%, berücksichtigt allerdings noch keine Verluste durch strahlungslose Prozesse. Werden letztere miteinbezogen, reduziert sich die obere Grenze für den Wirkungsgrad deutlich.

Ein neues Modell für kristalline Solarzellen wurde von RICHTER, HERMLE und GLUNZ in [240] veröffentlicht. Es beschreibt den vom Grad der Dotierung und der Waferdicke abhängigen Wirkungsgrad. Für eine Solarzelle aus undotiertem Material der Dicke 110  $\mu\text{m}$  wird ein maximaler Wirkungsgrad 29,43% angegeben. Es gibt technische Tricks, den Wirkungsgrad über diese Grenzen hinaus zu vergrößern – z. B. mit Konzentratorzellen, in denen das Licht mit Linsen auf eine kleine Fläche gebündelt wird, oder den bereits erwähnten mehrschichtigen Tandemzellen.

Während die Elemente der III. und V. Hauptgruppe als Dotierstoffe im Silicium sogenannte *flache Störstellen* ausbilden, die bei Raumtemperatur fast vollständig ionisiert sind und somit die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration bestimmen, wirken viele Übergangsmetalle als *tiefe Störstellen* und somit als Rekombinationszentrum für die Ladungsträger. [241] Je mehr Rekombinationszentren vorliegen desto geringer ist die *Ladungsträgerlebensdauer*  $\tau$  der *Minoritätsladungsträger*, d. h. der Elektronen im p-dotierten Silicium oder der Löcher im n-dotierten Silicium, und damit auch die *Diffusionslänge*  $L$ . Die Diffusionslänge bestimmt, wie weit die Ladungsträger im Mittel kommen, bevor sie durch Rekombination neutralisiert werden und wirkt sich letztlich auf den Wirkungsgrad aus. Es gilt [234]:

$$L = \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (5.5)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient von Elektronen bzw. Löchern im Silizium ist. Für Elektronen werden in sehr reinem Silicium Diffusionslängen von einigen Millimetern erreicht [234]. Es ist daher angeraten, sehr sauberes Material zu verwenden. Zu den Reinigungsverfahren siehe Abschnitt 5.3.7.

### 5.3.5 Wirtschaftliche Aspekte

Das Streben nach immer höheren Wirkungsgraden kann nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Reduktion der Herstellungskosten, Anschaffungskosten und schließlich der Stromerzeugungskosten in Dollar pro Watt von Solaranlagen eine mindestens ebenso bedeutende Rolle einnimmt. Denn erstens sollten die erneuerbaren Energien neben einer guten Umweltbilanz möglichst wirtschaftlich sein, um als echte Alternative für die konventionellen Energieträgern wahrgenommen zu werden. Zweitens gilt es, dem massiven Preisdruck im Bereich der Photovoltaik, verursacht insbesondere durch die Preispolitik einiger asiatischer Staaten, entgegenzutreten.

#### Erntezeit und Lebensdauer

Die *Erntezeit* gibt an, wie lange es dauert, bis die bislang für die Anlage eingesetzte Gesamtenergie (Herstellung und Wartung) gleich der insgesamt von der Anlage erzeugten Energie für den Verbraucher ist. Im 2013 erschienenen Review-Artikel [242] von PENG *et al.* sind für die Erntezeit von mc-Si-Modulen Werte von 1,7 bis 3,3 Jahren tabelliert. WAGEMANN nennt 2010 in [226] einen Zeitraum von drei Jahren.

Die Unterschiede fußen hauptsächlich auf den Faktoren Effizienz, Anlagentyp und jährliche Einstrahlung pro Fläche – in Deutschland liegt die Erntezeit dementsprechend höher [243]. Mit zukünftigen Energieeinsparungen durch technologischen Fortschritt bei der Modulherstellung würde sich natürlich auch die Erntezeit weiter verringern.

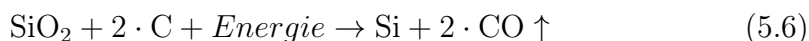
Schließlich ist auch die *Modulebensdauer* eine Größe von besonderem wirtschaftlichen Interesse. Photovoltaik-Module degradieren hauptsächlich durch die Umwelteinflüsse wie Hitze, Feuchtigkeit und UV-Bestrahlung. Die übliche Lebensdauer liegt bei über 20 Jahren. Daher sind Tests zur genauen Ermittlung der Lebensdauer nicht einfach experimentell zu bestimmen. Es wird deshalb auch auf verschiedene Modelle zurückgegriffen. [244] [245] Auch mechanische Belastungen, z. B. durch Wind oder zeitlich schwankende Temperaturen, verkürzen die Lebensdauer von Modulen.

### 5.3.6 Dotierstoffe und Verunreinigungen in Solar-Silicium

Das Reinstsilicium, das durch energie- und kostenaufwändige Reinigungsprozesse (s.u.) gewonnen wurde, enthält nur noch sehr geringe Beimengungen anderer Stoffe. Diese lassen sich prinzipiell in zwei Klassen einteilen – die kontrolliert zugeführten Dotierstoffe und die unerwünschten Elemente, die den Wirkungsgrad oder andere Parameter wie die mechanische Belastbarkeit der späteren Solarzelle negativ beeinträchtigen können. Insbesondere die 3-d-Übergangsmetalle bilden „tiefe Störstellen“ aus, die als Rekombinationszentren für die (Minoritäts-)Ladungsträger wirken [241]. Ihre Anwesenheit verringert somit die Diffusionslänge, die Ladungsträgerlebensdauer und schließlich die Effizienz der Solarzelle. Die 3-d-Metalle werden eingehend in der Arbeit von KARCHES behandelt [56].

### 5.3.7 Herstellung und Reinigungsverfahren

Zur Aufreinigung und Kristallisation von Silicium stehen heute verschiedene Techniken bereit. Die Beschreibungen der in diesem Abschnitt aufgeführten Verfahren bis auf die gerichtete Erstarrung sind an [226] angelehnt. Dabei wird zwischen der Herstellung von multikristallinem und monokristallinem Silicium unterschieden. Ausgangsmaterial ist in jedem Fall das sogenannte *metallurgical grade silicon* (MG-Si), das durch Reduktion von SiO<sub>2</sub> (Quarzit) mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen über die Reaktion



hergestellt wird. Dabei werden 14 kWh pro Kilogramm Silicium benötigt. Es besitzt eine Reinheit<sup>11</sup> von 98%. Danach folgt das Auflösen in Salzsäure (HCl) und fraktionierte Destillation bei bis zu 40°C.

Alternativ kann das MG-Si auch in Aluminium gelöst und anschließend wieder abgeschieden werden. Das Silicium kristallisiert dabei zuerst aus und die Verunreinigungen können mit der Al-Schmelze abgegossen werden. Mit diesem

<sup>11</sup> Die Reinheitsangaben beziehen sich auf die Anzahl der Siliciumatome zur Anzahl der Fremdatome.

oder anderen Verfahren, die z. B. auf wiederholtem Aufschmelzen und Auskristallisieren basieren, erhält man sogenanntes *upgraded metallurgical grade silicon* (UMG-Si) mit einer Reinheit bis 99,9999%. Diese Reinheit wird nach der Anzahl vereinfacht auch als Qualität 6N (Sechs-Neuner-Silicium) bezeichnet.

Für die Herstellung von *Feedstock-Silicium*, das ist weitergehendes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wafern für Solarzellen oder elektronischen Bauteilen, wurde bislang in der Regel das *Siemens-Verfahren* genutzt. Dieses nutzt die stetige Abscheidung von Silicium aus der Gasphase an zunächst dünnen Siliciumstäben bei hohen Temperaturen. Das Gas besteht aus Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ).

Eine energiesparende Alternative bietet das neuere *Wirbelbettverfahren* (auch Wirbelschicht- oder FBR-Verfahren). Hierbei scheidet sich das Silicium an im Gasstrom herumwirbelnden Si-Keimen ab. Es bilden sich kleine Kügelchen mit Durchmessern im mm-Bereich oder darunter mit Reinheiten bis zu 7N (tw. Richtung 8N), sogenanntem *solar grade silicon* (SoG-Si). Weitere Vorteile sind die vergrößerte Oberfläche und die Möglichkeit der kontinuierlichen Entnahme, auch während sich der Wirbelbettreaktor in Betrieb befindet.

Die Verfahren zur Herstellung von mono-Si seien der Vollständigkeit halber erwähnt. Es handelt sich um Ziehen eines Einkristalls aus der Schmelze, welche sich in einem Tiegel befindet (*Tiegelziehen* oder *Czochralski-Verfahren*) und um tiegelfreies zonenweises Aufschmelzen (*Zonenziehen* oder *Floatzone-Verfahren*).

### **Gerichtete Erstarrung**

Die gerichtete Erstarrung ist ein üblicher letzter Schritt zur Herstellung eines Blocks multikristallinen Siliciums – dem sogenannten *Ingot*. Bei der Erstarrung ist ein säulenartiges Wachstum der Kristallbezirke von Vorteil, damit Korngrenzen die Ladungsträger in der späteren Solarzelle möglichst nicht behindern. Zur Ingotherstellung eignen sich Tiegel verschiedener Materialien, in denen das Feedstock-Material geschmolzen wird und anschließend auskristal-

lisiert. Vor allem zur hochpräzisen Temperatureinstellung wird dies in einen speziellen *VGF-Ofen* (Abk. für *vertical gradient freeze*) durchgeführt.

Die Kristallisation startet am Boden des Tiegels und setzt sich anschließend frontartig nach oben fort, bis die Erstarrung abgeschlossen ist. Dabei sammeln sich Fremdatome in der Schmelze an. Ein Maß für den Grad der Anreicherung ist der Segregationskoeffizient  $k = c_S/c_L$  mit den Konzentrationen für die feste Phase  $c_S$  und die Schmelze  $c_L$ . Der Anteil des bereits erstarrten Volumens am Gesamtvolumen  $f_S$  ist gleichbedeutend mit der relativen Höhe am Ingot. Nach SCHEIL ergibt sich der Konzentrationsverlauf über die Höhe [246]:

$$c_S = kc_0 \cdot (1 - f_S)^{k-1}. \quad (5.7)$$

Dabei ist  $c_0$  die Startkonzentration. Der Segregationskoeffizient ist abhängig vom Element (z. B. Bor, Cobalt) und vom Material, in dem sich das Element löst (hier Silicium).

## 5.4 Das Projekt

Am *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme* (ISE) in Freiburg i. Br. wird unter anderem daran geforscht, neue energie- und kosteneffiziente Methoden für die Herstellung von multikristallinem Solarsilicium (mc-Si) zu entwickeln. Dieses Unterfangen beschränkt sich nicht allein auf den eigentlichen Kristallisationsprozess. Von der Auswahl des Rohsilicium über die Verwendung optimaler Tiegelmaterialeien bis zum fertigen Siliciumblock, dem sogenannten *Ingot*, werden sämtliche Schritte hinsichtlich des Potentials untersucht, das genannte Ziel zu erreichen. Dabei sollten die Wirkungsgrade einer späteren Solarzelle, die mit den neuen Methoden hergestellt wurde, im Vergleich mit einer konventionell hergestellten mc-Si-Zelle nicht geringer ausfallen.

Hier setzte auch das gemeinsame von der DFG finanzierte Projekt (Nummer HA 5471/4-1) des Instituts für Kernchemie und des ISE an. Die Kristallisationsversuche und Simulationsrechnungen des ISE wurden durch präzise Messungen der Fremdatome ergänzt. Hierzu wurden verschiedene Verfahren auf

Grundlage der Neutronenaktivierung eingesetzt. Die Abgrenzung dieser Arbeit zu der parallel entstandenen Arbeit von KARCHES [56] wurde in erster Linie anhand der Messmethode getroffen. [56] verwendete INAA als Verfahren und eine neue Methode zur Phosphorbestimmung über eine Szintillationsmessung der Betastrahlung mit Antikoinzidenzschaltung, die im Rahmen der Betreuung der Masterarbeit von WELTER [247] erstmals getestet wurde. Mit der INAA ließen sich besonders die 3-d-Übergangsmetalle erfassen. Die Bestrahlungen wurden am TRIGA Mainz, am FRM II in Garching bei München und am BR2 in Mol (Belgien) durchgeführt. Für Details siehe [56].

Die in dieser Arbeit verwendete PGAA eignet sich in erster Linie zur Bestimmung des Dotierstoffes Bor. Die genaue Kenntnis seiner Verteilung ist wichtig, da Bor elektrische Eigenschaften des Materials wie die Leitfähigkeit bestimmt. Darüber hinaus bietet die Methode die Möglichkeit, Wasserstoff nachzuweisen. Dies ist zur Untersuchung von Feedstockmaterialien interessant, worauf später noch einmal genauer eingegangen werden wird. Die Fragestellungen lauteten im einzelnen:

- Inwiefern eignen sich PGAA-Messungen generell für den Bor- und Wasserstoffnachweis für die verwendeten Ingot- und Tiegelmaterialien?
- Wie hoch sind die Borwerte in verschiedenen Tiegelmaterialien, Beschichtungen und im Feedstock?
- Wie verläuft die Borverteilung in den Ingots?
- Gibt es Eindiffusion von unerwünschtem Bor in den Ingot durch das Tiegelmaterial?
- Wie hoch ist die Wasserstoffkonzentration in den Feedstockmaterialien?
- Wasserstoff und Chlor könnten in einigen Materialien herstellungsbedingt korrelieren. Ist dies der Fall?
- Lassen sich auch niedrige Borkonzentrationen im n-Typ-Silicium nachweisen?



## 5.5 Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse zur Messung von mc-Si

Das Grundprinzip der PGAA wurde bereits in Abschnitt 2.1.4 angesprochen. Nachfolgend werden noch der Aufbau der PGAA am FRM II in Garching beschrieben und auf die Probenvorbereitung eingegangen.

### 5.5.1 Die PGAA-Anlage am FRM II

Prinzipiell besteht die PGAA-Anlage am FRM II aus einem Neutronenleiter, der die Neutronen von der Quelle in der Reaktorhalle bis zum Instrument führt, einer Bestrahlungs- und Messkammer und Gammadetektoren samt angeschlossener Elektronik zur Spektrenaufnahme. Eine an [7] angelehnte schematische Zeichnung ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Anlage ist zwecks Abschirmung in einem „Betonbunker“ in der Neutronenleiterhalle untergebracht.

Der Strahl aus kalten Neutronen der mittleren Energie  $1,83 \text{ meV}$  ( $6,7 \text{ \AA}$ ) besitzt beim Eintreffen auf die Probe einen thermischen Äquivalentfluss von maximal  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Der Strahl kann je nach Probenabmessung und benötigten

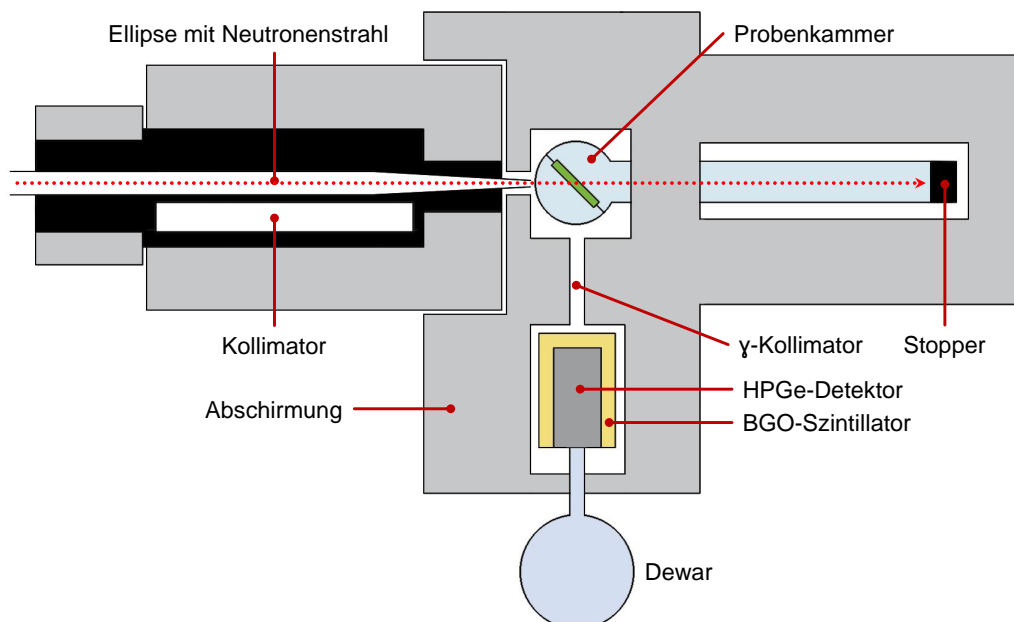


Abbildung 5.3: Die PGAA-Anlage am FRM II. Der BGO-Szintillator in Koinzidenzschaltung dient zur Reduktion des Compton-Untergrundes. Die Zeichnung ist an jene aus [7] angelehnt.

Bedingungen in zwei Modi fokussiert werden (Kollimator oder Ellipse). Bei Bedarf können zusätzliche Abschwächer zugeschaltet werden.

Es steht ein automatisches Probenwechselsystem zur Verfügung, das mit einer Probenleiter für bis zu sechs Proben bestückt werden kann. Die Messungen können unter Normaldruck oder Vakuumbedingungen durchgeführt werden (Restdruck  $< 0,3$  mbar). Im Vakuum wird einerseits die Streuung des kalten Neutronenstrahls an Luftbestandteilen minimiert. Andererseits wird hiermit auch die Aktivierung von Luftbestandteilen stark reduziert. Dies ist insbesondere für die Analyse niedriger Wasserstoffgehalte von Bedeutung, da die Luftfeuchtigkeit das Messergebnis ansonsten beeinträchtigen kann.

Ausführliche Informationen zu der Anlage können den Publikationen [5], [248], [249] und der Webseite des Heinz Maier-Leibnitz Zentrums [7] entnommen werden.

### 5.5.2 Vorbereitung der Proben für die Messung

Die im Silicium und zumeist auch im Tiegelmateriale erwarteten niedrigen Elementkonzentrationen erforderten eine besondere Sorgfalt hinsichtlich störender Einträge vor der Messung. Der größte Teil der zu untersuchenden Proben wurde bereits am ISE in Freiburg so präpariert, dass nur wenige zusätzliche Schritte bis zur Messung durchgeführt werden mussten. Für die Siliciumblöcke wurden am ISE mehrere Probensätze parallel mit der Bandsäge herausgearbeitet, um Material für die jeweiligen Messmethoden zu gewinnen. Ein Satz war jeweils für die Boranalytik mittels PGAA gedacht, die anderen beiden für Multielementanalysen der 3d-Übergangsmetalle via INAA und ICP-MS<sup>12</sup>, siehe 5.4.

Anschließend wurden die Proben mit Hilfe flusssäurehaltiger Lösung geätzt, um mögliche Einträge der Bandsäge in den oberflächennahen Bereichen zu entfernen. Die Ätztiefe lag in der Größenordnung von  $1\ \mu\text{m}$ . Für die am ISE

---

<sup>12</sup> Prinzipiell würde auch ein Satz für die PGAA und INAA ausreichen, da das hochreine Material nach der Bestrahlung schnell abklingt. Zwei getrennte Probensätze vereinfachten jedoch die Logistik bezüglich Messzeitplanung, Transport und Strahlenschutz erheblich.

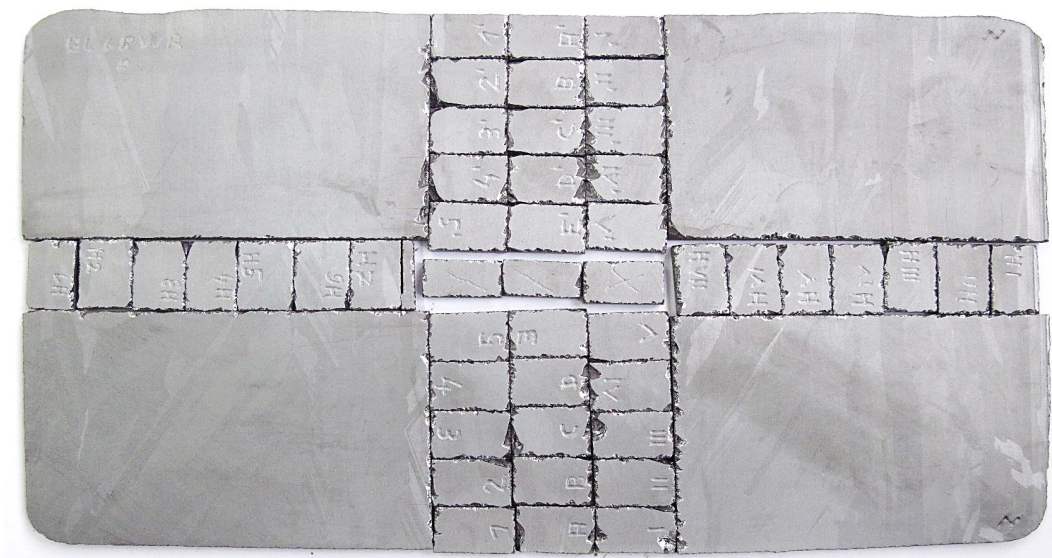
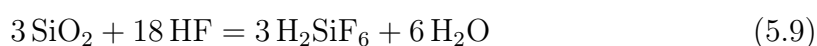


Abbildung 5.4: Am ISE mit der Bandsäge herauspräparierte Proben, hier aus Block 68 Westrand. Foto: © ISE Freiburg.

und im Institut für Kernchemie nasschemisch geätzten Proben wurde ein Ansatz aus Flußsäure (50% ig), Salpetersäure (70% ig) und Essigsäure (100% ig) (oder destilliertes Wasser) im Mischungsverhältnis 1:6:2 benutzt. Diese als CP33 bezeichnete Lösung wurde bereits in den vorherigen Arbeiten [250] und [251] von J. HAMPEL eingesetzt und wie folgt beschrieben. Die chemischen Reaktionen des Ätzvorgangs können dargestellt werden als:



Hierbei fungiert die Salpetersäure als Oxidationsmittel und die Flußsäure als Komplexbildner. Die Essigsäure sorgt als Inhibitor für eine gleichmäßigen, kontrollierbaren Abtrag. Es sei darauf hingewiesen, dass es bei der INAA mitunter deutlich größere Ätztiefen benötigt werden, da das Diffusionsvermögen einiger dort betrachteten 3d-Metalle erheblich größer ist. Zudem befinden sich in der Bandsäge zur Probenpräparation ebenso einige dieser Elemente. Es könnte sogar zu einem zusätzlichen Eintrag durch Diffusion während der Bestrahlung kommen, u. a. weil sich die Proben im Reaktor erwärmen. All dies wird im Rahmen der INAA-Messungen in der Arbeit von B. KARCHES genauer diskutiert [56]. Bei der PGAA findet aufgrund der fehlenden Aufheizung definitiv

keine Eindiffusion während der Bestrahlung statt. In der Bandsäge sind auch keine vergleichbar großen Mengen von Bor wie z. B. von Eisen vorhanden. Da bei der PGAA während der Bestrahlung gemessen wird, werden eventuelle Oberflächenkonzentrationen allerdings stets mit erfasst. Zusätzliche Ätzschritte zwischen Bestrahlung und Messung, die restliche Kontaminationen beseitigen können, sind daher nur bei der INAA möglich. Es gab allerdings keinerlei Hinweise auf eine durch die Probenpräparation verursachte Beeinträchtigung von Bor-Werten oberhalb der Nachweisgrenze.

Unmittelbar vor der Messung wurden die Proben mit Reinstwasser und reinem Isopropylalkohol gespült und mit einem fusselfreien Tuch abgetrocknet, um nach Verpackung und Transport eventuell anhaftende Partikel zu entfernen. Zur Messung wurden die Proben in Rähmchen aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon®) eingesetzt, die mit einem dünnen Draht aus fluoriertem Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP,  $\varnothing = 0,28$  mm) bespannt sind. Dieses Verfahren hat sich in Garching zur Reduzierung des Untergrundes in der Praxis bewährt [252].

Für die eigenen Messungen wurden die Rahmen mit neuem Draht bestückt, um einen Einfluss von vorherigen Messungen borhaltiger Proben auszuschließen. Granulate, Pulver sowie poröse Proben wurden nicht abgeätzt. Daher wurde seitens des ISE und am Institut für Kernchemie besonders darauf geachtet, Kontaminationen zu vermeiden. Granulate und Pulver wurden in hochreine dünne Teflonfolie eingeschweißt. Der Kontakt mit weiteren Materialien wie z. B. durch den Gebrauch von Metallspateln wurde so weit wie möglich vermieden. Größere Fragmente wie Tiegelscherben wurden falls nötig zwischen sauberem fusselfreiem Gewebe oder Folien zerteilt statt sie zu zersägen.

### 5.5.3 Bestimmung der Konzentrationen

Das *Modell der Auswertung* der PGAA unterscheidet sich von dem der NAA. Grund dafür ist, dass bei der PGAA „online“ während der Probenbestrahlung gemessen wird und nicht erst nach einer gewissen Zerfallszeit wie bei der NAA. Wegen der kurzen Halbwertszeiten der Prompt-Gamma-Nuklide, die sehr klein gegenüber der Messdauer sind, kann von einem Gleichgewichtszustand zwi-

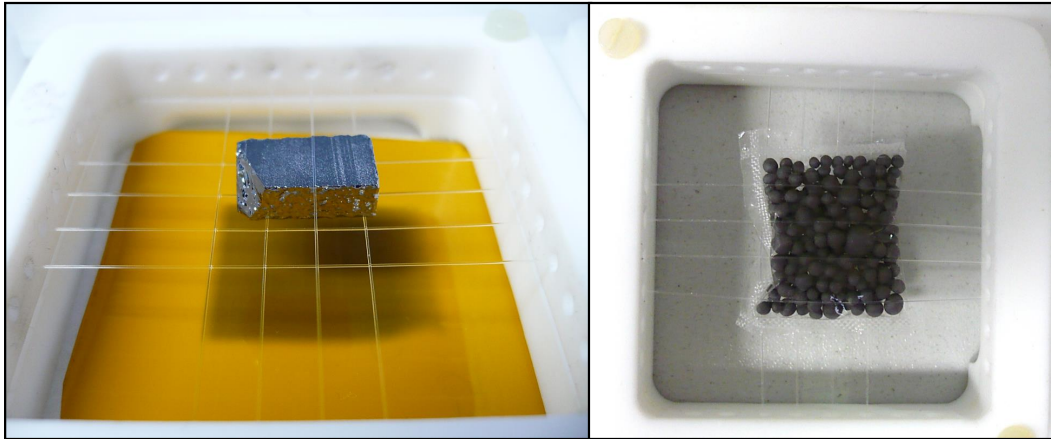


Abbildung 5.5: Bestückung der Segmente der Probenleiter. Links: Stück aus Ingot. Der durch den Neutronenstrahl geschwärzte orangefarbene Film dient als Positionierhilfe. Rechts: Granulat im Teflon-Beutel.

schen Produktion und Zerfall ausgegangen werden. Dadurch verschwindet der Zerfallsterm aus der Aktivierungsgleichung. Falls sämtliche Parameter während der Bestrahlung festgehalten werden, ergibt sich durch Bestrahlung eines Nuklids  $\mathcal{X}$  des Elements X eine konstante Aktivität

$$A_{\mathcal{X}} = N_{\mathcal{X}} h_{\mathcal{X}} \Phi(E_n) \sigma_{\mathcal{X}}(E_n). \quad (5.10)$$

$A_{\mathcal{X}}$  ist die Aktivität des aus einer Neutroneneinfangreaktion von  $\mathcal{X}$  entstandenen Aktivierungsprodukts.  $N_{\mathcal{X}}$  ist die Anzahl der Atomkerne des Elements X. Die relative Häufigkeit des Isotops  $\mathcal{X}$  bezüglich des Elements X wird durch  $h_{\mathcal{X}}$  dargestellt. Es ist anzumerken, dass analog zur NAA sowohl der Neutronenfluss  $\Phi(E_n)$  als auch der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\mathcal{X}}(E_n)$  von der Neutronenenergie  $E_n$  abhängige Funktionen sind. Um die gesamte Aktivität des Elements X zu erhalten, sind also sämtliche Beiträge der multiplikativ verknüpften Funktionen aufzusummieren, da es sich normalerweise nicht um monoenergetische Neutronen handelt. Die im Detektorsystem durch die Aktivität  $A_{\mathcal{X}}$  erzeugte Nettopeakfläche  $n_{\mathcal{X}}$  errechnet sich über die Formel

$$n_{\mathcal{X}} = A_{\mathcal{X}} \cdot \epsilon_{\gamma,x} p_{\gamma,x} t, \quad (5.11)$$

wobei  $\epsilon_{\gamma,x}$  die Effizienz der Detektor-Proben-Geometrie für eine bestimmte Gammalinie  $x$  ist, welche dem Nuklid  $\mathcal{X}$  zugeordnet wird. Sie besitzt die Gam-

maissionswahrscheinlichkeit  $p_{\gamma,x}$ . Mit  $t$  wird in obiger Gleichung die Messdauer während der Bestrahlung bezeichnet.

Für die Konzentrationsbestimmung im Solarsilicium bot sich ein relatives Verfahren auf Grundlage der  $k_0$ -Methode an. Das im Folgenden beschriebene Vorgehen in dieser Arbeit ist an die Ausführungen in [5] angelehnt. Die  $k_0$ -Methode ist, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, geräteunabhängig und kann somit in jeder PGAA-Anlage genutzt werden, ohne dass die  $k_0$ -Werte angepasst werden müssen. Für jede Gammalinie  $x$  eines Nuklids  $\mathcal{X}$  existieren eigene  $k_0$ -Werte, da sie u. a. die Gammaemissionswahrscheinlichkeiten enthalten. Im Verhältnis zu einem Komperator C mit der Gammalinie  $c$  ergibt sich:

$$k_{0,c}(x) = \frac{\sigma_{th,\mathcal{X}} p_{\gamma,x} h_{\mathcal{X}} / M_{\mathcal{X}}}{\sigma_{th,C} p_{\gamma,c} h_C / M_C}. \quad (5.12)$$

Hier ist  $\sigma_{th}$  der thermische Wirkungsquerschnitt und  $M_{\mathcal{X}}$  die molare Masse des Elements X. Eine wichtige Bedingung ist, dass die Anregungsfunktion  $\sigma(E_n)$  der betreffenden Isotope ein  $1/v$ -Verhalten aufweisen muss. Dann gilt obige Gleichung energieunabhängig, das heißt sie gilt sowohl für thermische als auch für andere Energien, wie z. B. für kalte Neutronen mit geringerer Geschwindigkeit  $v$ . Die meisten Elemente genügen dem  $1/v$ -Verlauf. Ausnahmen bilden einige wenige Elemente mit Isotopen von abweichendem Verhalten. Dies gilt in erster Linie für Europium, Samarium, Gadolinium und Cadmium. Ist die  $1/v$ -Bedingung jedoch erfüllt, kann der Gehalt des zu analysierenden Elements ohne weitere Korrektur ermittelt werden. Die Konzentration wird nicht absolut sondern im Verhältnis zu einem hinreichend genau messbaren Hauptbestandteil der Probe bestimmt. Dieser wird als *innerer Standard* I bezeichnet. Mit Hilfe des inneren Standards kann die relative Konzentration des Elements X über die Gleichung

$$c_{X/I} = \frac{n_x / (\epsilon_{\gamma,x} k_{0,c}(x))}{n_i / (\epsilon_{\gamma,i} k_{0,c}(i))} \quad (5.13)$$

berechnet werden. Diese relative Methode bietet den Vorteil, dass der innere Standard während der Bestrahlung und Messung genau denselben Effekten wie das zu analysierende Element unterliegt. Dadurch sind Korrekturen aufgrund von Neutronenstreuung und -absorption obsolet, sofern das Verhältnis zwischen innerem Standard und Element hinreichend konstant ist. Auch größere

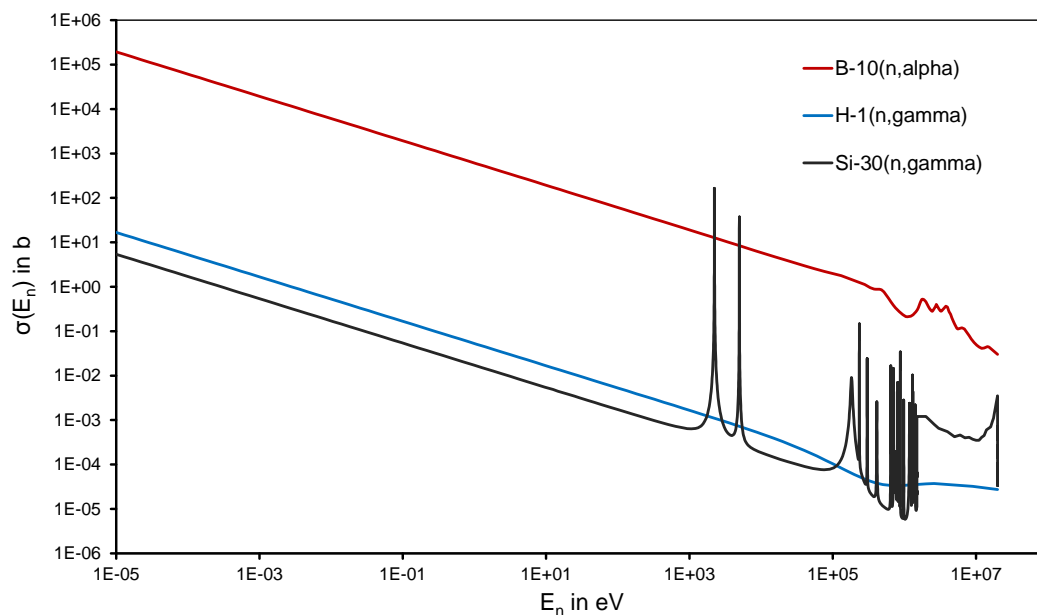


Abbildung 5.6: Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit zur Neutronenenergie für die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionen. Die Daten sind der Datenbank [253] über die Seite <http://www.nndc.bnl.gov/sigma> [254] entnommen.

Proben und solche mit unregelmäßiger Geometrie können so einfacher analysiert werden. Ist die absolute Konzentration von I bekannt, lassen sich auch die absoluten Konzentrationen aller weiteren Elemente bestimmen. [5]

Neben den in dieser Arbeit über eine  $(n, \gamma)$ -Reaktion analysierten Elementen Wasserstoff und Silicium erfüllt auch die Borbestimmung über die Reaktion  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  die  $1/v$ -Bedingung. In Abbildung 5.6 sind die Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit zur Neutronenenergie für diese Reaktionen aufgetragen. Die Gleichung 5.13 kann also angewandt werden. Die Resonanzen, die auch in Abbildung 5.6 zu sehen sind, liegen hingegen fernab des Bereichs des kalten Neutronenspektrums, welches an der PGAA-Anlage am FRM II genutzt wird.

Sämtliche Materialien, die in dieser Arbeit analysiert wurden, sind derart rein, dass für die jeweiligen Hauptbestandteile ein Anteil von 100% angesetzt werden konnte. Die zu ermittelnden Spurenelemente tragen in diesem Fall nicht signifikant zum Gesamtanteil bzw. zur Gesamtmasse bei. Somit ergibt die Rechnung sofort die absolute Konzentration für jedes Spurenelement.

Neben Reinstsilicium wurden auch Siliciumverbindungen (Tiegel- und Beschichtungsmaterial) untersucht. In diesem Fall wurde jede Konzentration  $c_X$  noch mit einem entsprechenden stöchiometrischen Faktor

$$f_{st} = \frac{M(\text{Element})}{M(\text{Verbindung})} \quad (5.14)$$

multipliziert, wobei  $M$  die molaren Massen des Elements bzw. der Verbindung des Hauptbestandteils sind. Zur Berechnung wurden die Atommassen aus [255] verwendet. Deren Unsicherheiten und natürliche Schwankungsbereiche der Isotopenzusammensetzung liegen stets unterhalb des Promillebereichs und konnten daher vernachlässigt werden. Für die Faktoren  $f_{st}$  siehe Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Stöchiometrische Faktoren der analysierten Verbindungen.

Verbindung	Summenformel	stöchiometrischer Faktor
Siliciumdioxid	SiO <sub>2</sub>	0,46743
Siliciumnitrid	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,60061
Silicium (rein)	Si	1,00000

Die Peakflächen in den Gleichungen 5.11 und 5.13 sind als untergrundkorrigierte Nettopeakflächen zu verstehen. Aus der Poissonstatistik ergibt sich für die Unsicherheit  $u(n)$  der untergrundkorrigierten Nettopeakfläche  $n$  bekanntermaßen:

$$u(n) = \sqrt{n_b + n_u} = \sqrt{n + 2n_u}. \quad (5.15)$$

Hierbei ist  $n_b$  die Bruttopeakfläche und  $n_u$  die Fläche des Compton-Untergrunds unter dem Peak. Die Nettopeakflächen und ihre Unsicherheiten wurden entweder mit Hilfe des Programms *Hypermet* ermittelt oder für die Boranalyse über eigene Fitroutinen mit *Gnuplot* bestimmt. Neben der Untergrundkorrektur im Spektrum muss der Nulleffekt berücksichtigt werden. Er tritt bei der PGAA aufgrund von gestreuten Neutronen auf, die mit der Probenumgebung wechselwirken. Die Nulleffektzählrate eines Detektorsystems ist bei einer her-



kömmlichen gammaspektrometrischen Aktivitätsbestimmung von der Proben-  
geometrie weitgehend unabhängig – abgesehen von einer oft zu vernachlässi-  
genden Abschirmung durch die Probe. Bei der PGAA kann sich der Nulleffekt  
dagegen durch unterschiedliche Streuung des einfallenden Neutronenstrahls an  
den Proben verändern. Er ist also mitunter abhängig von Zusammensetzung,  
Dichte, Aggregatzustand, Form und Größe einer Probe. Dies gilt auch für den  
Fluss und das Profil des einfallenden Strahls. Eine praktische Abschätzung ge-  
lingt, indem eine der eigentlichen Probe möglichst ähnliche zweite Probe unter  
den gleichen Bedingungen gemessen wird. Der Gehalt des zu analysierenden  
Stoffes in dieser Referenzprobe muss dabei geringer sein als die zu erwartende  
Nachweisgrenze. Für die Bestimmung von Wasserstoff und Bor in Solarsilicium  
lagen für diesen Zweck geeignete Proben vor.

Für die Bestimmung von Wasserstoff und Bor müssen Nulleffekte berücksich-  
tigt werden, weil diese Materialien in der Probenumgebung vorkommen. Bor  
dient beispielsweise als Stopper für den Neutronenstrahl. Wasserstoff ist in  
vielen Kunststoffen und in der Luftfeuchtigkeit enthalten. Obwohl die Anlage  
dahingehend optimiert ist, Untergrund zu minimieren (Messung im Vakuum,  
Verwendung fluorierter Kunststoffe etc.), bleibt immer ein gewisser Restef-  
fekt erhalten. Silicium braucht nicht korrigiert zu werden, da ggf. auftretende  
Nulleffektlinien vernachlässigbar klein gegenüber den Beiträgen aus den Pro-  
ben sind. Es ergibt sich damit und durch die Einführung eines abkürzenden  
Faktors  $f$  für die Konzentration  $c_X$ :

$$c_X = c_{x,unkorr} - c_{x,0} = f \cdot \left( \frac{n_x}{n_{Si}} - \frac{n_{x,0}}{n_{Si,0}} \right), \quad (5.16)$$

$$f := \frac{\epsilon_{\gamma,Si} k_{0,c}(Si)}{\epsilon_{\gamma,x} k_{0,c}(x)}. \quad (5.17)$$

Für die Messunsicherheit ergibt sich mit Hilfe der Gauß'schen Varianzenfort-  
pflanzung und  $u(n) = \sqrt{n}$  aus der Poisson-Statistik die Beziehung

$$u(c_X) = \sqrt{c_X^2 u_{rel}^2(f) + f^2 \left( \frac{n_x}{n_{Si}^2} + \frac{n_x^2}{n_{Si}^3} + \frac{n_{x,0}}{n_{Si,0}^2} + \frac{n_{x,0}^2}{n_{Si,0}^3} \right)} \quad (5.18)$$

mit

$$u_{rel}(f) = \sqrt{u_{rel}^2(\epsilon_{\gamma, Si}) + u_{rel}^2(\epsilon_{\gamma, x}) + u_{rel}^2(k_0(Si)) + u_{rel}^2(k_0(x))}. \quad (5.19)$$

Die Unsicherheit  $u_{rel}(f)$  fasst alle Typ-B-Unsicherheiten zusammen, während die statistischen Unsicherheiten der Nettopeakflächen direkt aus der jeweiligen Messung hervorgehen und somit vom Typ-A sind. Es sei angemerkt, dass die Effizienzen  $\epsilon_{\gamma, x}$  und  $\epsilon_{\gamma, Si}$  korreliert sind und deshalb die entsprechenden Kovarianzen zu berücksichtigen sind. Dadurch verringert sich die Gesamtunsicherheit. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Gammalinie des Aktivierungsprodukts  $X_j$  mit der Energie  $E_{\gamma, x_j}$  nahe bei der gewählten Siliciumreferenzlinie (hier 752 keV) liegt, siehe dazu [256]. Der reduzierende Effekt ist daher für die Borlinie bei 478 keV ( $\Delta E = 275 \text{ keV}$ ) und für die Wasserstofflinie bei 2223 keV ( $\Delta E = 1471 \text{ keV}$ ) nicht vollständig. Der Beitrag von  $u(\epsilon_{\gamma, x_j}/\epsilon_{\gamma, Si})$  ist zudem gering und liegt stets eine Größenordnung unter der Gesamtunsicherheit. Deshalb wurde hier auf eine aufwendige Betrachtung der Kovarianzen verzichtet. Die berechneten Unsicherheiten sind damit geringfügig konservativer.

Nicht zuletzt lassen sich die Gleichungen 5.16 und 5.18 noch vereinfachen, wenn die Voraussetzung gleicher Bedingungen bei Nulleffekt- und Probenmessung weitgehend erfüllt ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Energieverteilung der Neutronen, das Intensitätsprofil des einfallenden Neutronenstrahls sowie die Proben-Detektorgeometrie mit Effizienz, Abstand, Probenmasse, -form und -volumen möglichst identisch sind. Da sich eine Änderung der Messdauer  $t$  bei konstantem Neutronenfluss und auch der Einsatz von Abschwächern näherungsweise linear verhalten, gilt:

$$n_{Si} = b \cdot n_{Si,0}, \quad (5.20)$$

$$b := \frac{td}{t_0 d_0}. \quad (5.21)$$

Die Transmission der Abschwächer ist hierbei mit  $d$  bezeichnet. Der Index „0“ steht für die Nulleffektmessung. Die Unsicherheit der Zeitmessung sowie der

Abschwächer wurden vernachlässigt. Für die 5.16 und 5.18 ergibt sich somit:

$$c_X = c_{X,unkorr} - c_{X,0} = \frac{f}{n_{Si,0}} \cdot \left( \frac{n_x}{b} - n_{x,0} \right), \quad (5.22)$$

$$u(c_X) = \sqrt{c_X^2 u_{rel}^2(f) + \frac{f^2}{b^2 n_{Si,0}^2} \left( n_x + \frac{n_x^2}{n_{Si}} + b^2 n_{x,0} + \frac{b^2 n_{x,0}^2}{n_{Si,0}} \right)} \quad (5.23)$$

Der Faktor  $f$  und seine Unsicherheit sind identisch mit Gleichung 5.17 bzw. 5.19. Es sei angemerkt, dass in 5.16 und 5.18 im Gegensatz zu 5.22 und 5.23 keine Kenntnis der Messdauern und ggf. eines Abschwächers nötig sind. Dennoch vereinfacht die Einführung des Faktors  $b$  die folgende Abschätzung der Nachweisgrenze deutlich.

#### 5.5.4 Abschätzung der Nachweisgrenze

Es wurde eine Formel für die Nachweisgrenze bezüglich der Messung von Spurenelementkonzentrationen in Silarsilicium mittels PGAA entwickelt. Hierzu wurden – ebenso wie im Abschnitt 4.6.5 über die charakteristischen Grenzen der INAA bei den Kalksteinanalysen – die Ausführungen in [148] herangezogen. Für die Herleitung der konkreten Nachweisgrenze für die Konzentration  $c_X^\#$  wird zunächst wieder die Erkennungsgrenze benötigt. Es sei  $\tilde{c}_X$  der wahre Wert der Konzentration von X. Er lässt sich ohne Einschränkung über die wahren Werte der Peakflächen mittels der Gleichungen 5.16 und 5.22 ausdrücken:

$$\tilde{c}_X = f \cdot \left( \frac{\tilde{n}_x}{\tilde{n}_{Si}} - \frac{\tilde{n}_{x,0}}{\tilde{n}_{Si,0}} \right) = \frac{f}{\tilde{n}_{Si,0}} \cdot \left( \frac{\tilde{n}_x}{b} - \tilde{n}_{x,0} \right). \quad (5.24)$$

Die zugehörige Unsicherheit lässt sich mit Hilfe der Gleichungen 5.18 und 5.23 folgendermaßen formulieren:

$$\begin{aligned} \tilde{u}(\tilde{c}_X) &= \sqrt{\tilde{c}_X^2 u_{rel}^2(f) + f^2 \left( \frac{\tilde{n}_x}{\tilde{n}_{Si}^2} + \frac{\tilde{n}_x^2}{\tilde{n}_{Si}^3} + \frac{\tilde{n}_{x,0}}{\tilde{n}_{Si,0}^2} + \frac{\tilde{n}_{x,0}^2}{\tilde{n}_{Si,0}^3} \right)} \\ &= \sqrt{\tilde{c}_X^2 u_{rel}^2(f) + \frac{f^2}{b^2 \tilde{n}_{Si,0}^2} \left( \tilde{n}_x + \frac{\tilde{n}_x^2}{\tilde{n}_{Si}} + b^2 \tilde{n}_{x,0} + \frac{b^2 \tilde{n}_{x,0}^2}{\tilde{n}_{Si,0}} \right)}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Unter Verwendung von 5.17 kann sie umgeschrieben werden in

$$\tilde{u}(\tilde{c}_X) = \sqrt{\tilde{c}_X^2 u_{rel}^2(f) + \frac{\tilde{u}_{rel}^2(\tilde{n}_{Si,0})}{b} (\tilde{c}_X^2 + A\tilde{c}_X + B)} \quad (5.26)$$

mit den Abkürzungen

$$A := 2\tilde{c}_{X,0} + f \quad (5.27)$$

$$B := \tilde{c}_{X,0}^2(1 + b) + \tilde{c}_{X,0}(1 + f). \quad (5.28)$$

Obige Gleichung für die Unsicherheit wird nun an der Stelle  $\tilde{c}_X = 0$  betrachtet, um die Berechnung der Erkennungsgrenze nach Gleichung 4.13 durchzuführen. Ist die Konzentration Null, so folgt über 5.16 unmittelbar die Gleichheit  $\frac{n_x}{n_{Si}} = \frac{n_{x,0}}{n_{Si,0}}$ . Außerdem ergibt sich damit und aus der Gleichung 5.20 direkt die Beziehung  $n_{Si} = bn_{Si,0}$ . Die wahren Werte der Peakflächen aus dem Nulleffekt und deren Unsicherheiten können durch die Messwerte  $n_{x,0}$  und  $n_{Si,0}$  abgeschätzt werden, da diese Messung von der eigentlichen Probenmessung entkoppelt ist. Für eine möglichst genaue Abschätzung wurde der Nulleffekt aus mehreren Messungen mit einer Messdauer von jeweils einigen Stunden bestimmt. Aus den genannten Überlegungen folgt dann für die Erkennungsgrenze:

$$c_X^* = k_{1-\alpha} \cdot c_{x,0} \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{1}{b}\right) [u_{rel}^2(n_{x,0}) + u_{rel}^2(n_{Si,0})]}. \quad (5.29)$$

Hier wurde außerdem verwendet, dass für eine Poisson-Statistik die relative Unsicherheit mit der Peakfläche über die Beziehung  $u_{rel}^2(n) = 1/n$  zusammenhängt. Die Nachweisgrenze ergibt sich schließlich aus den Gleichungen 4.14 und 5.26 an der Stelle  $\tilde{c}_X = c_X^\#$ . Hiermit und mit  $\alpha = \beta$  folgt:

$$c_X^\# = c_X^* + k_{1-\alpha} \sqrt{c_X^{\#2} u_{rel}^2(f) + \frac{u_{rel}^2(n_{Si,0})}{b} (c_X^{\#2} + A'c_X^\# + B')} \quad (5.30)$$

mit den neuen Abkürzungen:

$$A' := 2c_{X,0} + f \quad (5.31)$$

$$B' := c_{X,0}^2(1 + b) + c_{X,0}(1 + f). \quad (5.32)$$

Die implizite Beziehung für die Nachweisgrenze kann nach Bestimmung der übrigen Messgrößen, Kalibrierfaktoren, Unsicherheiten und der Erkennungsgrenze über Iteration mit dem Startwert  $c_x^\# = 2c^*$  gelöst werden.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass der Nulleffekt unter den möglichst gleichen Bedingungen und einer ähnlichen Probe mit hinreichend geringer Konzentration bestimmt werden muss, weil sich sonst die Nachweisgrenze deutlich vergrößern kann. Daher wurden Nulleffektmessungen mit Siliciumstücken und Granulaten durchgeführt. Für die Tiegelscherben gab es keine eigenen Proben mit hinreichend geringer Konzentration, sodass hier ebenfalls auf die Siliciumstücke zurückgegriffen wurde. Daher trat hier die größte Abweichung zwischen Nulleffekt- und Probengeometrie auf. Speziell bei der Bor- und Wasserstoffanalytik mit den Proben dieser Arbeit konnte noch ein weiterer Effekt vernachlässigt werden, der in anderen Fällen die charakteristischen Grenzen beeinträchtigen kann. Das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis einer Gammalinie der Energie  $E_\gamma$  wird vom Compton-Untergrund sämtlicher Linien mit  $E_{\gamma,i} > E_\gamma$  negativ beeinflusst. Da das untersuchte Silicium abgesehen von der Zudotierung sehr rein ist, der Hauptteil des Compton-Untergrunds also aus der Matrix selbst stammt, und stets vergleichbare Bedingungen bei Proben- und Nulleffektmessung herrschten, schwankt dieses Verhältnis nur wenig. Der Bor-Peak beeinträchtigt aufgrund der geringen Energie von 478 keV keine weitere Linie, die zur Auswertung benutzt wird. Die Konzentrationen von Wasserstoff und weiteren Elementen ist um Größenordnungen zu gering, als dass eventuelle Konzentrationsschwankungen dieser Elemente signifikant zu Veränderungen im Untergrund beitragen könnten. Als Beispiel sei die Granulatprobe mit dem höchsten Wasserstoffgehalt genannt. Hier beträgt das Verhältnis der Peakfläche der einzigen Wasserstofflinie bei 2223 keV zur Peakfläche der nächstgelegenen der sechs Siliciumhauptlinien bei 2093 keV bereits 1:190. Spätestens unter Berücksichtigung aller weiteren Siliciumlinien fällt der Anteil des Wasserstoffs am Compton-Untergrund für eine niederenergetische Linie, wie jene von Bor bei 478 keV, also nicht mehr ins Gewicht.

### 5.5.5 Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Feedstock

#### Hintergrund

Die Analyse des Wasserstoffgehalts im Feedstock<sup>13</sup> ist aus verschiedenen Gründen von Bedeutung. Vor allem im Wirbelbettverfahren, indem sich das Silicium an Kondensationskeimen aus der (Trichlor-)Silan-Gasphase abscheidet, kann Wasserstoff in das Material gelangen. Nach der Aufschmelzung des Feedstock zur Ingotherstellung können dann unter Umständen größere Mengen von reaktivem Wasserstoffgas freiwerden. Als Folge können sich bei den hohen Temperaturen Reaktionen mit den Tiegelwänden ereignen – von Korrosion und Anhaften des Siliciums bis hin zum Bruch des Tiegels.

Ebenfalls unerwünscht sind negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des fertigen Ingots. ZBIB *et al.* beschreiben die Auswirkung von gelöstem Wasserstoff auf multikristallines Silicium. Demnach wirkt sich ein steigender Wasserstoffgehalt zunehmend schädlich auf die mechanische Belastbarkeit des Materials aus. Die zweite Größe, die die Belastbarkeit beeinflusst, ist die Korngröße, wobei sinkende Werte abträglich sind. Speziell im Hinblick auf Transport und Verarbeitung ist dies wichtig. [259]

Für die Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Silicium kommen überhaupt nur sehr wenige Verfahren in Frage. So ist die *Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie* (FTIR) geeignet, um verschiedene Bindungszustände zu erkennen und mit der *Sekundärionenmassenspektrometrie* (SIMS) steht eine sensitive Methode zur Analyse von Oberflächen zur Verfügung. Die in dieser Arbeit eingesetzte PGAA ist für die Analyse von Wasserstoff im Feedstock besonders geeignet. Sie liefert gut reproduzierbare Werte der Bulkkonzentration mit einer für die Wasserstoffanalytik vergleichsweise guten Nachweisgrenze in der Größenordnung von 1 ppm<sub>w</sub>. In Bezug auf die oben genannten Gründe ist gerade die Gesamtkonzentration im Feedstock von Interesse, während die Bindungszustände an dieser Stelle nicht relevant sind.

<sup>13</sup> Des Weiteren wird Wasserstoff im multikristallinen Silicium auch gezielt für die *Passivierung* von Defekten wie Korngrenzen oder Störstellen eingesetzt. Dadurch erhöht sich die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und somit letztlich die Effizienz der Zelle. Siehe z. B. [257] oder [258].

## Ergebnisse

Es wurden verschiedene Granulate aus dem Wirbelbettverfahren auf ihren Wasserstoffgehalt hin untersucht. Zunächst musste der Untergrund bestimmt werden. Dazu wurde vom ISE ein reines und undotiertes Referenzmaterial zur Verfügung gestellt, welches mit großer Sicherheit eine Wasserstoffkonzentration unterhalb der PGAA-Nachweisgrenze aufweist (Probe „M7“, kein Wirbelbettverfahren).

In Abbildung 5.7 sind die noch nicht untergrundkorrigierten Werte zweier Granulate „GrA“ und „GrB“ desselben Herstellers aufgetragen. Für jedes wurden zwei Teilproben gemessen, deren Werte im Rahmen der Messunsicherheiten jeweils übereinstimmen. Nach Abzug des Untergrundes  $c_U = 5,0 \text{ ppm}_w$  ergibt sich für „GrA“ eine mittlere Konzentration von  $15,1 \pm 0,7 \text{ ppm}_w$  und für „GrB“  $11,0 \pm 0,6 \text{ ppm}_w$ . Die Werte liegen deutlich oberhalb der iterativ nach Gleichung 5.30 bestimmten Nachweisgrenze von  $1 \text{ ppm}_w$ . Weil sich im Wirbel-

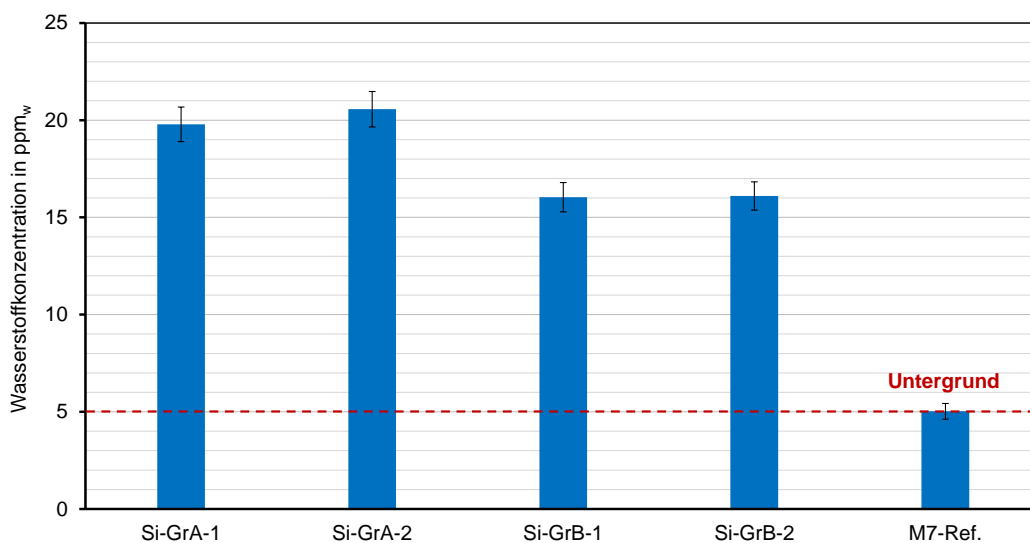


Abbildung 5.7: Wasserstoffgehalte ohne Untergrundkorrektur in zwei verschiedenen Granulaten desselben Herstellers: „GrA“ und „GrB“ mit jeweils zwei Teilproben. Die rote Linie gibt die Untergrundkonzentration an, welche aus einer Messung des Referenzmaterials „M7“ bestimmt wurde.

bettverfahren Silicium aus Trichlorsilangas abscheidet, könnte neben Wasserstoff auch Chlor in das Material gelangen. Daher wurde der Frage nachgegangen, ob Wasserstoff eventuell indirekt über die Messung von Chlor bestimmt werden kann. Ausgehend vom Trichlorsilan könnte ggf. ein festes Konzentra-

tionsverhältnis H:Cl von 1:105,5 auftreten. Dies ist jedoch nicht der Fall. In INAA-Messungen am gleichen Material (Masse jeweils ca. 1 g) nach Rohrpostbestrahlung von 5 min und einer Messdauer von 1 h nach 1 h Abklingzeit, die ergänzend am TRIGA durchgeführt wurden, konnte kein Chlor nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze dieser Messungen lag mit 0,08 ppm<sub>w</sub> zudem sehr niedrig. Daraus kann geschlossen werden, dass sich Chlor in diesem Herstellungsprozess vorzugsweise nicht im Silicium einlagert. Eine indirekte Wasserstoffbestimmung z. B. über eine INAA-Messung ist somit nicht möglich.

Die Angaben des Herstellers bezüglich der Wasserstoffkonzentration, die aus SIMS-Messungen ermittelt wurden, weichen deutlich von den PGAA-Ergebnissen ab. Für „GrA“ werden 100 ppm<sub>w</sub>, für „GrB“ 50 ppm<sub>w</sub> angegeben. Um auszuschließen, dass der Wasserstoff *nur* in den Schichten nahe der Oberfläche konzentriert ist, wurden Fraktionen mit verschiedenen Korngrößen gemessen. Unter Annahme eines idealen Kugelvolumens hängt das Verhältnis zwischen der Oberfläche bzw. einer dünnen oberflächennahen Schicht und dem Volumen  $O/V$  wie folgt über den Radius  $r$  zusammen:

$$O/V = 3/r \quad (5.33)$$

Das bedeutet, dass sich die Konzentration des Gesamtvolumens verändern müsste, falls sich der gesamte Wasserstoff ausschließlich in der Oberflächenschicht befindet. Eine Änderung des Durchmessers  $d$  mit  $d_0 \rightarrow a \cdot d_0$  würde die Konzentration  $c$  um den Faktor  $1/a$  verändern. Anders ausgedrückt muss der Wert von  $c/d$  konstant bleiben. In Tabelle 5.2 sind die Werte der gesiebten Fraktionen des Granulats „GrA“ eingetragen. Es zeigt sich ein steigender Trend von  $c/d$  mit abnehmendem Durchmesser. Die Konzentrationen der kleinsten und größten Fraktion sind mit  $\zeta = 5,0$  nicht mehr konform. Die neuen Werte passen jedoch zu den zuvor ermittelten Werten der Probe „GrA“. Eine ausschließliche Oberflächenkonzentration ist somit ausgeschlossen.



Unter der Voraussetzung, dass sowohl SIMS als auch PGAA technisch korrekt gemessen haben, ist es wahrscheinlich, dass die Kügelchen des Granulats eine relativ gleichmäßige Konzentration über das gesamte Volumen und zugleich erhöhte Werte (möglicherweise Kontamination durch Feuchtigkeit) an der Oberfläche aufweisen, welche nicht wesentlich zur Gesamtkonzentration beitragen. Da für die Praxis jedoch die Bulkkonzentrationen und nicht die Oberflächenanhaftungen von Interesse sind, ist die PGAA für diesen Fall eindeutig die bessere Wahl.

Messungen weiterer Feedstockmaterialien ergaben lediglich geringe Wasserstoffkonzentrationen. Für die Materialien „M1“ bis „M7“ wurden in zwei Proben Werte knapp oberhalb der Nachweisgrenze gemessen. Dies sind die nach dem Wirbelbettverfahren hergestellten Materialien „M2“ und „M6“ mit  $2,4 \pm 0,7 \text{ ppm}_w$  bzw.  $1,4 \pm 0,7 \text{ ppm}_w$  bei einer Nachweisgrenze von jeweils  $1,35 \text{ ppm}_w$ . Ein weiterer Wert von „M4“ mit  $2,7 \pm 2,2 \text{ ppm}_w$  liegt rechnerisch knapp oberhalb der Nachweisgrenze von  $2,4 \text{ ppm}_w$ . In diesem Material sollte herstellungsbedingt eigentlich kein Wasserstoff vorkommen. Ein Ausreißer aufgrund der geringen Messdauer<sup>14</sup> dieser Probe wäre denkbar. In den nach dem Wirbelbettverfahren hergestellten Proben wurde weniger Wasserstoff gemessen als vermutet, in Probe „M1“ lag der Wasserstoff sogar unterhalb der Nachweis-

<sup>14</sup> Es wurde hier nur eine statt vier Stunden gemessen, da in dieser Probe nur der erhöhte Borwert von Interesse war.

Tabelle 5.2: Siebfraktionen von „GrA“ und ihre Werte. Abk.: MW = Mittelwert, SD = Standardabweichung, SDMw = Standardabweichung des Mittelwerts.

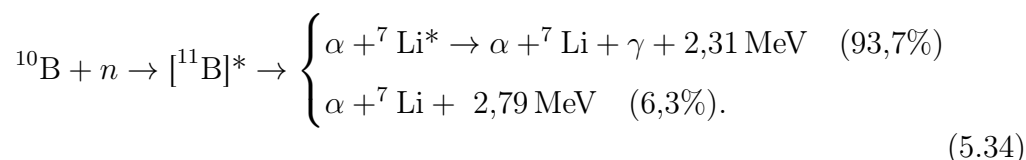
	<b>A-I</b>	<b>A-II</b>	<b>A-III</b>	<b>A-ges</b>
MW ( $d/\text{mm}$ )	3.45	2.67	2.04	–
SD ( $d/\text{mm}$ )	0.38	0.28	0.21	–
SDMW ( $d/\text{mm}$ )	0.05	0.04	0.03	–
$c_H$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	16.1	13.8	15.1	15.1
$u(c_H)$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1.0	0.9	0.9	0.7
$u_{rel}(c_H)$	6.1%	6.3%	6.0%	4.6%
$c/d$ ( $\text{g}/(\text{g}\cdot\text{mm})$ )	4.7	5.2	7.4	–
$u(c/d)$ ( $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{mm})$ )	0.3	0.3	0.5	–
$u_{rel}(c/d)$	6.3%	6.5%	6.2%	–

grenze von 1,35 ppm<sub>w</sub>, obwohl in diesem Material im Vorfeld viel Wasserstoff erwartet wurde. Dies zeigt einmal mehr die Bedeutung von zuverlässigen Bulkanalysen zur Wasserstoffbestimmung, wie z. B. mittels PGAA unter Verwendung eines internen Standards.

### 5.5.6 Messung der Bor-Verteilung

Die PGAA ist für die Analyse von Bor äußerst sensitiv. Für Siliciumproben mit Massen von einigen Gramm werden Nachweisgrenzen im Bereich von 0,05 ppm<sub>w</sub> erreicht. Dies liegt hauptsächlich am großen Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt von B-10 bezüglich der für die Messung maßgeblichen Reaktion  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ . Er liegt für thermische Neutronen bei 3840 b [260]. Weil die Reaktion im niederenergetischen Bereich ein  $1/v$ -Verhalten zeigt, ist der Wirkungsquerschnitt für kalte Neutronen sogar noch größer, vgl. auch Abbildung 5.6 auf Seite 179.

In 94% der Fälle entsteht dabei ein angeregter Li\*-7-Kern, der sich unter Aussendung eines Gammaquants abregt, oder alternativ direkt der Grundzustand von Li-7. Diese wichtige Reaktion, die u. a. auch für die BNCT<sup>15</sup> von zentraler Bedeutung ist, lässt sich darstellen als [261]:



Die Borbestimmung unterscheidet sich wegen der Kinetik dieser Reaktion von der Bestimmung aller anderen Elemente. Die Gammalinie besitzt eine mittlere Energie  $477,595 \pm 0,003 \text{ keV}$  [262] und ist auf ca. 15 keV dopplerverbreitert, weil der Li\*-7-Kern in obiger Reaktion isotrop in alle Raumrichtungen emittiert wird. Die Halbwertszeit des angeregten Lithiumkerns beträgt  $73 \pm 2 \text{ ps}$  [31].

Eine geeignete Funktion zum Fitten des verbreiterten Borpeaks wurde aus

<sup>15</sup> *Boron Neutron Capture Therapy*, zu deutsch *Bor-Neutroneneinfangtherapie*, eine Form der Tumorbehandlung.

der Publikation von MAGARA und YONEZAWA entnommen [263]:

$$F_{ges}(E) = F_B(E) + F_I(E) + F_U(E) \quad (5.35)$$

mit

$$F_B(E) = N_B \int_0^\pi d\Theta \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_0 + k \cos \Theta)^2}{2\sigma^2}\right) \sin \Theta \quad (5.36)$$

$$\Rightarrow F_B(E) = \frac{Area}{4k} \left( \operatorname{erf}\left(\frac{E - E_0 + k}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{E - E_0 - k}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right) \quad (5.37)$$

$$F_X(E) = N_X \exp\left(-\frac{(E - E_X)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.38)$$

$$F_U(E) = a \arctan(b(E - E')) + c \quad (5.39)$$

Die ersten beiden Terme von  $F_B$  beschreiben die Form des Borpeaks,  $F_X$  einen weiteren gaussförmigen Peak eines beliebigen Elements X, der mit der Energie des Borpeaks überlagert ist und somit auf diesem aufsitzt, und  $F_U$  die Form des Untergrundes. Die Lösung des Integrals der ersten Gleichung nach [5] setzt sich im Wesentlichen aus zwei Fehlerfunktionen  $\operatorname{erf}(x)$  zusammen.  $E$  ist die Energie,  $E_0$  die Lage der Peakmitte der Borlinie,  $E_X$  die Lage der Linie des Elements X,  $k$  gibt über  $k \cos(\Theta)$  die Dopplerverschiebung an,  $\sigma$  die über  $\sigma = \text{FWHM}/(2\sqrt{2\ln(2)})$  mit der Halbwertsbreite (FWHM) zusammenhängende Standardabweichung,  $N_B$  und  $N_X$  die Peakhöhe von Bor bzw. von X und  $Area$  die Fläche des Borpeaks. Für die Beschreibung des Untergrundes sind die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  frei wählbar. Statt eines gaussförmigen Peaks können auch mehrere Linien auf dem Borpeak aufsitzen. In dem betreffenden Energiebereich befinden sich Gammaemissionslinien einiger Elemente wie z. B. Natrium, Lithium oder Dysprosium. Aufgrund der hohen Reinheit des untersuchten Materials tritt lediglich die Siliciumlinie bei 477 keV [264] in Erscheinung.

Die Fläche wurde durch Anpassung der oben genannten Fitfunktion mit Hilfe des Programms GNUPLOT 5.0 ermittelt. Der jeweils untersuchte Datensatz wurde zuvor mit einem PERL-Skript aus den Spektrendaten extrahiert. In Abbildung 5.8 ist eine Anpassung für ein reales Probenspektrum beispielhaft

dargestellt. Die Anpassung gelang mittels der Funktion von MAGARA und YONEZAWA für fast alle Proben ohne Probleme.

Dass die beschriebene Funktion, wie auch schon in [265] angedeutet, bei großen Borwerten (im mittleren  $\text{ppm}_w$ -Bereich) nicht mehr anwendbar ist, konnte auch in dieser Arbeit bestätigt werden. Für derart große Werte war der Anteil von  $F_X$  und  $F_U$  an der Gesamtfunktion aber stets vernachlässigbar klein, sodass dann eine manuelle Auswertung über einfache Aufsummierung und linearer Untergrundkorrektur hinreichend genaue Ergebnisse lieferte. Es sei darauf hingewiesen, dass, falls der Ansatz von MAGARA und YONEZAWA nicht zum Ziel führt, eine Reihe weiterer Fitfunktionen zur Verfügung stehen, siehe z. B. [266], [5], [267] und [268].

Die Form der Spektren hängt stark von der *Stopping Power*<sup>16</sup> der Lithiumkerne in den jeweils untersuchten Materialien ab, somit also in erster Linie von Elementzusammensetzung und Aggregatzustand. Weil Bor in der Regel der Dotierstoff für multikristalline Solarzellen des p-Typs ist, ist die Analyse seiner Verteilung in diesen Ingots von großer Bedeutung. Darüber hinaus interessiert auch der Borgehalt in Tiegelmateriale, insbesondere in jenen, die zur Herstellung von n-Typ-Silicium eingesetzt werden. Hier soll ein Eintrag vom Tiegel in den Ingot nach Möglichkeit vermieden werden. Für die direkte Messung von Bor in n-Typ-Silicium ist die Nachweisgrenze der klassischen PGAA, die je nach Probenmenge und Geometrie in der Größenordnung von  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$   $\text{ppm}_w$  liegt, nicht ausreichend. Im Abschnitt 5.6 wird eine weitere potentiell einsetzbare Methode vorgestellt, die am FRM II entwickelt wurde und auf koinzidenter Messung zweier Reaktionsprodukte basiert. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten mal für Solarsilicium getestet.

Neben der PGAA existieren für die Boranalytik einige weitere Verfahren zur Borbestimmung. Unter diesen seien insbesondere die *Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma* (ICP-MS), die *Glimmentladungs-Massenspektrometrie* (*glow discharge mass spectrometry*, GD-MS) und die bereits für die

<sup>16</sup> Die *Stopping Power*  $S(E) = -\frac{dE}{dx}$ , mit Energie  $E$  und Eindringtiefe  $x$ , beschreibt auch die Reichweite für ein Ion mit einer anfänglichen Teilchenenergie  $E_0$  in einem bestimmten Material.

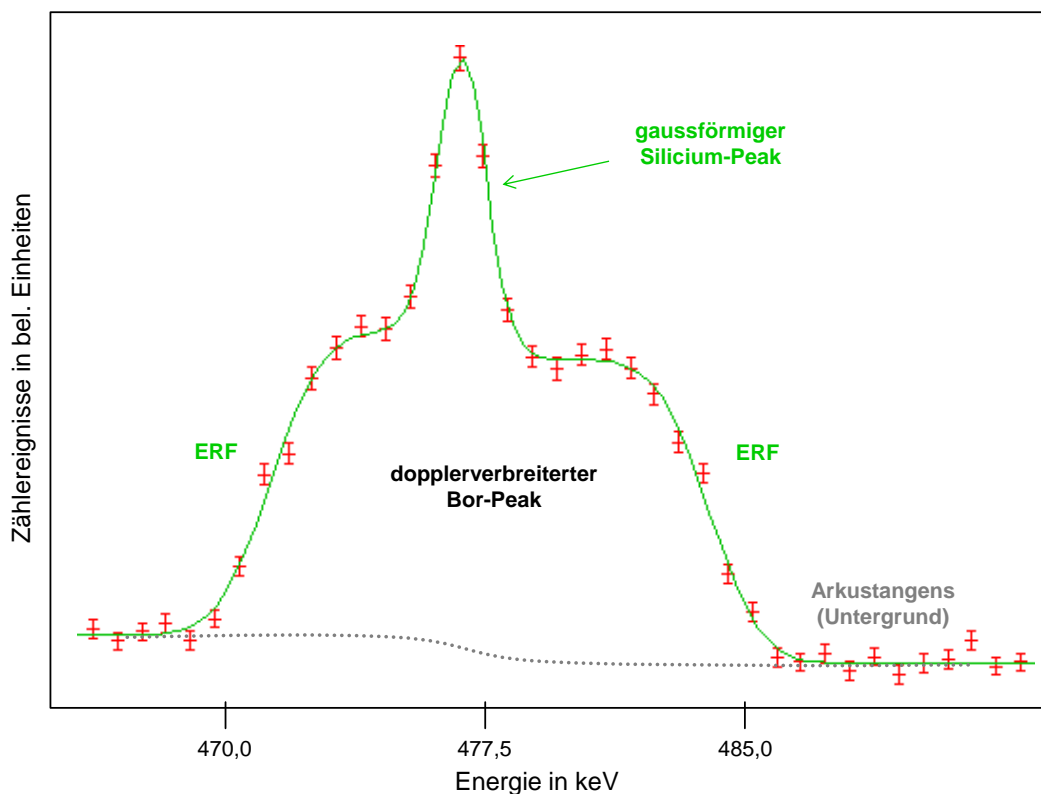


Abbildung 5.8: Fit des dopplerverbreiterten Borpeaks mit aufsitzendem Siliziumpeak. Der Untergrund (grau-gepunktete Darstellung) ist hier zusätzlich schematisch eingezeichnet. Probe: „Zebrastreifen-09“.

Wasserstoffanalyse erwähnte SIMS hervorzuheben. All diese Verfahren bieten wie die PGAA hinreichend niedrige Nachweisgrenzen<sup>17</sup> zur Analyse von Solarsilizium. Je nachdem welche Anforderungen an die Analyse gestellt werden, eignet sich das eine oder andere Verfahren besser. Die PGAA liefert eine Bulkanalyse, wie auch die ICP-MS, während mit SIMS und GD-MS Tiefenprofile erstellt werden können. Für PGAA, GD-MS und SIMS reduziert sich die Probenpräparation auf eine Reinigung der Oberfläche, z. B. durch Ätzen oder Vorsputtern. Für die ICP-MS (außer LA-ICP-MS) muss die Matrix auf-

<sup>17</sup> Es sei darauf hingewiesen, beim Vergleich der Nachweisgrenzen besondere Vorsicht walten zu lassen. Erstens wird der Begriff *Nachweisgrenze* in der Kernstrahlmesstechnik üblicherweise nach ISO 11929 und in der chemischen Analyse nach DIN 32645 definiert. Diese sind nicht identisch! Die Kernstrahl-Nachweisgrenze ist mit der chemischen *Erfassungsgrenze* vergleichbar. Die chemische Nachweisgrenze entspricht der *Erkennungsgrenze* aus der Kernstrahlungsmessung. Zur chemischen *Bestimmungsgrenze* gibt es in der Kernstrahlmesstechnik dagegen kein Pendant. Zudem wird in einigen Publikationen eine gerätespezifische, absolute Nachweisgrenze unter idealen Bedingungen angegeben, während andernorts probenspezifische Werte unter Berücksichtigung von Probenmatrix, Probenmengen und Blindwerten angegeben werden.

Tabelle 5.3: Borwerte der Feedstockmaterialien.

Bezeichnung	Info	$c(\text{Bor})$	$u_{rel}(c(\text{Bor}))$
M1	viel H	< NWG	
M2	viel Cl	< NWG	
M3	UMG	0,153	7,1%
M4	B-angereichert	0,146	6,8%
M5	poly-Si	41,4	5,0%
M6	viel H	< NWG	
M7	undotiert	< NWG	

gelöst werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet und den Einsatz hochreiner Substanzen erfordert. Die PGAA bietet eine sehr einfache und zuverlässige Kalibrierung durch die Verwendung eines internen Standards. Für die GD-MS ist eine Kalibrierung dagegen schwierig, siehe z. B. BALSKI [225]. BALSKI's Arbeit umfasst einen ausführlichen Methodenvergleich zur Elementanalyse in Solarsilicium. Er gibt für Bor die erreichten Bestimmungsgrenzen (in  $\text{ppb}_w$ ,  $\text{ng/g}$ ) nach DIN 32645 an: PN-ICP-MS<sup>18</sup> 22, GD-MS 11, LA-ICP-MS 3800-5700, DC-arc-OES<sup>19</sup> 600 und ETV-ICP-MS<sup>20</sup> 1500.

## Ergebnisse der Feedstockmaterialien

Feedstockmaterialien sind Rohmaterial und damit die Grundlage zur Ingotherstellung. Daher ist die genaue Kenntnis gerade auch der darin enthaltenen Bor-konzentrationen von großer Bedeutung. Bei der Probenvorbereitung ist darauf zu achten, dass die Geometrie durch durchdachte Verpackung der Granulate oder Bruchstücke nicht zu sehr vom Referenzmaterial abweicht. Die in dieser Arbeit auf Bor analysierten Proben verschiedener Hersteller und Herstellungsmethoden sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Wasserstoffwerte wurden bereits besprochen und alle übrigen Elemente werden in der Arbeit von KARCHES diskutiert [56].

<sup>18</sup> PN = *pneumatic nebulization* (pneumatische Zerstäubung).

<sup>19</sup> OES = Optische Emissionsspektrometrie mit DC-arc = Gleichstrom-Lichtbogenquelle.

<sup>20</sup> ETV = elektrothermische Verdampfung.

## Ergebnisse der Ingot-Borverteilung

Es wurden insgesamt fünf Ingots aus multikristallinen Silicium, die am ISE zu Testzwecken hergestellt wurden, mittels PGAA auf ihre Borverteilung untersucht. Die Messung der 3d-Übergangsmetalle mittels INAA ist Teil der Arbeit von B. KARCHES, siehe [56]. Zudem wurde an einer Probe des „Zebrastreifen-Ingots“ von B. KARCHES und K. WELTER ein neues Verfahren zur Phosphorbestimmung getestet [56]. Die Abmessungen der untersuchten Blöcke ist entweder von der Größe G1 (22 cm × 22 cm × 12,8 cm) oder G2 (40 cm × 40 cm × 22,5 cm). Die kompletten Daten der in dieser Arbeit analysierten Blöcke befinden sich im Anhang.

In Abbildung 5.9 ist die Borkonzentration des **Vertikalschnitts von Block 68** (p-Typ, G1, Feedstock M3, Tiegel aus c-SiO<sub>2</sub> mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in Abhängigkeit von der auf eins normierten Ingothöhe dargestellt. Block 68 ist aus p-Typ-Material hergestellt. Es zeigt sich, dass die Scheil-Gleichung 5.7 den vertikalen Konzentrationsverlauf ohne Einschränkung beschreibt. Aus der angepassten Kurve sollte sich der Segregationskoeffizient für Bor in Silicium ablesen lassen. Der Literaturwert liegt nach [269] bei  $k = 0,8$ . Der ermittelte Wert stimmt mit diesem Wert überein. Darüber hinaus konnten die vom ISE erwarteten Konzentrationen bestätigt werden. Der gewünschte Scheil-Verlauf der Dotierstoffkonzentration konnte also erreicht werden.

Es wurde versucht, für den **Block 73** (n-Typ, G2, Feedstock M5, Tiegel aus v-SiO<sub>2</sub> mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ebenfalls eine vertikale Borverteilung zu analysieren. Jedoch liegen die Werte sowohl am Tiegelboden als auch in der Mitte und an der Oberseite unter der jeweiligen Nachweisgrenze. Die vorhandenen Messungen wurden dazu genutzt, die charakteristischen Grenzen abzuschätzen. Iterativ ergibt sich bei dieser Geometrie und den Bedingungen {Kollimator, ohne Abschwächer, Livetime bei  $\approx 4$  h} für Bor eine Erkennungsgrenze von 13 ppb<sub>w</sub> und eine Nachweisgrenze von 17 ppb<sub>w</sub>. Dies gilt natürlich nur bei exakt identischer Strahl-Proben-Detektor-Geometrie, sonst sind die Grenzen höher anzusetzen.

Der **Block 67** (p-Typ, G2, Feedstock M5, Tiegel aus v-SiO<sub>2</sub> mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) wurde in horizontaler Schnittrichtung analysiert. Die Fragestellung dahinter lautete,

ob eine Eindiffusion von Bor aus dem Beschichtungspulver oder dem Tiegelmateriale stattfindet. Die zugehörigen Borkonzentrationen des Tiegel- und des Beschichtungsmaterials liegen in der Größenordnung von  $10^0$  ppm<sub>w</sub>. Es lässt sich eine geringe Eindiffusion nachweisen: Der höchste untergrundkorrigierte Wert liegt bei  $45 \pm 3$  ppb<sub>w</sub> an der Kontaktfläche zwischen Tiegel und Ingot. Die niedrigste Konzentration liegt im Inneren des Ingots und nimmt den Wert  $22 \pm 1$  ppb<sub>w</sub> an. Zum direkten Vergleich des höchsten Wertes mit den übrigen Zahlen wurden nur die rein statistischen Unsicherheiten herangezogen, die ein wenig geringer sind als die Gesamtunsicherheiten. Es ergibt sich für die  $\zeta$ -Werte, dass 44,4% der übrigen Werte über  $\zeta = 3$  liegen, d. h. nicht übereinstimmen. Der Verlauf der Konzentration von der Kontaktfläche bis in das Ingottinnere ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Dotierung nimmt der **Block 96** ein. Er besitzt die Größe G1 und ist zum Teil n- und zum Teil p-Typ. KARCHES fand

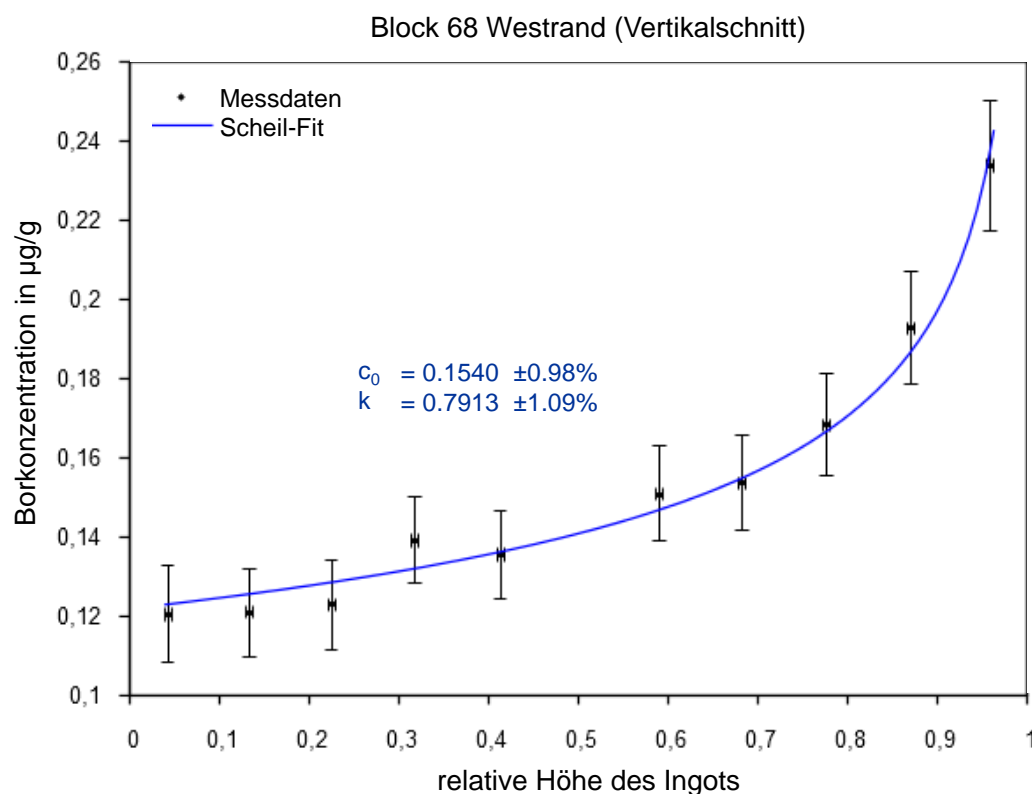


Abbildung 5.9: Der vertikale Verlauf der Borkonzentration innerhalb des Blocks Nr. 68 folgt der Scheil-Gleichung.



in der Analyse der 3d-Übergangsmetalle Auffälligkeiten (siehe [56]). Die in dieser Arbeit analysierten Borwerte zeigten jedoch keine weiteren Besonderheiten und stimmen mit den Vorhersagen ( $2 \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup>) überein. Daher muss an dieser Stelle auf die Diskussion in der oben genannten Arbeit verwiesen werden. Weitere Hintergrundinformationen zu diesem Kristallisationstest sind außerdem der Publikation von J. SCHUBERT *et al.* zu entnehmen [270].

In Abbildung 5.11 ist der vertikale Verlauf der Borkonzentration des sogenannten „Zebra**st**reifen“-Ingots dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen p-Typ der Größe G1, dem während der Erstarrung alternierend Bor und Phosphor zudotiert wurde. Durch die Umdotierung lässt sich unter anderem die Phasenfront sichtbar machen. Letztlich diente dieser Versuch als reiner Methodentest am ISE.

Die PGAA-Messungen konnten mit der Analyse dieses Ingots besonders gut auf

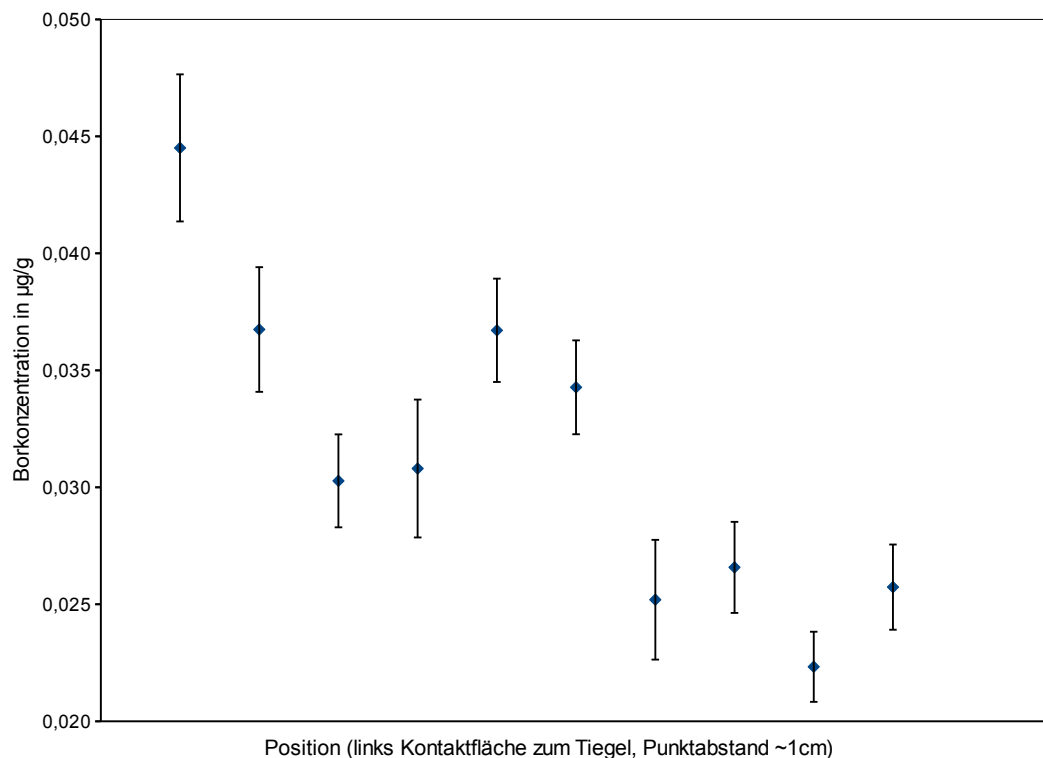


Abbildung 5.10: Verlauf der Borkonzentration im Horizontalschnitt von Block 67. Die Skala beginnt nicht bei Null.

Konsistenz zu dem vom ISE geplanten Konzentrationsverlauf getestet werden. Wie die Graphik zeigt, stimmen Planung und Messung gut überein. Aufgrund der Komplexität der Kurve ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass es sich dabei nur um Zufall handelt. In der Abbildung wurde die Einheit  $\text{Atome}/\text{cm}^3$  gewählt um den Umschlagspunkt zwischen Bor und Phosphor am Ende der Kurve sinnvoll darzustellen. KARCHES verwendete eine der Proben, um die in [56] und [247] beschriebene Messmethodik für Phosphor von Solarsilicium zu testen. Insgesamt wurde im Projekt also gezeigt, dass eine vollständige Charakterisierung der Dotierstoffe mit Techniken der Neutronenaktivierung möglich ist.

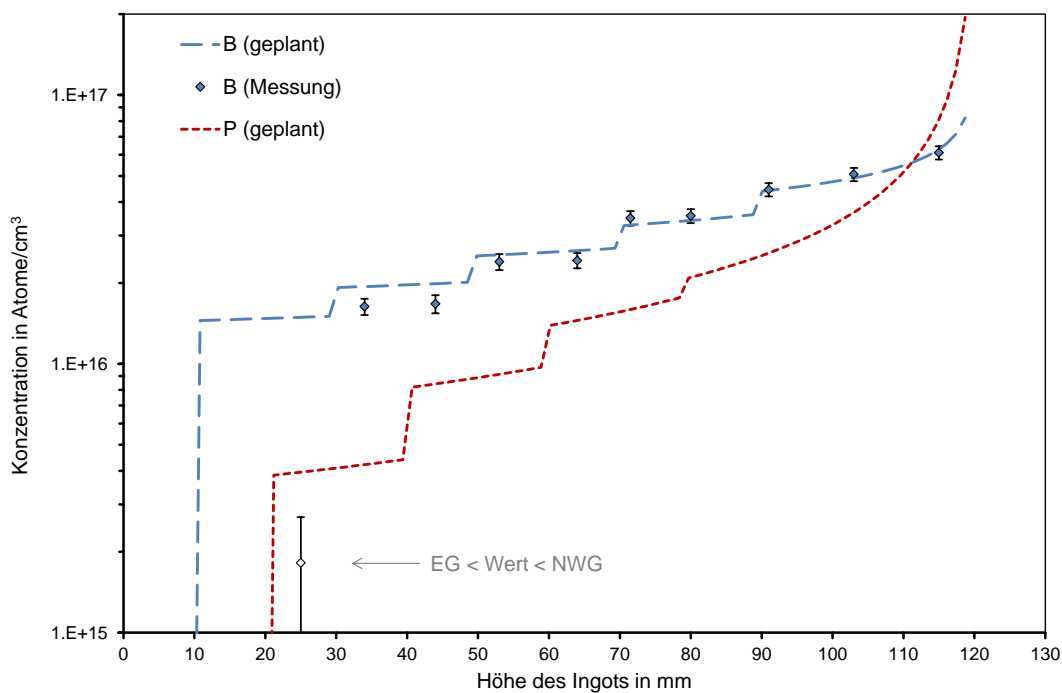


Abbildung 5.11: Zebrastrifen-Ingots mit alternierender Bor-Phosphor-Zudotierung. Man beachte die Konzentrationsangabe in  $\text{Atome}/\text{cm}^3$ .

## Ergebnisse der Tiegelmaterien

Tiegelmaterien müssen zum einen die Eigenschaft besitzen den mechanischen Belastungen, insbesondere bei den im Schmelzofen herrschenden hohen Temperaturen und Temperaturunterschieden, zu widerstehen. So können Quarzglasiegel bisweilen bersten, teils mit fatalen Folgen für die technischen Anlagen und nicht zuletzt für die Sicherheit der anwesenden Personen.

Auf der anderen Seite sollten die Materialien möglichst rein sein, um eine Eindiffusion von unerwünschten Fremdatomen in den Ingot zu verhindern. Zudem sollten die Materialien preiswert sein, denn gerade auch beim „Einwegprodukt“ Tiegel besteht ein lohnendes Einsparpotential. Vom ISE wurden eine Reihe von Konzepten entwickelt, die dies aufgreifen. An dieser Stelle wird darauf verzichtet im Detail auf die sich noch in Entwicklung befindlichen Techniken einzugehen und auf die kommenden Publikationen des ISE verwiesen.

Die messtechnischen Herausforderungen sind kaum anders als bei den bisher besprochenen Proben. Allerdings sollte bei der Präparation darauf geachtet werden, die Materialien nicht zu kontaminieren, denn die Tiegelmaterien lassen sich teilweise nicht so leicht durch Ätzen reinigen wie pures Silizium. Am besten zertrümmert man das Material zwischen sauberen, fussel-freien Tüchern. Bei der Messung sind hier wieder zu große Abweichungen der Proben-geometrie vom Referenzmaterial zu vermeiden. Zudem muss die Stöchiometrie und/oder die Inhomogenität beachtet werden.

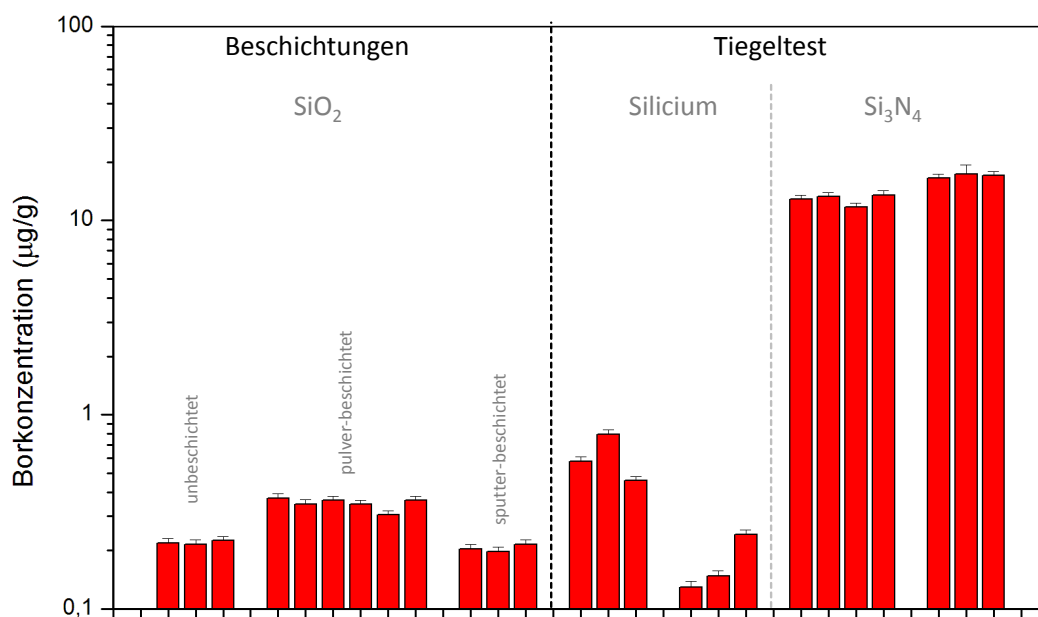


Abbildung 5.12: Verschiedene Tiegeltests.

Getestet und gemessen wurden vor allem Quarzglas-, Quarzgut- und Siliciumnitridtiegel. Letztere werden aktuell noch nicht industriell eingestetzt. Sie können sehr rein sein, aber lassen Silicium leicht anhaften. Daher wurden verschiedene Beschichtungen am ISE auf ihre Tauglichkeit getestet und im Zuge dieser Arbeit auch auf Borgehalte getestet.

Abbildung 5.12 zeigt die Borgehalte verschiedener Beschichtungskonzepte auf Glastiegelscherben. Im rechten Teil der Abbildung werden Silicium(ingot)reste eines Graphittiegelstests gezeigt. Dieses enthielt letztlich jedoch zu viel Kohlenstoff um sauber auszukristallisieren. Ganz rechts werden Messergebnisse eines Siliciumnitridtiegels gezeigt.

## 5.6 Koinzidenzmethode zur Borbestimmung

Da die Nachweisgrenze der PGAA für die Borbestimmung in Siliciumproben im Bereich um  $50 \text{ ppb}_w$  liegt, ist eine Anwendung dieser Methode für multikristallines n-Typ-Silicium nicht möglich. Im n-Typ liegen die Borkonzentrationen für gewöhnlich unter diesem Wert. Die direkte Messung des Borgehaltes und seiner Verteilung im n-Typ-Silicium ist jedoch von Interesse, weil Bor eine unerwünschte Verunreinigung in diesem Material darstellt. Multikristallines n-Typ-Silicium könnte aufgrund der größeren Unempfindlichkeit gegenüber p-Typ-Silicium hinsichtlich bestimmter Verunreinigungen in Zukunft außerdem verstärkt zum Einsatz kommen. Generell wirkt sich nämlich die Anwesenheit von 3d-Übergangsmetallen der Nebengruppen 3 bis 8 beim p-Typ schädlicher auf die Effizienz der multikristallinen Zelle aus als beim n-Typ. Für die Nebengruppen 9 bis 12 verhält es sich genau umgekehrt [271]. Zusammen mit der Tatsache, dass im Rohsilicium höhere Konzentrationen von Eisen und Chrom als z. B. von Cobalt zu erwarten sind [272], ergibt sich dadurch ein Vorteil durch den Einsatz von n-Typ-Silicium in der Herstellung multikristallinen Siliciums. Tatsächlich wurden im n-typ mc-Si auch längere Ladungsträgerlebensdauern gemessen als im vergleichbaren p-Typ [273].

Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, niedrigere Konzentrationbereiche für Bor messtechnisch mittels einer Neutroneneinfangreaktion zu erfassen.

Für diesen Zweck bot sich eine von J. LICHTINGER am FRM II in Garching entwickelte koinzidente Messmethode [274] an. Sie wurde dort ursprünglich zur quantitativen Bestimmung von Lithiumverteilungen mit hoher Ortsauflösung für dünne Proben eingesetzt. Eine Anwendung in diesem Bereich ist beispielsweise die Untersuchung von Gewebeschnitten des menschlichen Gehirns, da Lithiumverbindungen eine wichtige Rolle bei der Bekämpfung von Depressionsleiden spielen können [57]. Im Folgenden werden die Voraussetzungen zur Borbestimmung in Silicium diskutiert und anschließend die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Testmessungen an dünnen Siliciumproben vorgestellt.

### Messprinzip und Vorüberlegungen

Das Prinzip für die Messung von Lithium in dünnen Proben ist detailliert in [57] und [274] beschrieben. Weil die  $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)$ -Reaktion einen ähnlichen Mechanismus wie der neutroneninduzierte  $^6\text{Li}$ -Zerfall besitzt, ist das Prinzip der quantitativen Bestimmung von Lithium auch auf Bor anwendbar. Eine Probe geringer Dicke wird hierzu in einem Winkel von  $25^\circ$  zur Einfallrichtung in einen Neutronenstrahl eingebracht. Die bei der Neutroneneinfangreaktion  $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$  (Anmerkung<sup>21</sup>) bzw.  $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)^7\text{Li}$  entstehenden Reaktionsprodukte fliegen aufgrund der Impulserhaltung in jeweils genau entgegengesetzte Richtungen<sup>22</sup>. Die beiden Teilchen, ein  $\alpha$ -Teilchen und ein  $^7\text{Li}$ -Kern im Fall von Bor, können anschließend in zwei flächigen, beidseitig und parallel zur Probenfläche angeordneten ortsauflösenden Siliciumdetektoren koinzident erfasst werden. Aus den Einschlagpositionen in den Detektoren kann der Ort der Teilchenemission rekonstruiert werden. Die Anzahl der koinzident gemessenen Alphateilchen und Lithiumkerne ist proportional zum Borgehalt der Probe. Absolutwerte können nach Kalibrierung mit einer ebenfalls dünnen Referenzprobe mit bekannter Konzentration errechnet werden. In Abbildung 5.13 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

Weder Bor noch Silicium sind Reinelemente. Die Häufigkeit des für die Reakti-

<sup>21</sup> Da das Triton das leichtere Produkt ist, wird die Reaktion gelegentlich auch mit  $^6\text{Li}(\text{n},\text{t})^4\text{He}$  abgekürzt.

<sup>22</sup> Dies gilt im Laborsystem und im Schwerpunktsystem. Die kinetische Energie der an der Reaktion beteiligten kalten Neutronen ist nämlich vernachlässigbar. Zudem kann das Bor vor dem Einfang als ruhend angenommen werden.

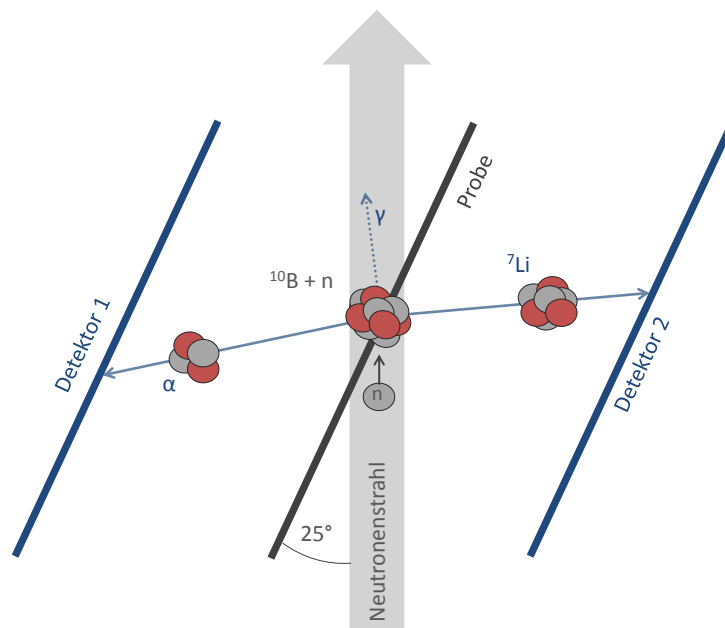


Abbildung 5.13: Schematischer Aufbau des koinzidenten Bor nachweises über die Neutroneneinfangreaktion. Das angeregte Lithiumion emittiert bereits nach kurzer Flugstrecke ein Gammaquant.

on relevanten Borisotops  $^{10}\text{B}$  ist dabei jedoch um den Faktor 2,6 größer als im Fall des Lithiums. Der thermische Wirkungsquerschnitt für die  $(n, \alpha)$ -Reaktion liegt sogar 4,1-mal höher. Diesen Vorteilen der Bor-Neutroneneinfangreaktion stehen jedoch die wesentlich geringeren Reichweiten ihrer Reaktionsprodukte in Materie gegenüber. Dies liegt allgemein im kleineren Q-Wert und den daraus resultierenden geringeren kinetischen Energien begründet, sowie speziell beim  $^7\text{Li}$ -Kern mit seinem vergleichsweise großen  $Z$ .

Hinzu kommt die bereits beschriebene Aufspaltung in zwei Ausgangskanäle nach Einfang eines Neutrons durch  $^{10}\text{B}$ , wobei neben dem  $\alpha$ -Teilchen entweder ein  $^7\text{Li}$ -Kern im Grundzustand oder mit einer hohen Wahrscheinlichkeit von 94 % ein angeregter  $^7\text{Li}^*$ -Kern entstehen kann. Letzterer regt sich bekanntlich über die prompte Gamma-Emission mit einer Energie von 478 keV ab. In diesem Fall handelt es sich um ein Dreikörperproblem mit einer Winkelverteilung der Ausgangsprodukte. Der Einfluss des Rückstoßes des Gammaquants ist jedoch gering. Da für die durchgeführten Testmessungen keine Ortsabhängigkeit

ausgewertet wurde, wurde die Winkelverteilung zudem nicht weiter betrachtet.

Die Stopping Power und die Reichweite der Reaktionsprodukte wurden mit dem Programm SRIM [275] berechnet. Den limitierenden Faktor hinsichtlich der maximal sinnvollen Dicke stellen die  ${}^7\text{Li}$ -Ionen dar, deren Reichweite in Silicium bei einer Energie von 840 keV  $2,3\ \mu\text{m}$  beträgt. Diese Kinetik gilt für den dominanten Pfad, welcher die prompte Gammaemission beinhaltet. Um Schwächung und Streuung zu minimieren, ist eine geringe Dicke von Vorteil. Jedoch sinkt dann auch die Anzahl der Targetkerne pro Flächeneinheit. Für weitere Effekte die zu Verlusten und/oder einer Verringerung der Ortsauflösung führen können siehe [274].

### Durchführung und Messergebnisse

Für die Testmessungen am FRM II in Garching wurden von KRENCKEL am ISE Proben mit einer Dicke bis hinab zu  $1\ \mu\text{m}$  durch einen mehrstufigen Ätzprozess hergestellt. Das Material selbst stammt aus einem Czochralski-Prozess. Die Borkonzentration liegt unter der Nachweisgrenze für die klassische PGAA. Zudem kann die Borverteilung als homogen angenommen werden. Für die Präparation wurden die Wafer zunächst mechanisch auf etwa  $70\ \mu\text{m}$  Dicke geschliffen und anschließend schrittweise durch Plasma-Ätzen mit Argon auf die gewünschte Dicke gebracht. Die Dicke der Zwischen- und Endresultate wurde mit Weißlicht-Interferometrie ermittelt [272].

Die dünnen Wafer wurden an dem eingangs genannten Aufbau gemessen, welcher in dieselbe Vakuumkammer eingebaut wurde, in der sonst die konventionellen PGAA-Messungen durchgeführt werden. Aufgrund der wenigen Zählergebnisse pro Zeiteinheit wurde die Testmessung über Nacht durchgeführt.

Abbildung 5.14 zeigt, dass eine Bormessung prinzipiell möglich ist. Aufgetragen sind die Energiekorrelationen der koinzidenten Messung. Die Energie  $E_1$  wurde im Detektor 1 und der zugehörige Wert  $E_2$  im Detektor 2 registriert. Der senkrechte „Peak“ ist vermutlich von einer einseitigen Oberflächenkontamination überlagert. Der horizontale „Peak“ rechts ist ebenfalls deutlich zu erkennen. Letzterer stellt offenbar die innere und eigentlich zu messende Borkonzentra-

tion dar. Die einseitige Kontaminierung könnte durch die offene Lagerung der Probe vor dem Einbringen in das Probenrähmchen verursacht worden sein. Eine quantitative Bestimmung konnte allerdings noch nicht durchgeführt werden, da die Elektronik keine ausreichend niedrigen Triggerschwellen unterstützt und somit ein Teil des Signals verloren ist (Ausdünnung unterhalb der Energie von 600 keV). Die deutlichen Beiträge im niedrigen Energiebereich werden durch zufällige Koinzidenzen mit Untergrundteilchen verursacht. [276]

### Ausblick

Die Koinzidenzmethode ermöglicht prinzipiell eine Borbestimmung in Silicium und bietet sich damit als neue Methodik zur Analytik geringer Borgehalte an. Bis zu einer tatsächlichen Anwendung in der quantitativen Boranalytik müsste

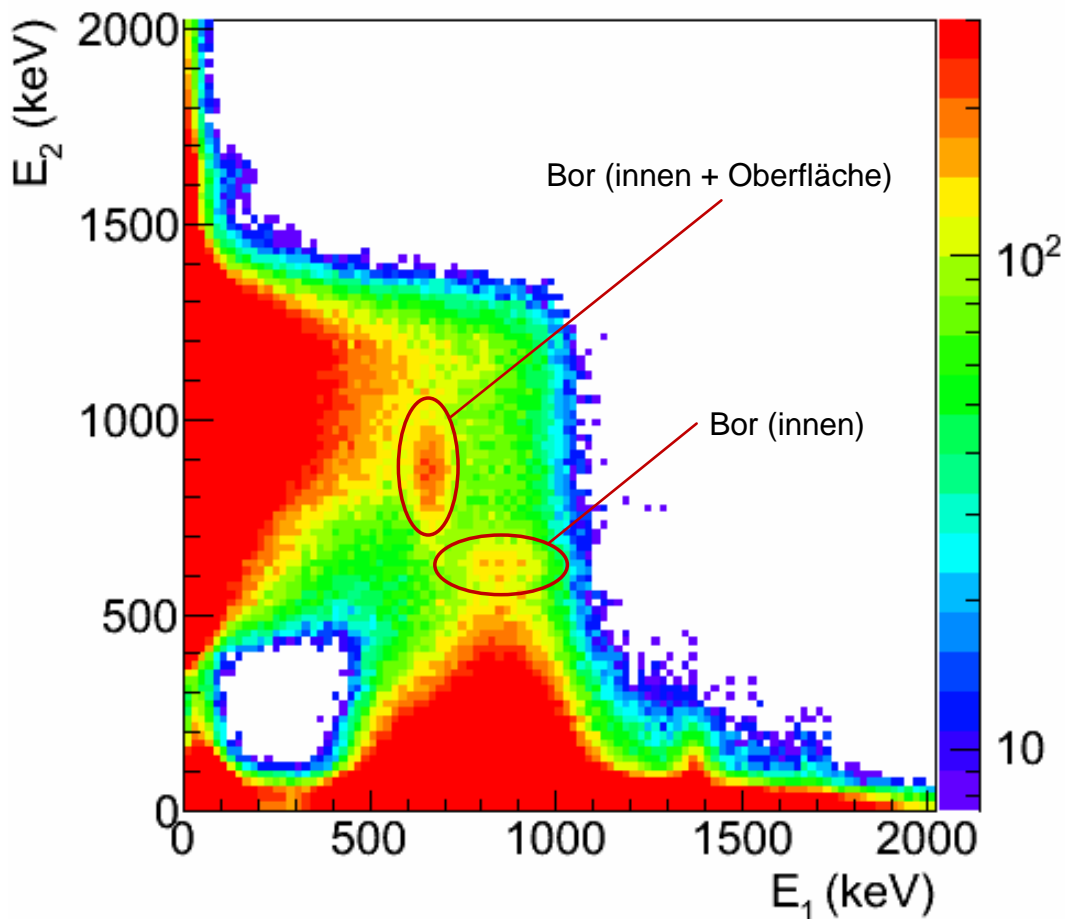


Abbildung 5.14: Energiekorrelationsspektrum der Bormessung am 1 µm-Si-Wafer. Grafische Darstellung von J. LICHTINGER.



der in Garching zur Lithiumdetektion entwickelte Aufbau jedoch mit einer hinsichtlich der Bordetektion optimierten Elektronik ausgestattet werden, welche u. a. die Einstellung niedrigerer Triggerschwellen erlaubt.

Ein weiterer Punkt ist die Minimierung von Kontaminationen, da bereits einzelne elektrostatisch auf die Probenoberfläche gezogene Staubpartikel aus der Luft wesentlich höhere Borgehalte aufweisen können als das zu untersuchende Material. Daher ist die Sauberkeit während Probenpräparation und Messung von essentieller Bedeutung für diese Methode. Lokale Kontaminationen lassen sich zwar bis zu einem gewissen Grad herausrechnen, es erhöht sich aber den Untergrund und somit auch die Nachweisgrenzen. Nicht zuletzt bewegt sich die am ISE in Freiburg durchgeführte Probenpräparation an der Grenze des technisch Machbaren und ist somit derzeit für größere Probensätze zu aufwendig. Bei der Präparation multikristalliner Proben bestünde zudem die Gefahr des Reißens an den Korngrenzen. So bliebe die Methode hier höchstens für Einzelmessungen anwendbar.

Wird die Koinzidenzbedingung verworfen, so lässt sich diese Methode auch auf dickere Proben anwenden (siehe [274] und [277]). Großflächigere Detektorarrays können diesen Nachteil teilweise kompensieren [274].

Das koinzidente Messverfahren könnte jedoch potentiell für sogenanntes *Kerfless Wafering* eingesetzt werden, bei dem im Gegensatz zur konventionellen Waferherstellung kein Verschnitt durch Sägen entsteht. Durch den Einsatz von Drahtsägen entstehen sonst normalerweise Materialverluste von bis zu 50 %. Beim *Kerfless Wafering* wird der Wafer durch Abscheidung direkt aus einer Flüssigkeit oder aus der Gasphase gewonnen. Diese Wafer können dann von vornherein sehr dünn hergestellt werden. Der präparative Aufwand zur Probengewinnung würde hier entsprechend geringer ausfallen [272]. In das *Kerfless Wafering* wird derzeit von mehreren Startup-Unternehmen einige Entwicklungsarbeit gesteckt, um mit diesem Ansatz weiter Material und Kosten zu sparen. Diese Technik könnte in den nächsten Jahren an Bedeutung gewinnen [278].

## 5.7 Zusammenfassung

Die Boranalyse mittels PGAA eignet sich gut zur Untersuchung der Scheil-Verteilung im p-typ Silicium und zur Konzentrationsbestimmung in verschiedenen Tiegelmaterialien. Messungen der Borkonzentration wurden an insgesamt fünf verschiedenen Ingots durchgeführt:

- Für den Block 68 aus p-Typ-Si wurde ein Vertikalschnitt untersucht. Der Konzentrationsverlauf zeigt ein nahezu perfektes Scheil-Profil. Der zur Überprüfung ermittelte Segregationskoeffizient für Bor in Silicium stimmt genau mit dem Literaturwert nach [269] von  $k = 0,8$  überein.
- Im Block 73 aus n-Typ-Si liegen die Borwerte unter der erreichbaren Nachweisgrenze. Daher konnten die Proben zur Bestimmung des Nulleffekts genutzt werden und für einzelne Proben eine, unter idealen Bedingungen gültige, Nachweisgrenze von  $17 \text{ ppm}_w$  abgeschätzt werden.
- Am tiegelseitigen Rand des Horizontalschnittes von Block 67 (p-Typ) könnte eine leichte Eindiffusion durch Bor Ursache für einen schwach erhöhten Wert sein.
- Block 96 wurde stichprobenartig zur Kontrolle untersucht und zeigte die erwarteten Borwerte.
- Im sogenannten Zebrastreifen-Ingots wurde vom ISE zu Testzwecken während der Erstarrung alternierend Bor und Phosphor zudotiert. Hier zeigte sich, dass die PGAA-Ergebnisse gut mit der vom ISE geplanten Konzentration übereinstimmen. Zusammen mit der in der Arbeit von KARCHES [56] beschriebenen Methode der Phosphorbestimmung konnten in einer ausgewählten Probe Bor und Phosphor analysiert werden. Im Projekt konnte also gezeigt werden, dass eine vollständige Charakterisierung der beiden Dotierstoffe in Solarsilicium mit Techniken der Neutronenaktivierung machbar ist.

Neben den Ingots wurden diverse Feedstock und Tiegelmaterialien auf Borgehalte untersucht. In Feedstockmaterialien war darüber hinaus auch der Wasserstoffgehalt interessant. Die Messungen zeigten hierbei, dass Wasserstoffgehalte

ab wenigen ppm<sub>w</sub> reproduzierbar nachgewiesen werden können. Die meisten alternativen Verfahren zur Wasserstoffbestimmung sind oberflächensensitiv und eignen sich nicht so gut zur Bulkbestimmung wie die PGAA. Es ist aber gerade auch die Gesamtkonzentration, deren Kenntnis für die Solarzellenproduktion von Bedeutung ist.

Die PGAA-Ergebnisse von Solarsilicium können insgesamt als gut reproduzierbar bezeichnet werden. Zudem ist der präparative Aufwand sehr gering (u. U. Sägen und Ätzen – entfällt bei Granulaten). Die Messungen sind i. d. R. nicht übermäßig zeitintensiv – der zeitliche Aufwand bewegt sich im Bereich einer halben Stunde bis vier Stunden je nach Probenmenge und Konzentration.

Zur Boranalyse niedrigerer Konzentrationen wurde erstmals eine von LICHTINGER am FRM II (ursprünglich zur Lithiummessung) entwickelte Messmethode eingesetzt, die die Reaktionsprodukte von  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  koinzident erfasst. Nach einem erfolgreichen Test in Garching lässt sich zusammenfassend sagen, dass ein Bornachweis in Silicium prinzipiell mit dieser Koinzidenzmethode funktioniert. Bis zu einer praktischen Anwendung und quantitativen Bestimmung müssten zukünftig noch Modifikationen an der Elektronik durchgeführt und getestet werden. Eine mögliche zukünftige Anwendung wäre z. B. im Bereich des Kerfless Wafering zu suchen.



# Anhang A

## Daten und Tabellen



# Eingesetzte Software

- **Bildbearbeitung:** Adobe Photoshop Elements 12.0 ; GIMP 2.8;  
MS PowerPoint2010; MS Paint (Windows 7)
- **Erstellung von Graphen:** Gnuplot 5.0; Origin 7G; MS Excel 2010
- **Messung und Datenaufbereitung:** Hypermet PC 5.0.1 in DOSBox 0.74;  
ProSpeRo; Genie 2000 3.2.1; Strawberry Perl 5.22; MS Excel 2010;  
Open Office Calc 4
- **Simulation:** SRIM 2008
- **Statistik:** R 3.2.3, LibSVM 3.20, MS Excel 2010
- **Textverarbeitung:** TeXnicCenter 2.02; MikTeX 2.9; L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>;  
Adobe Acrobat 9 Pro
- **Zitierung:** Citavi 5; BibTeX 99d





# HPGe-Detektoren

Tabelle A.1: Verwendete HPGe-Detektoren für die INAA am TRIGA Mainz. Sie wurden in dieser Arbeit mit der Farbe ihrer Bleiburgen bezeichnet. Zusätzlich ist die institutseigene Nummerierung angegeben.

<b>Detektor</b>	<b>ROT</b>	<b>GRÜN</b>
IfK-Bez.	Detektor Nr. 26	Detektor Nr. 48
Typ	p-type koaxial	p-type koaxial, extended Range
rel. Effizienz	20%	72,6%
Fenster	Alu	Carbon
Auflösung (bei 1332 keV)	1,85 keV	2,1 keV
benutzter E-Bereich	40 keV - 4000 keV	15 keV - 2000 keV
<b>Detektor</b>	<b>BLAU</b>	<b>GRAU</b>
IfK	Detektor Nr. 49	Detektor Nr. 44
Typ	p-type koaxial	p-type koaxial
rel. Effizienz	64%	29,2%
Fenster	Carbon	Alu
Auflösung (bei 1332 keV)	1,92 keV	2,5 keV*
benutzter E-Bereich	40 keV - 4000 keV	40 keV - 4000 keV



# Daten (Kalkstein)

Tabelle A.2: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Ia. Legende (gilt auch für alle folgenden Kalkstein-Tabellen): 10M/30M = Kurzzeitbestrahlungen mit 10/30 min Messdauer; 1d/7d/2W/6W Langzeitbestrahlung mit 1 d/7 d/2 Wochen/6 Wochen Abklingzeit; MW = Mittelwert mehrerer Messungen; n.v. = nicht vorhanden; *kursiv* = Wert ersetzt nach 4.23; CH = Châtillon; HM = Haudiomont; LF = La Falouse; LSPI = Le Spitz; MA = Maidières; MB = Merschelbruch; NO = Norroy; TG = Tongeren; VILA = Villa Larry.

Bezeichnung	Al (10M)		As (1d, 7d)		Br (1d)		Ce (6W)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )
CH_A-1	474	6,3%	0,281	9,7%	0,943	8,3%	1,088	11,9%
CH_A-2	604	6,1%	0,325	9,1%	0,877	8,6%	1,014	12,0%
CH_A-3	507	6,2%	0,252	10,9%	0,976	8,3%	1,090	11,5%
CH_B-1	1120	6,0%	0,544	7,5%	0,885	8,5%	1,953	9,9%
CH_B-2	908	6,1%	0,387	8,7%	0,786	8,8%	1,704	10,4%
CH_B-3	1247	6,0%	0,442	9,1%	0,981	8,4%	1,729	10,1%
HM_A-1	1739	6,2%	0,865	7,0%	1,374	7,1%	2,071	9,6%
HM_A-2	2458	6,1%	1,112	7,1%	2,024	7,2%	2,646	8,8%
HM_A-3	2689	6,1%	1,440	6,8%	1,396	6,6%	2,590	8,6%
HM_C-1	521	6,2%	0,385	8,1%	1,333	6,2%	1,028	10,3%
HM_C-2	531	6,1%	0,358	8,6%	1,494	6,4%	1,191	9,9%
HM_C-3	461	6,2%	<i>0,324</i>	<i>11,1%</i>	1,345	7,4%	0,931	9,7%
LF_A-1	525	6,2%	0,364	7,6%	1,049	8,5%	1,054	10,6%
LF_A-2	19	13,4%	0,077	16,8%	<i>0,794</i>	<i>9,2%</i>	0,316	19,1%
LF_A-3	465	6,3%	0,335	12,3%	0,600	10,0%	0,763	11,0%
LF_B-1	323	6,4%	0,251	11,7%	3,283	7,4%	1,588	9,3%
LF_B-2	280	6,3%	0,208	12,4%	2,570	7,6%	1,474	9,5%
LF_B-3	143	6,7%	<i>0,169</i>	<i>14,1%</i>	2,517	7,5%	1,346	9,5%
LSPI_1178-1	374	7,7%	1,058	6,8%	0,261	18,3%	13,126	7,4%
LSPI_1178-2	382	7,5%	0,918	6,7%	0,303	17,0%	11,082	7,4%
LSPI_1178-3	742	7,2%	0,478	8,8%	0,541	11,3%	8,720	7,5%
LSPI_1181-1	704	7,1%	1,716	7,5%	0,406	14,0%	9,537	7,5%
LSPI_1181-2	971	7,0%	2,497	7,0%	0,389	20,4%	10,439	7,5%
LSPI_1181-3	517	7,2%	1,511	7,0%	0,370	13,5%	9,093	7,6%
LSPI_1202-1	361	6,0%	1,935	6,1%	0,942	6,6%	2,018	9,3%
LSPI_1202-2	595	5,7%	1,822	6,9%	0,489	8,4%	1,823	11,4%
LSPI_1202-3	783	5,8%	2,910	6,1%	0,971	6,7%	1,829	11,7%
LSPI_1208-1	1264	7,0%	1,024	7,8%	<i>0,901</i>	<i>18,9%</i>	2,608	9,5%
LSPI_1208-2	509	7,0%	0,748	8,2%	<i>0,901</i>	<i>18,9%</i>	2,381	8,8%
LSPI_1208-3	517	7,0%	0,906	7,5%	0,901	18,9%	2,016	9,3%
LSPI_1236-1	676	7,0%	0,784	7,2%	0,459	8,2%	2,757	9,2%
LSPI_1236-2	483	7,0%	0,730	7,2%	0,373	8,6%	2,886	8,8%
LSPI_1236-3	485	7,0%	0,567	7,1%	0,482	8,1%	2,089	9,8%
LSPI_1238-1	611	7,1%	0,102	11,4%	<i>0,349</i>	<i>13,8%</i>	2,187	9,5%
LSPI_1238-2	540	7,1%	0,085	12,4%	0,349	13,8%	1,936	9,5%
LSPI_1238-3	456	7,0%	0,095	10,3%	<i>0,349</i>	<i>13,8%</i>	2,318	8,9%
LSPI_1247-1	393	7,1%	0,644	7,1%	0,404	12,2%	1,457	10,7%
LSPI_1247-2	449	7,1%	0,931	7,2%	0,428	23,0%	2,064	9,2%
LSPI_1247-3	710	7,0%	1,091	6,9%	0,437	11,3%	1,827	9,4%
LSPI_1249-1	624	7,0%	1,179	7,0%	0,429	9,6%	2,442	9,5%
LSPI_1249-2	776	7,0%	1,592	7,0%	0,519	10,9%	2,430	8,9%
LSPI_1249-3	693	7,0%	1,112	7,1%	0,504	11,1%	2,896	8,4%
LSPI_1266-1	541	7,0%	0,067	13,3%	0,302	11,0%	1,976	9,4%
LSPI_1266-2	529	7,0%	0,906	7,0%	0,504	13,0%	2,164	8,9%
LSPI_1266-3	588	7,0%	0,081	8,8%	0,343	10,4%	2,457	8,5%
LSPI_1343-1	560	4,0%	2,994	6,8%	0,254	9,4%	1,080	13,0%
LSPI_1343-2	518	4,0%	2,672	6,9%	0,255	8,9%	1,173	11,7%
LSPI_1343-3	551	4,0%	3,526	6,8%	0,946	7,1%	1,602	9,9%

Tabelle A.3: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Ib.

	<b>Al</b> (10M)		<b>As</b> (1d, 7d)		<b>Br</b> (1d)		<b>Ce</b> (6W)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	1822	5,6%	8,842	6,3%	1,618	7,6%	3,402	9,0%
MA_1-2	1856	5,7%	5,158	6,3%	1,220	8,5%	5,389	7,9%
MA_1-3	966	5,7%	3,626	6,7%	0,791	9,5%	3,089	9,7%
MA_2-1	1307	5,6%	8,529	6,0%	2,212	7,7%	7,228	7,6%
MA_2-2	1664	5,6%	7,272	6,3%	1,645	7,6%	4,316	8,5%
MA_2-3	655	5,7%	5,722	6,4%	1,233	7,9%	3,480	8,1%
MA_3-1	1866	5,6%	4,621	6,0%	2,121	7,6%	6,217	8,2%
MA_3-2	425	5,8%	1,464	6,1%	1,299	8,1%	4,358	9,1%
MA_3-3	413	5,7%	1,486	6,2%	1,219	8,5%	4,372	8,6%
MA_4-1	1089	5,6%	1,373	6,2%	2,179	7,7%	4,326	8,9%
MA_4-2	900	5,6%	1,961	6,1%	1,809	7,9%	4,078	8,5%
MA_4-3	1247	5,6%	2,593	6,0%	2,767	7,4%	5,617	8,0%
MA_5-1	549	5,9%	2,249	6,1%	0,722	6,9%	2,537	8,4%
MA_5-2	831	5,6%	6,573	6,1%	0,852	6,7%	2,929	8,2%
MA_5-3	933	5,6%	2,686	6,2%	0,922	8,4%	3,400	8,2%
MA_A-1	1944	6,7%	24,713	6,5%	1,681	7,5%	7,572	9,0%
MA_A-2	2684	6,7%	20,237	6,4%	1,482	8,0%	7,563	9,3%
MA_A-3	1837	6,7%	18,673	7,1%	1,306	8,5%	6,462	9,2%
MB_1-1	230	6,6%	0,107	9,4%	0,174	18,6%	0,711	12,2%
MB_1-2	220	6,6%	0,143	9,9%	0,144	20,7%	0,714	12,9%
MB_1-3	2285	6,4%	0,312	7,5%	0,329	13,3%	3,051	8,9%
MB_2-1	616	6,1%	0,291	9,5%	0,383	13,3%	0,987	11,1%
MB_2-2	455	6,2%	0,084	17,4%	0,237	13,5%	0,735	12,0%
MB_2-3	113	6,7%	0,128	12,2%	0,319	12,1%	0,661	14,0%
MB_3-1	67	9,2%	0,127	9,7%	0,459	7,6%	0,771	8,2%
MB_4-1	485	7,3%	0,097	10,6%	0,227	9,2%	1,233	8,1%
MB_5-1	157	7,7%	0,055	15,3%	0,261	12,4%	1,840	7,6%
MB_6-1	157	7,5%	0,043	18,6%	0,227	8,9%	1,512	7,6%
NO_A-1	1208	7,2%	1,218	6,2%	1,637	7,1%	4,636	7,7%
NO_A-2	1189	7,2%	3,015	6,2%	1,569	7,3%	4,395	8,0%
NO_A-3	1221	6,5%	1,156	6,4%	1,532	7,3%	4,477	8,1%
NO_B-1	1121	6,5%	0,470	7,6%	0,750	10,4%	3,633	8,2%
NO_B-2	1199	6,5%	0,628	8,2%	0,755	8,8%	3,523	8,2%
NO_B-3	992	6,4%	1,121	7,4%	0,863	8,3%	4,161	7,9%
NO_C-1	474	6,3%	0,538	7,5%	0,791	8,7%	1,958	11,4%
NO_C-2	497	6,2%	0,895	6,7%	0,902	8,1%	1,984	10,9%
NO_C-3	495	6,2%	0,424	8,7%	0,772	9,4%	2,031	10,8%
NO_E-1	426	6,9%	0,693	6,5%	0,761	9,2%	2,054	8,9%
NO_E-2	423	6,6%	0,670	7,0%	0,511	10,8%	2,105	8,8%
NO_E-3	530	6,6%	0,829	8,5%	0,708	8,9%	1,878	8,9%
NO_F-1	439	6,4%	0,809	7,1%	0,659	9,3%	2,537	9,9%
NO_F-2	587	6,4%	1,651	6,5%	0,840	9,2%	3,211	9,3%
NO_F-3	434	6,4%	0,941	9,2%	0,645	10,6%	2,701	10,0%
NO_G-1	1042	6,2%	1,732	6,9%	0,884	8,9%	2,471	11,7%
NO_G-2	1330	6,2%	3,273	6,8%	0,916	8,4%	2,752	11,0%
NO_G-3	979	6,2%	2,449	6,3%	1,120	7,6%	3,268	9,8%
NO_I-1	537	6,5%	1,702	6,8%	0,555	10,0%	2,371	9,3%
NO_I-2	767	6,4%	2,896	6,8%	0,538	10,5%	3,222	7,9%
NO_I-3	568	6,5%	1,666	7,8%	0,572	9,5%	2,552	8,1%

Tabelle A.4: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelprouben, Teil-Ic.

	<b>Al</b> (10M)		<b>As</b> (1d, 7d)		<b>Br</b> (1d)		<b>Ce</b> (6W)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
NO_Nr-01-1-1	513	6,8%	4,392	4,4%	0,544	4,5%	2,366	6,7%
NO_Nr-01-1-2	512	6,1%	1,805	4,4%	0,716	3,9%	2,054	7,2%
NO_Nr-01-1-3	480	5,8%	2,052	4,4%	0,559	4,5%	2,590	5,1%
NO_Nr-01-2-1	682	5,7%	0,788	4,7%	0,570	4,8%	3,633	4,5%
NO_Nr-01-2-2	1214	5,6%	0,897	4,9%	0,740	4,8%	4,194	4,6%
NO_Nr-01-2-3	1085	5,7%	0,633	5,0%	0,715	4,7%	3,990	4,6%
NO_Nr-01-3-1	434	5,8%	1,021	4,5%	0,577	4,7%	2,013	7,8%
NO_Nr-01-3-2	594	5,7%	1,327	4,5%	0,652	4,4%	2,055	7,6%
NO_Nr-01-3-3	467	5,7%	1,771	4,5%	0,584	4,4%	2,214	6,9%
NO_Nr-02-4-1	572	5,6%	1,526	6,7%	<i>0,711</i>	<i>9,4%</i>	2,360	10,3%
NO_Nr-02-4-2	734	5,6%	2,240	6,1%	0,680	10,0%	2,417	11,0%
NO_Nr-02-4-3	550	5,7%	1,576	6,2%	0,743	8,8%	2,628	9,4%
NO_Nr-04-5-1	1202	5,6%	1,312	6,5%	1,799	7,9%	7,944	7,7%
NO_Nr-04-5-2	1567	5,6%	0,716	8,4%	1,425	8,4%	9,318	7,5%
NO_Nr-04-5-3	1436	5,6%	1,188	6,4%	1,532	7,8%	9,544	7,5%
NO_Nr-05-6-1	1949	5,6%	15,396	5,9%	2,241	7,0%	6,790	8,0%
NO_Nr-05-6-2	1619	5,6%	17,945	5,8%	2,165	7,0%	6,460	8,1%
NO_Nr-05-6-3	1536	5,6%	17,435	5,9%	2,258	7,0%	5,302	8,3%
NO_Nr-10-7-1	654	5,7%	3,261	6,0%	0,877	9,5%	5,297	7,5%
NO_Nr-10-7-2	795	5,6%	5,391	5,9%	1,030	7,9%	5,244	7,4%
NO_Nr-10-7-3	482	5,7%	8,339	5,9%	0,671	10,7%	4,501	7,6%
NO_Nr-10-8-1	466	5,6%	1,872	5,8%	0,655	7,0%	4,301	7,4%
NO_Nr-10-8-2	448	5,7%	1,627	5,9%	0,570	6,9%	3,875	7,3%
NO_Nr-10-8-3	1022	5,6%	6,505	5,9%	0,707	6,8%	5,839	7,1%
NO_Nr-11-9-1	863	5,6%	3,764	5,9%	1,212	6,7%	3,320	9,0%
NO_Nr-11-9-2	633	5,6%	3,096	6,4%	1,068	7,2%	3,529	8,7%
NO_Nr-11-9-3	848	5,6%	3,896	6,4%	1,405	6,9%	3,833	7,8%
NO_Pr-01	1025	6,1%	1,997	6,4%	1,335	7,9%	3,313	9,4%
NO_Pr-02	1139	6,1%	6,323	6,6%	0,995	8,2%	5,956	7,7%
NO_Pr-03	<i>856</i>	<i>6,2%</i>	0,129	15,1%	<i>0,916</i>	<i>8,9%</i>	3,405	7,6%
NO_Pr-04	674	6,1%	1,296	6,5%	0,855	8,6%	2,940	7,5%
NO_Pr-05	1148	6,3%	13,786	6,5%	1,550	7,6%	4,992	9,4%
NO_Pr-06	2624	6,2%	11,974	6,0%	1,329	10,0%	44,197	7,0%
NO_Pr-07	513	6,3%	1,419	6,3%	0,651	9,7%	3,703	7,5%
NO_Pr-08	515	6,3%	2,187	6,3%	0,484	9,9%	2,322	8,9%
NO_Pr-09	<i>856</i>	<i>6,2%</i>	0,036	20,2%	<i>0,916</i>	<i>8,9%</i>	0,204	25,9%
NO_Pr-10	775	6,2%	0,304	12,2%	<i>0,916</i>	<i>8,9%</i>	3,885	7,7%
NO_Pr-11	538	6,2%	1,825	6,3%	0,677	10,0%	3,710	7,9%
NO_Pr-12	746	6,2%	2,271	6,2%	0,857	8,7%	7,983	7,4%
NO_Pr-13	934	6,2%	2,705	6,3%	0,971	8,5%	2,953	8,2%

Tabelle A.5: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Id.

	<b>Al</b> (10M)		<b>As</b> (1d, 7d)		<b>Br</b> (1d)		<b>Ce</b> (6W)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
TG_01-247-115	573	6,3%	0,429	8,3%	0,683	9,1%	2,396	8,4%
TG_17-262	513	6,4%	1,547	6,4%	0,729	8,7%	2,092	8,2%
TG_Altaar-1	349	7,2%	0,612	10,4%	1,874	8,5%	3,598	8,6%
TG_Altaar-2	658	7,2%	1,106	9,2%	1,874	8,5%	5,142	8,3%
TG_Altaar-3	838	7,2%	1,403	7,6%	2,095	8,1%	6,557	8,4%
TG_Altaar-3b	843	6,1%	1,748	6,8%	1,838	8,3%	8,212	8,0%
TG_Altaar-4	976	6,1%	2,555	6,8%	2,124	8,4%	9,964	8,0%
TG_Altaar-5	930	6,1%	2,187	6,9%	1,508	9,3%	10,553	7,9%
TG_Architraaf-1	506	7,3%	4,595	6,9%	0,787	9,6%	2,544	9,6%
TG_Architraaf-2	449	7,2%	3,457	7,1%	0,737	9,2%	1,941	10,1%
TG_Architraaf-3	473	7,2%	3,433	6,7%	0,811	9,0%	2,793	9,3%
TG_GRM-2844-1	446	7,3%	2,200	6,5%	0,796	7,5%	2,176	9,2%
TG_GRM-2844-2	361	7,3%	1,852	6,6%	0,800	7,5%	1,931	9,6%
TG_GRM-2844-3	862	7,2%	2,710	6,6%	0,872	7,6%	3,084	8,8%
TG_GRM-6992	392	6,4%	0,684	6,2%	0,831	6,6%	1,935	9,0%
TG_GRM-7047-1	764	6,2%	2,578	6,0%	0,741	9,1%	2,725	8,2%
TG_GRM-7047-2	756	6,2%	2,645	6,1%	0,798	9,0%	3,123	8,2%
TG_GRM-7047-3	587	6,2%	1,885	6,5%	0,423	13,8%	2,607	8,6%
TG_GRM-8084	686	6,3%	0,210	6,9%	0,854	7,0%	2,914	7,9%
TG_TTS-13	460	6,4%	1,325	6,7%	1,074	7,0%	1,718	8,2%
TG_TTS-8	986	6,3%	2,953	6,4%	1,786	7,1%	4,003	7,6%
VILA_Säule-1-1	1762	5,6%	11,507	6,2%	1,524	20,9%	45,111	6,9%
VILA_Säule-1-2	2730	5,6%	13,754	7,1%	1,524	20,9%	44,931	6,9%
VILA_Säule-1-3	2814	5,6%	11,966	6,7%	1,524	20,9%	44,028	7,3%
VILA_Säule-2-1	1217	5,6%	3,381	6,4%	0,993	9,0%	10,352	7,7%
VILA_Säule-2-2	1248	5,7%	3,223	6,1%	1,061	9,6%	17,136	7,4%
VILA_Säule-2-3	2087	5,6%	3,359	6,4%	1,213	9,0%	12,898	7,7%
VILA_Säule-3-1	1366	5,6%	2,949	7,3%	0,947	11,6%	11,527	7,6%
VILA_Säule-3-2	1625	5,6%	2,438	6,2%	0,891	8,9%	12,029	7,2%
VILA_Säule-3-3	1528	5,6%	3,538	6,8%	1,006	15,2%	10,903	8,1%
VILA_Säule-4-1	1950	5,6%	11,168	6,0%	0,807	11,1%	42,661	6,9%
VILA_Säule-4-2	2738	5,6%	15,549	6,2%	0,807	11,1%	37,209	7,0%
VILA_Säule-4-3	2268	5,6%	10,955	6,4%	0,807	11,1%	40,192	7,4%

Tabelle A.6: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIa.

	Co (6W)		Cr (6W)		Cs (6W)		Dy (30M)	
Bezeichnung	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	0,601	7,1%	3,07	8,3%	0,1005	8,5%	0,267	16,8%
CH_A-2	0,654	7,1%	3,28	8,3%	0,1184	8,2%	0,285	14,5%
CH_A-3	0,687	7,1%	3,17	8,2%	0,1117	8,3%	0,326	16,4%
CH_B-1	0,184	7,9%	5,00	8,2%	0,1859	7,6%	0,406	13,1%
CH_B-2	0,180	8,0%	3,95	8,2%	0,1572	7,9%	0,338	14,7%
CH_B-3	0,145	8,3%	4,39	8,2%	0,1769	7,7%	0,360	16,6%
HM_A-1	0,254	7,7%	6,43	8,1%	0,2986	7,4%	0,387	15,6%
HM_A-2	0,384	6,7%	8,76	7,5%	0,4180	6,5%	0,473	13,7%
HM_A-3	0,388	6,7%	8,34	7,5%	0,4092	6,5%	0,488	14,0%
HM_C-1	0,123	8,0%	2,34	8,4%	0,0780	8,5%	0,447	13,6%
HM_C-2	0,255	7,0%	2,52	8,3%	0,0725	8,9%	0,516	12,9%
HM_C-3	0,056	8,0%	2,12	7,9%	0,0613	7,3%	0,479	14,1%
LF_A-1	0,722	7,1%	1,30	9,9%	0,0797	10,0%	0,228	16,9%
LF_A-2	0,670	7,1%	0,38	17,3%	0,0701	10,1%	0,102	23,5%
LF_A-3	0,675	7,1%	1,28	9,8%	0,0616	10,2%	0,178	25,1%
LF_B-1	0,099	9,3%	3,49	8,4%	0,0674	10,2%	0,679	13,0%
LF_B-2	0,083	9,8%	3,09	8,7%	0,0577	11,4%	0,603	12,4%
LF_B-3	0,079	9,5%	2,98	8,6%	0,0191	20,1%	0,640	12,7%
LSPI_1178-1	0,193	7,7%	3,16	8,4%	0,0402	13,6%	0,499	13,4%
LSPI_1178-2	0,211	7,6%	3,75	8,0%	0,0306	16,9%	0,451	15,1%
LSPI_1178-3	0,164	7,6%	3,74	8,0%	0,0527	11,0%	0,500	13,5%
LSPI_1181-1	0,214	7,3%	3,96	7,9%	0,0894	9,4%	0,560	14,3%
LSPI_1181-2	0,276	7,1%	5,72	7,8%	0,1207	8,2%	0,642	12,7%
LSPI_1181-3	0,296	7,3%	4,45	8,0%	0,0744	10,3%	0,523	13,5%
LSPI_1202-1	0,279	7,2%	2,80	9,1%	0,0408	13,4%	0,257	21,5%
LSPI_1202-2	0,218	9,9%	3,35	9,2%	0,0576	13,7%	0,231	23,0%
LSPI_1202-3	0,522	7,2%	3,49	8,3%	0,0814	14,1%	0,374	20,9%
LSPI_1208-1	0,249	7,9%	4,65	8,4%	0,1586	8,5%	0,291	16,4%
LSPI_1208-2	0,546	7,1%	2,93	8,2%	0,0599	8,4%	0,291	16,4%
LSPI_1208-3	1,140	7,0%	3,22	8,2%	0,0369	11,4%	0,291	16,4%
LSPI_1236-1	0,928	7,0%	4,99	8,1%	0,0694	8,6%	0,291	16,4%
LSPI_1236-2	0,463	7,1%	4,37	8,2%	0,0329	10,1%	0,291	16,4%
LSPI_1236-3	0,065	10,7%	3,36	8,4%	0,0509	12,3%	0,435	15,4%
LSPI_1238-1	0,136	8,4%	1,40	9,6%	0,0541	12,0%	0,291	16,4%
LSPI_1238-2	0,139	8,7%	1,57	9,1%	0,0472	13,2%	0,291	16,4%
LSPI_1238-3	0,641	7,1%	1,47	9,5%	0,0466	9,7%	0,291	16,4%
LSPI_1247-1	0,079	10,1%	2,91	8,3%	0,0364	15,8%	0,291	16,4%
LSPI_1247-2	0,625	7,1%	3,43	8,2%	0,0326	11,2%	0,291	16,4%
LSPI_1247-3	0,540	7,1%	3,76	8,2%	0,0637	8,3%	0,291	16,4%
LSPI_1249-1	0,071	12,5%	3,74	9,1%	0,0509	15,8%	0,291	16,4%
LSPI_1249-2	0,110	9,3%	3,78	8,4%	0,0851	10,4%	0,461	15,1%
LSPI_1249-3	0,586	7,1%	3,75	8,3%	0,0548	8,7%	0,291	16,4%
LSPI_1266-1	0,078	9,4%	1,37	9,8%	0,0397	13,2%	0,291	16,4%
LSPI_1266-2	1,200	7,0%	1,30	8,9%	0,0443	9,9%	0,291	16,4%
LSPI_1266-3	0,430	7,1%	1,39	8,4%	0,0524	8,1%	0,291	16,4%
LSPI_1343-1	0,147	9,0%	2,91	8,9%	0,0623	13,8%	0,291	16,4%
LSPI_1343-2	0,112	9,6%	2,55	8,6%	0,0443	14,5%	0,123	18,9%
LSPI_1343-3	0,570	7,1%	3,07	8,2%	0,0371	12,1%	0,291	16,4%



Tabelle A.7: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIb.

Bezeichnung	Co (6W)		Cr (6W)		Cs (6W)		Dy (30M)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	0,648	7,3%	7,34	8,2%	0,1535	9,6%	0,733	12,3%
MA_1-2	0,201	7,6%	5,37	8,0%	0,1249	8,2%	0,629	12,9%
MA_1-3	0,197	9,2%	3,25	9,9%	0,0941	12,5%	0,464	15,9%
MA_2-1	0,331	7,4%	7,85	7,7%	0,1905	7,7%	0,419	14,1%
MA_2-2	0,318	8,0%	9,48	8,0%	0,1640	9,2%	0,522	15,3%
MA_2-3	0,156	7,8%	5,38	7,9%	0,0591	10,2%	0,515	13,0%
MA_3-1	0,378	7,9%	9,27	8,0%	0,1968	9,0%	0,604	12,6%
MA_3-2	0,094	11,0%	5,13	8,4%	0,0779	11,3%	0,546	13,4%
MA_3-3	0,130	8,4%	5,35	7,9%	0,0308	14,1%	0,490	13,0%
MA_4-1	0,524	7,7%	5,90	8,6%	0,1462	9,8%	0,526	13,6%
MA_4-2	0,584	7,1%	5,89	7,8%	0,0916	8,5%	0,462	16,0%
MA_4-3	2,245	7,0%	7,69	7,8%	0,1645	7,9%	0,565	13,8%
MA_5-1	0,059	10,4%	3,84	7,8%	0,0555	10,0%	0,387	14,6%
MA_5-2	1,491	6,3%	3,96	7,9%	0,0758	8,7%	0,334	16,0%
MA_5-3	0,105	8,3%	4,18	7,8%	0,0990	8,1%	0,407	13,8%
MA_A-1	0,333	6,8%	9,76	8,5%	0,2300	7,1%	1,112	13,1%
MA_A-2	0,238	7,4%	7,14	9,4%	0,1637	8,0%	1,054	12,3%
MA_A-3	0,205	7,5%	7,58	9,3%	0,1468	8,3%	0,886	13,3%
MB_1-1	0,095	9,0%	0,54	15,1%	0,0485	10,7%	0,581	14,0%
MB_1-2	0,093	9,2%	0,54	16,9%	0,0399	10,9%	0,581	14,0%
MB_1-3	0,203	7,9%	3,03	9,4%	0,1918	7,7%	0,581	14,0%
MB_2-1	0,437	7,2%	2,38	9,7%	0,1227	7,9%	0,131	26,7%
MB_2-2	0,110	8,6%	0,63	16,9%	0,0309	12,4%	0,123	27,0%
MB_2-3	0,060	10,9%	0,46	23,8%	0,0616	9,9%	0,107	23,7%
MB_3-1	0,136	6,9%	0,77	8,6%	0,0244	9,8%	0,183	21,8%
MB_4-1	0,133	6,9%	2,28	7,5%	0,1077	6,9%	0,288	18,4%
MB_5-1	0,083	7,4%	0,72	9,2%	0,0177	12,7%	0,329	18,3%
MB_6-1	0,072	7,7%	0,73	9,2%	0,0258	9,9%	0,217	19,2%
NO_A-1	0,196	7,2%	7,53	7,4%	0,1222	8,2%	0,678	13,6%
NO_A-2	0,201	7,5%	6,21	7,6%	0,1312	8,4%	0,686	13,0%
NO_A-3	0,170	7,5%	6,93	7,5%	0,1161	8,5%	0,646	13,6%
NO_B-1	0,163	8,3%	4,79	8,9%	0,0785	10,6%	0,537	14,1%
NO_B-2	0,242	7,1%	5,12	8,5%	0,1020	8,5%	0,553	14,0%
NO_B-3	0,185	7,4%	5,48	8,5%	0,0866	9,1%	0,279	14,6%
NO_C-1	0,094	9,0%	5,43	9,8%	0,0354	14,2%	0,480	13,4%
NO_C-2	0,103	8,5%	5,88	9,1%	0,0520	11,5%	0,446	13,3%
NO_C-3	0,095	9,0%	5,05	9,7%	0,0394	13,7%	0,473	13,7%
NO_E-1	0,062	9,4%	5,22	7,8%	0,0461	10,9%	0,440	13,5%
NO_E-2	0,076	9,8%	5,04	7,9%	0,0558	11,4%	0,441	13,1%
NO_E-3	0,109	8,3%	4,91	7,8%	0,0451	11,8%	0,439	13,9%
NO_F-1	0,316	6,9%	4,26	9,4%	0,0362	14,2%	0,464	13,7%
NO_F-2	0,646	6,5%	5,34	8,8%	0,0952	8,8%	0,412	14,8%
NO_F-3	0,169	7,9%	4,70	9,9%	0,0310	18,9%	0,450	13,5%
NO_G-1	0,108	9,0%	2,30	20,3%	0,1007	8,5%	0,336	14,8%
NO_G-2	0,147	7,9%	4,09	12,9%	0,1472	7,6%	0,433	13,2%
NO_G-3	0,174	7,4%	3,30	13,5%	0,1272	7,5%	0,370	14,8%
NO_I-1	0,133	8,3%	4,27	9,0%	0,0447	13,5%	0,499	13,7%
NO_I-2	0,241	6,9%	5,49	7,6%	0,0842	8,7%	0,519	14,7%
NO_I-3	0,149	6,7%	4,48	7,6%	0,0545	8,4%	0,525	13,6%

Tabelle A.8: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIc.

	Co (6W)		Cr (6W)		Cs (6W)		Dy (30M)	
Bezeichnung	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )
NO_Nr-01-1-1	0,192	6,8%	5,15	5,5%	0,0479	11,8%	0,435	13,8%
NO_Nr-01-1-2	0,159	7,3%	5,46	5,4%	0,0661	12,1%	0,470	13,7%
NO_Nr-01-1-3	0,143	5,1%	5,62	4,7%	0,0348	11,5%	0,472	13,0%
NO_Nr-01-2-1	0,056	8,8%	4,75	4,8%	0,0671	7,3%	0,473	14,1%
NO_Nr-01-2-2	0,289	4,3%	5,56	4,9%	0,1308	5,4%	0,553	13,2%
NO_Nr-01-2-3	0,127	6,1%	5,47	4,8%	0,0912	6,6%	0,488	13,6%
NO_Nr-01-3-1	0,179	7,7%	4,91	5,9%	0,0813	10,1%	0,477	13,4%
NO_Nr-01-3-2	0,159	8,2%	5,66	5,7%	0,0813	10,1%	0,662	13,0%
NO_Nr-01-3-3	0,185	6,9%	4,88	5,7%	0,0813	10,1%	0,456	13,6%
NO_Nr-02-4-1	0,220	8,4%	5,80	7,8%	0,0618	13,5%	0,429	13,3%
NO_Nr-02-4-2	0,210	9,0%	6,19	7,9%	0,0917	12,5%	0,390	15,7%
NO_Nr-02-4-3	0,177	9,4%	5,17	8,1%	0,0753	13,0%	0,402	13,9%
NO_Nr-04-5-1	0,110	9,2%	7,98	7,4%	0,1191	8,8%	1,012	11,9%
NO_Nr-04-5-2	0,144	8,3%	10,66	7,3%	0,0966	9,7%	1,062	12,1%
NO_Nr-04-5-3	0,165	7,9%	9,91	7,3%	0,1592	7,8%	1,096	11,6%
NO_Nr-05-6-1	0,581	7,1%	10,34	7,5%	0,1946	9,0%	0,895	12,5%
NO_Nr-05-6-2	0,487	7,3%	9,97	7,5%	0,1712	9,6%	0,931	15,1%
NO_Nr-05-6-3	0,258	8,7%	7,75	7,8%	0,1389	10,9%	0,845	12,3%
NO_Nr-10-7-1	1,249	6,5%	8,37	7,3%	0,0511	12,3%	0,430	15,1%
NO_Nr-10-7-2	0,462	6,7%	7,94	7,2%	0,0731	8,8%	0,549	13,6%
NO_Nr-10-7-3	0,378	6,9%	5,81	7,4%	0,0467	11,7%	0,530	13,4%
NO_Nr-10-8-1	0,312	6,9%	5,87	7,3%	0,0451	11,6%	0,538	12,6%
NO_Nr-10-8-2	0,219	7,0%	5,24	7,3%	0,0647	10,3%	0,643	12,3%
NO_Nr-10-8-3	0,781	6,5%	7,68	7,2%	0,0930	9,0%	0,639	12,9%
NO_Nr-11-9-1	0,137	10,8%	5,66	8,1%	0,1075	13,0%	0,507	12,8%
NO_Nr-11-9-2	0,119	10,3%	5,66	7,9%	0,0549	16,1%	0,554	13,0%
NO_Nr-11-9-3	0,100	8,1%	5,60	7,4%	0,0789	8,2%	0,490	13,4%
NO_Pr-01	0,132	9,1%	3,52	7,9%	0,1136	9,3%	0,438	14,4%
NO_Pr-02	0,461	6,3%	4,69	7,6%	0,0852	7,8%	0,546	14,4%
NO_Pr-03	0,029	12,8%	0,27	17,7%	0,0854	9,1%	0,454	15,2%
NO_Pr-04	0,089	7,3%	4,11	7,5%	0,0732	7,5%	0,439	15,5%
NO_Pr-05	0,822	6,2%	4,73	7,7%	0,1011	7,4%	0,605	15,5%
NO_Pr-06	1,194	6,3%	12,01	7,3%	0,2394	7,3%	3,904	11,2%
NO_Pr-07	0,105	7,2%	2,20	7,7%	0,0550	8,6%	0,602	13,4%
NO_Pr-08	0,212	6,5%	2,47	7,6%	0,0501	8,2%	0,330	14,3%
NO_Pr-09	0,024	11,2%	0,20	19,4%	0,0854	9,1%	0,614	14,1%
NO_Pr-10	0,167	7,5%	3,51	7,7%	0,0688	9,9%	0,322	16,4%
NO_Pr-11	0,259	7,4%	2,32	8,5%	0,0670	13,2%	0,377	15,9%
NO_Pr-12	0,859	6,4%	6,72	7,5%	0,0941	12,9%	1,975	11,1%
NO_Pr-13	0,163	8,1%	5,49	7,5%	0,0856	10,5%	0,534	13,4%

Tabelle A.9: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelp Proben, Teil-III.

	<b>Co</b> (6W)		<b>Cr</b> (6W)		<b>Cs</b> (6W)		<b>Dy</b> (30M)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
TG_01-247-115	0,078	7,3%	3,90	7,3%	0,0664	7,4%	0,456	13,1%
TG_17-262	0,102	8,5%	3,91	7,5%	0,0463	12,1%	0,430	13,5%
TG_Altaar-1	0,069	11,0%	2,38	9,5%	0,0398	16,2%	0,292	18,4%
TG_Altaar-2	0,092	9,9%	4,21	8,7%	0,0682	12,6%	0,641	15,7%
TG_Altaar-3	0,086	10,7%	4,20	9,0%	0,0727	13,4%	0,759	15,2%
TG_Altaar-3b	0,133	8,7%	5,63	8,3%	0,0857	10,8%	0,770	13,6%
TG_Altaar-4	0,198	8,1%	8,20	8,2%	0,1027	10,5%	0,899	13,8%
TG_Altaar-5	0,197	8,0%	6,50	8,3%	0,1713	8,3%	0,954	15,7%
TG_Architraaf-1	0,149	8,6%	4,65	8,5%	0,0640	11,2%	0,441	14,4%
TG_Architraaf-2	0,104	9,2%	3,64	8,8%	0,0585	11,3%	0,402	14,6%
TG_Architraaf-3	0,114	8,7%	4,94	8,5%	0,0772	9,9%	0,347	15,5%
TG_GRM-2844-1	0,169	8,1%	3,65	8,4%	0,0607	11,7%	0,402	15,6%
TG_GRM-2844-2	0,185	8,0%	3,49	8,5%	0,0521	11,8%	0,395	15,8%
TG_GRM-2844-3	0,278	7,6%	4,02	8,5%	0,0693	11,0%	0,739	13,5%
TG_GRM-6992	0,062	9,0%	3,31	7,5%	0,0392	12,7%	0,380	13,3%
TG_GRM-7047-1	0,166	7,5%	5,71	7,5%	0,0832	8,9%	0,484	13,9%
TG_GRM-7047-2	0,167	7,6%	5,46	7,7%	0,0912	8,8%	0,474	14,2%
TG_GRM-7047-3	0,159	8,1%	4,69	8,1%	0,0725	10,7%	0,471	13,8%
TG_GRM-8084	0,196	7,7%	4,92	7,6%	0,0619	12,2%	0,441	13,7%
TG_TTS-13	0,086	6,9%	2,77	7,7%	0,0299	9,3%	0,281	13,8%
TG_TTS-8	0,208	6,5%	6,37	7,5%	0,0887	7,2%	0,551	12,6%
VILA_Säule-1-1	1,734	6,3%	16,79	7,4%	0,2081	8,4%	3,325	11,4%
VILA_Säule-1-2	2,010	6,3%	17,03	7,4%	0,5119	7,0%	3,330	11,7%
VILA_Säule-1-3	2,494	6,6%	13,88	7,8%	0,3039	8,1%	3,612	11,5%
VILA_Säule-2-1	0,437	7,1%	8,49	7,8%	0,0992	9,6%	0,806	13,2%
VILA_Säule-2-2	1,000	6,9%	12,47	7,9%	0,2851	8,9%	0,736	13,1%
VILA_Säule-2-3	0,846	7,0%	9,38	7,9%	0,1918	7,7%	0,882	13,3%
VILA_Säule-3-1	0,384	7,3%	7,51	7,8%	0,0797	10,7%	0,853	14,4%
VILA_Säule-3-2	0,461	6,7%	7,91	7,3%	0,1445	8,3%	0,799	13,8%
VILA_Säule-3-3	0,131	12,7%	9,17	8,0%	0,1428	11,8%	0,911	15,1%
VILA_Säule-4-1	1,879	6,4%	14,97	7,4%	0,1662	8,8%	4,243	11,2%
VILA_Säule-4-2	2,019	6,3%	11,65	7,6%	0,2552	7,5%	4,243	11,3%
VILA_Säule-4-3	1,609	6,9%	12,30	8,0%	0,2338	8,4%	4,142	11,1%

Tabelle A.10: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIa.

	<b>Eu</b>	<b>MW</b>	<b>Fe</b>	<b>(6W)</b>	<b>K</b>	<b>(1d)</b>	<b>La</b>	<b>(1d)</b>
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	0,0634	5,7%	368	7,4%	160,5	7,7%	2,535	6,8%
CH_A-2	0,0651	5,7%	471	7,3%	223,0	7,6%	2,638	6,8%
CH_A-3	0,0643	5,6%	372	7,4%	173,9	7,7%	2,715	6,9%
CH_B-1	0,0905	5,6%	854	7,2%	277,2	7,6%	3,657	6,7%
CH_B-2	0,0872	5,6%	609	7,3%	218,4	7,7%	3,598	6,8%
CH_B-3	0,0882	5,6%	681	7,3%	272,5	7,6%	3,606	6,8%
HM_A-1	0,0901	5,6%	1150	7,2%	460,9	7,3%	3,040	6,7%
HM_A-2	0,1144	5,2%	1818	6,5%	656,5	6,8%	4,014	6,0%
HM_A-3	0,1105	5,1%	1713	6,5%	647,4	6,7%	3,947	5,9%
HM_C-1	0,0686	5,2%	621	6,6%	108,6	6,9%	2,678	5,8%
HM_C-2	0,0769	5,1%	706	6,6%	130,3	6,8%	2,910	5,9%
HM_C-3	0,0645	5,1%	483	6,5%	99,7	7,9%	2,491	6,1%
LF_A-1	0,0464	6,0%	476	7,4%	167,7	7,9%	1,819	6,8%
LF_A-2	0,0164	7,2%	130	8,3%	18,3	14,0%	0,577	7,7%
LF_A-3	0,0353	6,2%	493	7,3%	128,4	8,1%	1,490	7,0%
LF_B-1	0,1320	5,5%	409	7,4%	97,3	9,3%	4,888	6,8%
LF_B-2	0,1135	5,6%	424	7,4%	83,1	9,7%	4,270	6,8%
LF_B-3	0,1117	5,5%	315	7,5%	67,8	9,9%	4,229	6,8%
LSPI_1178-1	0,0993	5,3%	1518	6,6%	104,6	7,8%	2,878	6,2%
LSPI_1178-2	0,1020	5,2%	1478	6,7%	126,8	7,8%	3,133	6,3%
LSPI_1178-3	0,1023	5,2%	1499	6,6%	184,0	7,2%	3,037	6,2%
LSPI_1181-1	0,1062	5,2%	1684	6,6%	188,5	7,3%	3,293	6,2%
LSPI_1181-2	0,1268	5,2%	1931	6,6%	305,9	7,1%	4,013	6,2%
LSPI_1181-3	0,1310	5,2%	1976	6,8%	195,3	7,4%	4,051	6,5%
LSPI_1202-1	0,0578	5,3%	1615	6,5%	126,4	6,8%	1,911	6,0%
LSPI_1202-2	0,0593	6,5%	1760	7,6%	184,5	7,8%	1,819	7,1%
LSPI_1202-3	0,0601	5,8%	2300	6,5%	289,9	6,6%	1,957	6,0%
LSPI_1208-1	0,1041	5,9%	1882	7,4%	466,3	7,9%	2,932	7,4%
LSPI_1208-2	0,0725	5,9%	1484	7,3%	178,5	8,9%	2,574	7,2%
LSPI_1208-3	0,0722	5,9%	1434	7,3%	168,1	8,8%	2,215	7,2%
LSPI_1236-1	0,0878	5,7%	1520	7,3%	219,9	7,6%	3,220	6,8%
LSPI_1236-2	0,0957	5,6%	1442	7,3%	176,2	7,7%	3,337	6,8%
LSPI_1236-3	0,0962	5,7%	1352	7,3%	164,5	7,7%	2,983	6,8%
LSPI_1238-1	0,0590	6,0%	1102	7,4%	208,1	7,7%	2,002	6,9%
LSPI_1238-2	0,0573	5,9%	1125	7,3%	196,5	7,8%	1,919	7,0%
LSPI_1238-3	0,0541	5,8%	1114	7,3%	166,6	8,0%	1,922	6,9%
LSPI_1247-1	0,0619	5,8%	1255	7,3%	109,0	8,2%	1,901	7,0%
LSPI_1247-2	0,0627	5,9%	1416	7,3%	148,6	8,7%	1,952	7,2%
LSPI_1247-3	0,0590	5,7%	1424	7,3%	215,9	7,8%	1,923	6,9%
LSPI_1249-1	0,0825	5,9%	1143	7,4%	174,8	7,7%	2,586	6,9%
LSPI_1249-2	0,0856	5,7%	1286	7,3%	213,2	7,8%	2,343	6,9%
LSPI_1249-3	0,0839	5,6%	1179	7,3%	189,3	7,9%	2,572	6,9%
LSPI_1266-1	0,0414	6,0%	768	7,4%	179,0	7,7%	1,804	6,9%
LSPI_1266-2	0,0590	5,7%	1256	7,3%	170,1	7,9%	1,778	7,0%
LSPI_1266-3	0,0547	5,6%	879	7,3%	181,8	7,6%	1,836	6,9%
LSPI_1343-1	0,0422	6,4%	1333	7,4%	144,3	7,7%	1,291	6,9%
LSPI_1343-2	0,0387	6,2%	1279	7,3%	134,4	7,7%	1,247	6,9%
LSPI_1343-3	0,0409	5,8%	1346	7,3%	132,4	7,7%	1,277	6,9%

Tabelle A.11: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIb.

Bezeichnung	Eu		Fe (6W)		K (1d)		La (1d)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	0,1126	5,5%	3127	6,9%	404,9	7,2%	3,185	6,5%
MA_1-2	0,1472	5,4%	2616	6,8%	445,2	7,2%	4,330	6,5%
MA_1-3	0,0978	5,7%	2071	6,9%	296,3	7,4%	2,593	6,5%
MA_2-1	0,1876	5,3%	4011	7,0%	596,6	7,3%	5,037	6,8%
MA_2-2	0,1334	5,4%	3139	6,9%	527,9	7,2%	3,798	6,5%
MA_2-3	0,1052	5,4%	2350	6,9%	250,9	7,4%	3,272	6,6%
MA_3-1	0,1846	5,3%	3038	7,0%	790,9	7,2%	5,037	6,7%
MA_3-2	0,1426	5,4%	1864	7,2%	191,5	7,6%	4,170	6,9%
MA_3-3	0,1311	5,4%	1679	7,1%	245,6	7,5%	4,082	6,9%
MA_4-1	0,1618	5,4%	1802	7,2%	456,5	7,3%	4,056	7,0%
MA_4-2	0,1316	5,3%	1845	7,1%	362,3	7,4%	3,710	6,9%
MA_4-3	0,1558	5,4%	2179	7,1%	597,0	7,3%	4,883	6,9%
MA_5-1	0,0839	5,3%	1966	6,5%	288,2	6,7%	2,571	6,1%
MA_5-2	0,0894	5,1%	2708	6,5%	316,5	6,8%	2,629	6,2%
MA_5-3	0,0948	5,2%	2213	6,6%	339,6	6,9%	3,023	6,2%
MA_A-1	0,2468	5,0%	7012	6,4%	764,0	6,8%	6,289	5,9%
MA_A-2	0,2336	5,0%	4954	6,5%	483,8	6,8%	6,351	6,0%
MA_A-3	0,2216	5,1%	5450	6,5%	485,2	6,9%	5,929	5,9%
MB_1-1	0,0219	6,3%	294	7,6%	157,4	7,7%	0,523	7,7%
MB_1-2	0,0192	6,5%	329	7,6%	159,4	7,7%	0,529	7,7%
MB_1-3	0,1066	5,5%	560	7,4%	884,2	7,4%	2,543	6,9%
MB_2-1	0,0396	5,8%	266	7,8%	507,1	7,4%	0,844	7,5%
MB_2-2	0,0256	6,3%	140	8,6%	129,8	8,0%	0,532	7,5%
MB_2-3	0,0261	6,4%	105	9,6%	62,5	9,5%	0,545	7,7%
MB_3-1	0,0310	5,1%	141	6,8%	45,5	7,2%	0,556	6,4%
MB_4-1	0,0599	5,0%	257	6,7%	448,4	6,6%	1,029	6,2%
MB_5-1	0,0940	4,9%	119	6,9%	120,1	6,7%	1,453	6,1%
MB_6-1	0,0652	5,0%	92	7,2%	119,2	6,8%	1,043	6,2%
NO_A-1	0,1718	4,9%	1716	6,5%	453,6	6,8%	4,849	6,1%
NO_A-2	0,1592	5,0%	2170	6,5%	461,1	6,8%	4,642	6,1%
NO_A-3	0,1594	5,0%	1763	6,5%	427,7	6,8%	4,717	6,0%
NO_B-1	0,1241	5,2%	1222	6,6%	293,8	7,0%	3,628	6,1%
NO_B-2	0,1303	5,0%	1314	6,6%	369,7	6,8%	3,736	6,1%
NO_B-3	0,1525	5,0%	1498	6,5%	284,7	6,9%	4,415	6,1%
NO_C-1	0,0895	5,3%	1139	6,7%	148,6	7,7%	2,533	6,0%
NO_C-2	0,0939	5,1%	1255	6,7%	171,1	7,3%	2,851	6,1%
NO_C-3	0,0938	5,2%	1171	6,7%	154,3	7,5%	2,757	6,0%
NO_E-1	0,0901	5,0%	1338	6,5%	162,1	7,3%	2,852	6,1%
NO_E-2	0,0836	5,2%	1224	6,5%	173,7	7,3%	2,720	6,1%
NO_E-3	0,0773	5,2%	1221	6,5%	180,9	7,3%	2,458	6,1%
NO_F-1	0,1052	5,1%	1590	6,6%	139,9	7,5%	3,310	6,0%
NO_F-2	0,1256	5,0%	2430	6,5%	294,8	7,0%	3,891	6,1%
NO_F-3	0,1177	5,1%	1925	6,6%	140,3	7,6%	3,721	6,1%
NO_G-1	0,0865	5,3%	1909	6,7%	330,4	7,0%	2,671	6,0%
NO_G-2	0,0950	5,2%	2350	6,6%	450,5	6,9%	2,764	6,0%
NO_G-3	0,1054	5,0%	2289	6,6%	375,2	6,8%	2,898	6,2%
NO_I-1	0,1075	5,2%	1555	6,6%	177,9	7,2%	3,211	6,0%
NO_I-2	0,1289	5,0%	2091	6,5%	294,6	6,9%	3,903	6,1%
NO_I-3	0,1098	5,0%	1572	6,4%	185,5	7,1%	3,246	5,9%

Tabelle A.12: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIc.

	<b>Eu</b>	MW	<b>Fe</b>	(6W)	<b>K</b>	(1d)	<b>La</b>	(1d)
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
NO_Nr-01-1-1	0,0970	3,4%	1967	3,5%	170,4	3,8%	3,078	2,5%
NO_Nr-01-1-2	0,1141	3,3%	1519	3,6%	173,6	3,7%	3,211	2,5%
NO_Nr-01-1-3	0,0944	3,1%	1527	3,3%	165,5	3,8%	3,116	2,5%
NO_Nr-01-2-1	0,1157	3,1%	1593	3,3%	249,9	3,8%	3,912	2,5%
NO_Nr-01-2-2	0,1089	3,4%	1771	3,4%	431,6	4,0%	4,123	2,6%
NO_Nr-01-2-3	0,1229	3,2%	1685	3,4%	288,8	4,2%	4,144	2,6%
NO_Nr-01-3-1	0,0572	4,4%	1391	3,7%	148,6	3,9%	2,856	2,5%
NO_Nr-01-3-2	0,1245	3,4%	1516	3,7%	212,6	3,8%	3,234	2,5%
NO_Nr-01-3-3	0,1001	3,4%	1527	3,6%	166,0	4,1%	2,910	2,5%
NO_Nr-02-4-1	0,0922	5,4%	1405	6,8%	238,8	7,5%	2,680	6,6%
NO_Nr-02-4-2	0,0984	5,4%	1605	6,8%	262,6	7,1%	2,865	6,5%
NO_Nr-02-4-3	0,0902	5,4%	1379	6,8%	215,5	7,2%	2,699	6,5%
NO_Nr-04-5-1	0,2693	5,1%	2043	6,7%	448,7	7,0%	7,065	6,4%
NO_Nr-04-5-2	0,2798	5,1%	2276	6,6%	602,3	6,9%	7,757	6,3%
NO_Nr-04-5-3	0,2933	5,0%	2305	6,6%	589,1	6,9%	7,704	6,3%
NO_Nr-05-6-1	0,2546	5,0%	4506	6,5%	664,3	6,8%	6,356	6,2%
NO_Nr-05-6-2	0,2490	5,0%	4647	6,5%	609,7	6,8%	6,399	6,2%
NO_Nr-05-6-3	0,1987	5,1%	4313	6,5%	535,8	6,9%	5,481	6,2%
NO_Nr-10-7-1	0,1674	5,0%	1692	6,6%	345,5	7,0%	4,788	6,3%
NO_Nr-10-7-2	0,1668	5,0%	2099	6,6%	298,9	7,0%	4,918	6,3%
NO_Nr-10-7-3	0,1628	5,1%	2548	6,6%	197,2	7,3%	4,578	6,4%
NO_Nr-10-8-1	0,2037	4,9%	1733	6,6%	174,3	6,7%	5,144	6,2%
NO_Nr-10-8-2	0,1800	4,9%	1443	6,5%	156,8	6,7%	4,606	6,1%
NO_Nr-10-8-3	0,2049	4,9%	2941	6,5%	325,0	6,6%	5,132	6,1%
NO_Nr-11-9-1	0,1333	5,2%	1986	6,7%	294,1	6,7%	3,843	6,2%
NO_Nr-11-9-2	0,1327	5,2%	1711	6,6%	247,4	7,1%	4,089	6,3%
NO_Nr-11-9-3	0,1285	5,1%	2121	6,6%	294,4	7,2%	3,637	6,5%
NO_Pr-01	0,1063	5,2%	1995	6,5%	383,7	6,9%	3,069	6,1%
NO_Pr-02	0,1280	5,1%	2783	6,4%	268,2	7,0%	3,763	6,0%
NO_Pr-03	0,1139	5,0%	1851	6,4%	8,6	22,5%	2,887	6,1%
NO_Pr-04	0,0929	5,0%	1532	6,4%	227,3	7,0%	2,487	6,1%
NO_Pr-05	0,1392	5,0%	4184	6,4%	313,5	7,0%	3,473	6,0%
NO_Pr-06	1,1203	4,9%	8537	6,5%	659,3	6,8%	20,073	6,1%
NO_Pr-07	0,1000	5,0%	2057	6,5%	134,8	7,4%	3,245	6,1%
NO_Pr-08	0,0710	5,1%	1966	6,4%	136,8	7,3%	2,052	6,1%
NO_Pr-09	0,0060	11,0%	550	6,5%	13,0	18,3%	0,186	9,7%
NO_Pr-10	0,0916	5,1%	1248	6,5%	273,2	7,0%	2,172	6,3%
NO_Pr-11	0,0997	5,2%	1978	6,5%	173,9	7,6%	3,195	6,2%
NO_Pr-12	0,4091	4,9%	2414	6,5%	257,4	7,0%	5,649	6,1%
NO_Pr-13	0,1095	5,2%	1681	6,5%	234,5	7,3%	3,096	6,1%

Tabelle A.13: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IIIId.

	<b>Eu</b>	MW	<b>Fe</b>	(6W)	<b>K</b>	(1d)	<b>La</b>	(1d)
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
TG_01-247-115	0,0971	5,0%	1253	6,4%	222,7	7,0%	2,922	6,1%
TG_17-262	0,0782	5,2%	1523	6,5%	174,2	7,2%	2,278	6,2%
TG_Altaar-1	0,0943	5,9%	1457	7,3%	135,3	10,1%	1,544	8,9%
TG_Altaar-2	0,1645	5,7%	2419	7,2%	227,4	8,9%	2,770	7,8%
TG_Altaar-3	0,1902	5,7%	2417	7,2%	278,7	7,9%	3,231	6,8%
TG_Altaar-3b	0,2484	5,4%	3012	7,1%	333,3	7,6%	3,968	6,9%
TG_Altaar-4	0,2699	5,4%	3659	7,1%	336,1	7,6%	3,946	6,9%
TG_Altaar-5	0,2728	5,4%	3314	7,1%	353,2	7,6%	4,404	6,9%
TG_Architraaf-1	0,0881	5,7%	1987	7,2%	179,4	7,9%	2,811	6,8%
TG_Architraaf-2	0,0794	5,8%	1621	7,2%	162,4	8,0%	2,313	6,8%
TG_Architraaf-3	0,0987	5,6%	1883	7,2%	211,7	7,8%	2,969	6,8%
TG_GRM-2844-1	0,0845	5,6%	1845	7,2%	214,3	7,4%	2,890	6,7%
TG_GRM-2844-2	0,0891	5,5%	1737	7,2%	173,6	7,4%	2,913	6,7%
TG_GRM-2844-3	0,1970	5,4%	1990	7,2%	301,2	7,4%	6,843	6,7%
TG_GRM-6992	0,0769	5,0%	1496	6,5%	147,6	6,7%	2,307	6,0%
TG_GRM-7047-1	0,1178	5,0%	2016	6,5%	289,4	6,8%	3,690	6,2%
TG_GRM-7047-2	0,1256	5,0%	2009	6,5%	329,8	6,8%	3,817	6,1%
TG_GRM-7047-3	0,1005	5,2%	1709	6,5%	213,5	7,2%	3,196	6,0%
TG_GRM-8084	0,1015	5,1%	1429	6,5%	338,6	6,7%	3,025	6,0%
TG_TTS-13	0,0532	5,2%	1085	6,5%	137,6	7,2%	1,627	6,0%
TG_TTS-8	0,1050	5,0%	2191	6,4%	285,8	7,0%	3,286	6,0%
VILA_Säule-1-1	1,2025	4,9%	8896	6,5%	1551,6	6,7%	18,537	6,1%
VILA_Säule-1-2	1,1310	4,8%	9651	6,5%	1165,8	7,1%	22,864	6,2%
VILA_Säule-1-3	1,2140	5,2%	9053	6,9%	875,9	7,5%	19,123	6,6%
VILA_Säule-2-1	0,2712	5,2%	2986	6,9%	375,4	7,3%	6,912	6,5%
VILA_Säule-2-2	0,3812	5,0%	4944	6,6%	802,5	6,8%	7,918	6,2%
VILA_Säule-2-3	0,3097	5,3%	3401	7,1%	716,3	7,4%	7,562	6,7%
VILA_Säule-3-1	0,3011	5,3%	3175	7,0%	362,0	9,1%	7,162	7,0%
VILA_Säule-3-2	0,2920	5,0%	3121	6,5%	504,6	6,8%	7,300	6,2%
VILA_Säule-3-3	0,3271	5,5%	3207	7,1%	472,0	7,9%	7,054	6,8%
VILA_Säule-4-1	1,1795	4,9%	8346	6,6%	625,1	6,9%	18,347	6,2%
VILA_Säule-4-2	1,2088	4,9%	7992	6,5%	797,2	6,8%	19,120	6,1%
VILA_Säule-4-3	1,0975	5,3%	7625	7,0%	582,3	7,4%	17,668	6,7%

Tabelle A.14: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVa.

	Lu (2W)		Mg (10M)		Mn (30M)		Na MW	
Bezeichnung	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	0,0224	16,1%	2016	7,9%	17,92	5,8%	61,40	4,9%
CH_A-2	0,0213	16,5%	2136	7,5%	18,31	5,8%	75,15	4,8%
CH_A-3	0,0198	15,6%	1982	8,1%	17,61	5,8%	67,68	4,9%
CH_B-1	0,0284	15,9%	2179	8,2%	20,93	5,8%	64,54	4,7%
CH_B-2	0,0276	15,1%	2132	8,3%	19,48	5,8%	63,03	4,8%
CH_B-3	0,0275	15,6%	2220	8,6%	19,56	5,8%	79,26	4,7%
HM_A-1	0,0273	16,0%	2668	9,1%	18,85	5,8%	115,01	4,7%
HM_A-2	0,0322	16,4%	2798	9,6%	20,56	5,8%	175,60	4,4%
HM_A-3	0,0301	16,1%	2876	9,8%	22,13	5,8%	130,44	4,4%
HM_C-1	0,0286	17,1%	2655	7,4%	27,51	5,7%	83,24	4,5%
HM_C-2	0,0351	15,9%	2806	7,0%	30,25	5,7%	95,59	4,4%
HM_C-3	0,0291	16,0%	2827	7,3%	28,66	5,7%	86,63	4,5%
LF_A-1	0,0220	17,0%	2396	7,5%	45,48	5,8%	80,91	4,8%
LF_A-2	0,0097	18,3%	2537	6,9%	44,86	5,8%	37,66	5,0%
LF_A-3	0,0175	16,8%	2382	7,8%	46,48	5,8%	63,08	5,3%
LF_B-1	0,0505	15,3%	3296	7,0%	22,27	5,8%	243,24	4,6%
LF_B-2	0,0445	16,0%	2999	6,8%	18,62	5,8%	221,31	4,6%
LF_B-3	0,0422	15,6%	3306	6,7%	20,33	5,8%	224,02	4,6%
LSPI_1178-1	0,0323	16,2%	2077	9,1%	54,08	6,9%	55,46	5,0%
LSPI_1178-2	0,0290	15,3%	1974	9,2%	54,55	6,9%	73,93	5,0%
LSPI_1178-3	0,0332	16,7%	1960	9,4%	55,68	6,9%	70,65	4,9%
LSPI_1181-1	0,0330	16,1%	2115	9,3%	56,02	6,9%	84,52	4,9%
LSPI_1181-2	0,0326	16,4%	2311	9,3%	64,14	6,8%	91,43	4,9%
LSPI_1181-3	0,0378	13,9%	1829	9,3%	84,48	6,8%	70,48	5,1%
LSPI_1202-1	0,0201	18,1%	2056	7,7%	81,26	5,3%	59,22	4,6%
LSPI_1202-2	0,0201	18,1%	1916	7,9%	92,23	5,3%	57,69	4,9%
LSPI_1202-3	0,0201	18,1%	2314	7,9%	112,47	5,3%	108,23	4,3%
LSPI_1208-1	0,0330	14,4%	2072	8,9%	58,02	6,7%	1582,90	5,1%
LSPI_1208-2	0,0239	15,6%	1756	7,8%	45,38	6,7%	1085,71	5,1%
LSPI_1208-3	0,0239	15,9%	1913	7,8%	47,56	6,7%	630,27	5,1%
LSPI_1236-1	0,0380	16,1%	2343	7,7%	61,53	6,6%	96,43	5,2%
LSPI_1236-2	0,0360	16,1%	2257	7,5%	61,16	6,6%	98,11	5,2%
LSPI_1236-3	0,0308	16,8%	2234	7,5%	56,70	6,6%	88,01	5,2%
LSPI_1238-1	0,0182	16,1%	1443	8,4%	40,75	6,7%	75,68	5,1%
LSPI_1238-2	0,0160	16,3%	1497	8,4%	38,22	6,7%	80,99	5,2%
LSPI_1238-3	0,0114	16,4%	1444	8,0%	41,49	6,7%	64,89	5,2%
LSPI_1247-1	0,0265	15,3%	2068	7,6%	34,54	6,7%	77,76	5,2%
LSPI_1247-2	0,0266	15,2%	1908	7,8%	40,06	6,7%	536,94	5,0%
LSPI_1247-3	0,0247	15,8%	2173	7,9%	38,99	6,7%	66,55	5,2%
LSPI_1249-1	0,0342	17,2%	2174	7,8%	64,37	6,6%	70,92	5,3%
LSPI_1249-2	0,0286	16,5%	2278	7,9%	60,47	6,6%	69,60	5,2%
LSPI_1249-3	0,0277	16,3%	2241	7,8%	61,11	6,6%	76,83	5,1%
LSPI_1266-1	0,0119	19,6%	1441	8,2%	37,25	6,7%	188,88	5,1%
LSPI_1266-2	0,0126	16,9%	1530	8,1%	61,65	6,6%	116,17	5,1%
LSPI_1266-3	0,0124	15,8%	1572	8,1%	42,90	6,6%	257,54	5,1%
LSPI_1343-1	0,0262	16,1%	2232	7,7%	26,42	6,6%	27,49	5,5%
LSPI_1343-2	0,0184	16,4%	2050	7,7%	30,03	6,6%	28,29	5,5%
LSPI_1343-3	0,0218	15,6%	2372	7,6%	32,81	6,6%	32,62	5,5%



Tabelle A.15: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVb.

Bezeichnung	Lu (2W)		Mg (10M)		Mn (30M)		Na MW	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	0,0415	15,0%	3156	7,8%	56,94	5,3%	109,32	4,4%
MA_1-2	0,0414	14,7%	3052	8,3%	51,11	5,3%	115,61	4,5%
MA_1-3	0,0315	16,6%	2837	7,7%	51,37	5,3%	92,58	4,6%
MA_2-1	0,0539	13,0%	2350	8,4%	40,29	5,3%	110,71	4,7%
MA_2-2	0,0470	14,2%	2547	8,5%	40,03	5,3%	139,61	4,4%
MA_2-3	0,0390	14,6%	2191	7,6%	39,15	5,3%	90,10	4,5%
MA_3-1	0,0543	12,9%	2999	6,8%	50,91	5,3%	133,33	4,5%
MA_3-2	0,0409	12,5%	3020	6,9%	46,04	5,3%	116,68	4,6%
MA_3-3	0,0361	12,5%	2978	6,6%	43,23	5,3%	114,26	4,5%
MA_4-1	0,0423	12,5%	2780	6,9%	41,17	5,3%	145,94	4,6%
MA_4-2	0,0556	12,4%	2742	7,7%	46,56	5,3%	123,46	4,6%
MA_4-3	0,0420	12,7%	2981	7,7%	48,36	5,3%	158,59	4,5%
MA_5-1	0,0281	15,2%	2005	8,1%	46,09	5,3%	60,21	4,7%
MA_5-2	0,0362	14,8%	1993	7,9%	59,24	5,3%	58,38	4,7%
MA_5-3	0,0321	14,4%	2357	7,8%	46,47	5,3%	71,63	4,5%
MA_A-1	0,0613	15,8%	4258	8,9%	106,78	6,5%	162,83	4,7%
MA_A-2	0,0671	15,5%	3803	9,3%	105,54	6,5%	150,22	4,7%
MA_A-3	0,0574	17,9%	4195	8,4%	93,07	6,5%	180,11	4,7%
MB_1-1	0,0089	19,7%	2008	7,6%	42,77	6,1%	19,59	5,5%
MB_1-2	0,0074	22,1%	2409	7,3%	45,05	6,2%	17,80	5,5%
MB_1-3	0,0339	15,3%	2862	9,4%	50,00	6,2%	44,91	5,0%
MB_2-1	0,0127	23,0%	3035	7,2%	215,75	5,8%	17,40	6,2%
MB_2-2	0,0127	23,0%	2977	7,1%	170,21	5,8%	11,23	6,1%
MB_2-3	0,0127	23,0%	2634	6,8%	76,54	5,8%	13,62	5,6%
MB_3-1	0,0061	14,8%	5282	7,4%	222,07	6,9%	33,56	5,1%
MB_4-1	0,0156	13,8%	2825	8,5%	96,47	6,9%	19,07	5,4%
MB_5-1	0,0195	13,9%	2459	8,2%	81,84	6,9%	16,76	5,4%
MB_6-1	0,0122	14,0%	3162	7,8%	78,51	6,9%	20,33	5,2%
NO_A-1	0,0599	14,1%	2910	9,2%	38,33	6,9%	124,87	4,8%
NO_A-2	0,0555	14,4%	2876	9,0%	41,35	6,9%	120,30	4,8%
NO_A-3	0,0585	14,7%	3173	8,3%	40,25	6,2%	138,98	4,6%
NO_B-1	0,0360	16,2%	2605	8,9%	32,24	6,2%	86,08	4,7%
NO_B-2	0,0417	15,0%	2361	9,1%	32,99	6,2%	75,36	4,7%
NO_B-3	0,0467	14,9%	2162	8,6%	16,62	6,2%	59,18	4,8%
NO_C-1	0,0336	16,5%	2196	7,8%	38,65	5,9%	74,93	4,6%
NO_C-2	0,0363	15,8%	2534	7,3%	36,99	5,9%	76,94	4,5%
NO_C-3	0,0405	17,2%	2474	7,4%	36,42	5,9%	81,19	4,6%
NO_E-1	0,0309	16,8%	1941	8,5%	33,07	6,2%	66,06	4,7%
NO_E-2	0,0296	15,6%	2091	7,9%	32,59	6,2%	64,62	4,7%
NO_E-3	0,0321	15,3%	1940	8,5%	36,53	6,2%	73,35	4,7%
NO_F-1	0,0372	15,7%	1896	7,8%	43,57	6,1%	62,48	4,6%
NO_F-2	0,0386	14,7%	2049	8,2%	42,35	6,1%	83,32	4,6%
NO_F-3	0,0380	15,0%	1911	7,9%	41,62	6,1%	69,63	4,6%
NO_G-1	0,0345	16,4%	2901	7,9%	42,46	5,9%	76,95	4,6%
NO_G-2	0,0335	16,3%	2441	8,4%	42,03	5,9%	94,32	4,5%
NO_G-3	0,0349	14,2%	2217	8,8%	43,05	5,9%	89,39	4,6%
NO_I-1	0,0335	16,3%	1991	8,0%	39,70	6,2%	69,65	4,6%
NO_I-2	0,0403	14,4%	2152	8,5%	56,00	6,2%	77,59	4,7%
NO_I-3	0,0266	18,7%	2056	8,1%	37,02	6,2%	65,38	4,6%

Tabelle A.16: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVc.

	<b>Lu</b> (2W)		<b>Mg</b> (10M)		<b>Mn</b> (30M)		<b>Na</b> MW	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
NO_Nr-01-1-1	0,0364	12,9%	1894	8,5%	42,31	5,3%	68,72	2,7%
NO_Nr-01-1-2	0,0383	13,2%	1927	8,4%	41,27	5,3%	68,24	2,7%
NO_Nr-01-1-3	0,0345	12,6%	1944	7,6%	39,27	5,3%	59,38	2,7%
NO_Nr-01-2-1	0,0342	12,5%	2595	7,5%	38,53	5,3%	91,94	3,1%
NO_Nr-01-2-2	0,0375	12,8%	2316	8,3%	45,89	5,3%	110,50	3,1%
NO_Nr-01-2-3	0,0357	13,0%	2496	8,1%	40,55	5,3%	96,64	3,2%
NO_Nr-01-3-1	0,0610	13,0%	2019	7,9%	38,60	5,3%	68,63	2,7%
NO_Nr-01-3-2	0,0623	13,0%	2073	7,9%	39,24	5,3%	67,94	2,7%
NO_Nr-01-3-3	0,0454	13,3%	2038	7,4%	38,54	5,3%	69,29	2,7%
NO_Nr-02-4-1	0,0375	13,7%	1912	7,4%	32,40	5,3%	92,94	4,6%
NO_Nr-02-4-2	0,0408	13,4%	1789	8,2%	44,55	5,3%	61,72	4,6%
NO_Nr-02-4-3	0,0328	13,9%	1715	8,1%	34,89	5,3%	48,43	4,7%
NO_Nr-04-5-1	0,0717	13,3%	3032	7,5%	47,83	5,3%	131,09	4,4%
NO_Nr-04-5-2	0,0826	13,4%	3142	7,6%	49,49	5,3%	137,39	4,3%
NO_Nr-04-5-3	0,0830	13,1%	3158	7,3%	46,73	5,3%	133,87	4,3%
NO_Nr-05-6-1	0,0755	13,4%	3087	8,3%	50,75	5,4%	137,71	4,3%
NO_Nr-05-6-2	0,0782	13,2%	3021	8,1%	48,33	5,3%	136,75	4,4%
NO_Nr-05-6-3	0,0719	13,9%	2848	7,7%	51,27	5,3%	128,55	4,3%
NO_Nr-10-7-1	0,0489	13,5%	1631	8,2%	45,60	5,3%	69,77	4,7%
NO_Nr-10-7-2	0,0531	13,0%	1900	8,3%	34,90	5,3%	80,00	4,5%
NO_Nr-10-7-3	0,0516	13,0%	1991	7,8%	31,61	5,3%	67,48	4,7%
NO_Nr-10-8-1	0,0507	12,6%	1707	7,5%	35,87	5,3%	62,21	4,5%
NO_Nr-10-8-2	0,0413	13,9%	1791	7,5%	37,41	5,3%	63,22	4,4%
NO_Nr-10-8-3	0,0453	13,2%	1926	8,3%	40,67	5,3%	61,61	4,5%
NO_Nr-11-9-1	0,0412	14,4%	2203	7,5%	34,93	5,3%	100,06	4,4%
NO_Nr-11-9-2	0,0375	14,4%	2287	7,4%	37,22	5,3%	92,36	4,5%
NO_Nr-11-9-3	0,0436	13,7%	2372	7,2%	36,63	5,3%	95,47	4,4%
NO_Pr-01	0,0323	15,1%	3201	7,6%	58,71	5,8%	99,09	4,5%
NO_Pr-02	0,0321	16,3%	2722	8,0%	52,19	5,8%	71,61	4,6%
NO_Pr-03	0,0242	15,3%	1995	8,5%	71,87	5,8%	35,90	4,9%
NO_Pr-04	0,0348	15,1%	2334	7,4%	40,36	5,8%	73,43	4,5%
NO_Pr-05	0,0361	15,8%	3600	7,7%	85,68	6,0%	109,73	4,5%
NO_Pr-06	0,1964	13,7%	3508	9,0%	182,85	6,0%	144,53	4,5%
NO_Pr-07	0,0329	14,3%	2120	7,8%	49,61	6,0%	68,09	4,6%
NO_Pr-08	0,0262	14,9%	1645	7,7%	44,95	6,0%	37,82	4,7%
NO_Pr-09	0,0409	14,9%	843	12,2%	23,93	5,9%	54,73	4,7%
NO_Pr-10	0,0203	15,1%	2017	8,1%	48,97	5,9%	60,30	4,6%
NO_Pr-11	0,0391	14,1%	1667	8,2%	42,69	5,9%	71,21	4,6%
NO_Pr-12	0,1320	14,1%	2373	7,6%	39,21	5,9%	83,13	4,4%
NO_Pr-13	0,0393	14,6%	2614	7,9%	34,91	5,9%	106,43	4,6%

Tabelle A.17: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-IVd.

	<b>Lu</b> (2W)		<b>Mg</b> (10M)		<b>Mn</b> (30M)		<b>Na</b> MW	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
TG_01-247-115	0,0348	14,6%	2131	7,6%	45,04	6,0%	114,71	4,5%
TG_17-262	0,0319	13,9%	1792	8,0%	59,72	6,0%	80,44	4,6%
TG_Altaar-1	0,0212	18,3%	1118	9,8%	75,66	6,9%	97,03	5,2%
TG_Altaar-2	0,0371	17,0%	2395	8,9%	158,35	6,9%	150,28	5,2%
TG_Altaar-3	0,0387	18,1%	2737	8,7%	155,80	6,9%	205,07	5,1%
TG_Altaar-3b	0,0514	15,1%	2717	7,5%	165,88	5,8%	233,74	4,6%
TG_Altaar-4	0,0577	15,2%	2799	7,8%	182,51	5,8%	250,98	4,6%
TG_Altaar-5	0,0520	15,2%	2869	7,6%	170,88	5,8%	261,81	4,6%
TG_Architraaf-1	0,0357	16,4%	2273	8,5%	36,50	6,9%	85,33	5,1%
TG_Architraaf-2	0,0317	17,6%	2358	8,3%	34,65	6,9%	79,40	5,1%
TG_Architraaf-3	0,0367	15,3%	2352	8,4%	34,45	6,9%	92,49	5,1%
TG_GRM-2844-1	0,0349	15,0%	2098	8,6%	51,44	6,9%	110,07	5,1%
TG_GRM-2844-2	0,0323	15,3%	2058	8,7%	50,98	6,9%	101,97	5,1%
TG_GRM-2844-3	0,0443	15,1%	2363	9,0%	62,56	6,9%	137,30	5,0%
TG_GRM-6992	0,0249	14,2%	2098	7,4%	42,78	6,0%	91,95	4,5%
TG_GRM-7047-1	0,0419	13,6%	2047	8,2%	37,31	5,9%	78,69	4,6%
TG_GRM-7047-2	0,0415	14,5%	2005	8,2%	37,36	5,9%	94,78	4,5%
TG_GRM-7047-3	0,0357	16,0%	1899	7,9%	37,40	5,9%	70,51	4,5%
TG_GRM-8084	0,0322	14,2%	2160	8,1%	64,51	6,0%	118,15	4,5%
TG_TTS-13	0,0214	16,2%	1862	7,8%	29,74	6,1%	45,53	4,6%
TG_TTS-8	0,0372	15,3%	3055	7,6%	57,62	6,0%	131,82	4,5%
VILA_Säule-1-1	0,2396	14,4%	2984	9,4%	368,21	5,3%	188,85	4,7%
VILA_Säule-1-2	0,2291	14,1%	2760	9,9%	392,97	5,3%	201,61	5,5%
VILA_Säule-1-3	0,2527	15,0%	3226	9,0%	418,09	5,3%	202,33	4,5%
VILA_Säule-2-1	0,0509	14,2%	2524	8,2%	66,91	5,4%	128,92	5,4%
VILA_Säule-2-2	0,0701	13,7%	2440	8,9%	62,35	5,3%	146,22	4,7%
VILA_Säule-2-3	0,0597	14,5%	2463	9,3%	78,09	5,3%	169,62	4,5%
VILA_Säule-3-1	0,0594	13,8%	2723	8,1%	74,28	5,4%	137,36	5,3%
VILA_Säule-3-2	0,0571	13,8%	2751	8,7%	83,73	5,3%	182,75	4,4%
VILA_Säule-3-3	0,0583	15,1%	2752	7,9%	91,66	5,3%	151,37	4,5%
VILA_Säule-4-1	0,2148	13,4%	3233	8,4%	450,51	5,3%	168,05	4,5%
VILA_Säule-4-2	0,2165	14,5%	3213	9,3%	440,94	5,3%	201,06	4,5%
VILA_Säule-4-3	0,2119	14,3%	3153	8,3%	434,78	5,3%	168,67	4,5%

Tabelle A.18: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Va.

Bezeichnung	Nd (2W)		Sb-122 (7d)		Sc (6W)		Sm (1d)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	2,128	22,2%	0,03502	12,2%	0,1373	8,1%	0,2894	8,2%
CH_A-2	1,486	30,4%	0,02953	10,8%	0,1495	8,0%	0,3121	8,2%
CH_A-3	2,412	26,5%	0,03095	16,1%	0,1384	7,9%	0,3094	8,1%
CH_B-1	2,865	14,9%	0,03557	8,3%	0,2824	8,1%	0,4295	8,2%
CH_B-2	2,520	15,8%	0,02228	10,0%	0,2496	7,9%	0,4219	8,1%
CH_B-3	2,739	16,0%	0,03319	11,9%	0,2607	8,0%	0,4298	8,1%
HM_A-1	2,318	22,1%	0,10302	8,3%	0,3538	8,1%	0,3995	8,5%
HM_A-2	3,885	19,2%	0,19492	7,0%	0,4550	7,5%	0,5381	7,7%
HM_A-3	3,007	20,6%	0,14601	7,1%	0,4349	7,5%	0,4791	8,0%
HM_C-1	2,162	24,6%	0,03218	12,2%	0,1444	7,7%	0,2608	8,2%
HM_C-2	2,724	19,9%	0,02242	13,8%	0,1608	7,5%	0,2973	8,0%
HM_C-3	1,847	23,5%	0,02511	19,0%	0,1257	7,5%	0,2588	8,6%
LF_A-1	2,852	18,4%	0,01911	10,7%	0,1369	8,2%	0,1998	8,7%
LF_A-2	2,852	18,4%	0,01769	12,6%	0,0381	8,4%	0,0581	13,4%
LF_A-3	2,852	18,4%	0,01637	14,9%	0,1214	8,2%	0,1540	9,7%
LF_B-1	2,852	18,4%	0,01599	23,1%	0,2244	8,0%	0,5513	8,1%
LF_B-2	2,793	19,3%	0,01404	18,9%	0,1922	8,1%	0,4358	8,3%
LF_B-3	2,913	17,6%	0,01499	20,9%	0,1662	8,1%	0,4343	8,2%
LSPI_1178-1	3,035	24,0%	0,01335	21,2%	0,2148	7,6%	0,4059	7,8%
LSPI_1178-2	2,984	23,6%	0,02193	14,6%	0,2184	7,4%	0,4380	7,6%
LSPI_1178-3	4,239	19,1%	0,01288	26,6%	0,2404	7,6%	0,4376	7,7%
LSPI_1181-1	3,675	21,6%	0,06082	11,8%	0,2449	7,5%	0,4655	7,6%
LSPI_1181-2	2,741	30,1%	0,04639	13,4%	0,3064	7,5%	0,5504	7,6%
LSPI_1181-3	3,174	25,5%	0,03012	16,9%	0,2906	7,4%	0,5493	7,5%
LSPI_1202-1	2,091	21,2%	0,24059	8,3%	0,1523	7,4%	0,2553	7,7%
LSPI_1202-2	2,091	21,2%	0,11683	11,5%	0,1701	8,5%	0,2430	8,8%
LSPI_1202-3	2,091	21,2%	0,16581	9,8%	0,1964	7,4%	0,3060	7,7%
LSPI_1208-1	3,115	17,6%	0,03975	11,2%	0,2848	8,0%	0,4479	8,5%
LSPI_1208-2	2,056	15,1%	0,03786	10,4%	0,1823	8,1%	0,3332	8,8%
LSPI_1208-3	0,446	59,2%	0,03508	8,6%	0,1886	8,2%	0,3515	8,6%
LSPI_1236-1	2,473	18,0%	0,02012	14,1%	0,2705	8,2%	0,4292	8,2%
LSPI_1236-2	2,183	28,1%	0,02096	15,0%	0,2378	8,2%	0,4384	8,2%
LSPI_1236-3	2,973	22,5%	0,01572	11,1%	0,2197	8,2%	0,4201	8,2%
LSPI_1238-1	2,140	18,6%	0,01279	16,5%	0,1482	8,2%	0,3205	8,3%
LSPI_1238-2	2,073	20,4%	0,01029	19,9%	0,1438	8,2%	0,2833	8,4%
LSPI_1238-3	2,173	15,8%	0,01179	11,8%	0,1282	8,2%	0,2852	8,4%
LSPI_1247-1	1,835	16,2%	0,01227	17,3%	0,1737	8,1%	0,2740	8,3%
LSPI_1247-2	1,899	16,1%	0,03154	11,1%	0,1898	8,1%	0,2708	8,7%
LSPI_1247-3	1,774	16,3%	0,04297	8,0%	0,1922	8,2%	0,2815	8,3%
LSPI_1249-1	1,975	20,4%	0,02449	13,2%	0,2476	8,3%	0,3827	8,2%
LSPI_1249-2	2,141	23,7%	0,03333	10,5%	0,2468	8,2%	0,3575	8,4%
LSPI_1249-3	1,822	17,6%	0,01730	10,1%	0,2391	8,2%	0,3801	8,4%
LSPI_1266-1	1,817	27,7%	0,00774	17,2%	0,1352	8,3%	0,2570	8,2%
LSPI_1266-2	1,452	22,1%	0,01364	16,1%	0,1405	8,1%	0,2679	8,4%
LSPI_1266-3	2,040	14,9%	0,00439	18,3%	0,1445	8,1%	0,2613	8,1%
LSPI_1343-1	1,423	27,9%	0,03679	8,1%	0,1811	8,3%	0,1947	8,2%
LSPI_1343-2	1,473	21,7%	0,05153	8,4%	0,1732	8,2%	0,1546	8,2%
LSPI_1343-3	1,525	16,9%	0,04100	8,4%	0,1810	8,1%	0,1620	8,2%

Tabelle A.19: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Vb.

	Nd (2W)		Sb-122 (7d)		Sc (6W)		Sm (1d)	
Bezeichnung	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	3,153	22,7%	0,46668	10,5%	0,3832	7,7%	0,4871	7,8%
MA_1-2	3,868	22,6%	0,37106	12,6%	0,4995	7,6%	0,7403	7,7%
MA_1-3	2,875	25,0%	0,20616	19,4%	0,3242	7,9%	0,4456	8,1%
MA_2-1	4,273	20,9%	0,54609	12,1%	0,6799	7,5%	0,8330	7,7%
MA_2-2	3,214	15,8%	0,42409	11,1%	0,4928	7,6%	0,5963	7,7%
MA_2-3	2,448	17,8%	0,33351	12,1%	0,3371	7,7%	0,4894	7,8%
MA_3-1	4,136	14,3%	0,33459	15,9%	0,7358	7,5%	0,8967	7,6%
MA_3-2	3,148	20,0%	0,20708	19,2%	0,4536	7,6%	0,6807	7,7%
MA_3-3	4,394	13,5%	0,17997	22,5%	0,3914	7,6%	0,6530	7,7%
MA_4-1	5,841	12,8%	0,29579	15,8%	0,4998	7,6%	0,6569	7,7%
MA_4-2	5,841	12,8%	0,29579	15,8%	0,4361	7,5%	0,6034	7,7%
MA_4-3	5,841	12,8%	0,29579	15,8%	0,6244	7,6%	0,7969	7,6%
MA_5-1	3,449	23,0%	0,15907	10,1%	0,2259	7,3%	0,4297	7,7%
MA_5-2	3,765	19,8%	0,39495	7,8%	0,2564	7,4%	0,4081	7,3%
MA_5-3	3,629	14,9%	0,16577	20,0%	0,2904	7,4%	0,4934	7,5%
MA_A-1	6,540	15,5%	0,26592	7,0%	0,7255	7,5%	0,3366	8,5%
MA_A-2	5,929	17,1%	0,13293	8,5%	0,5998	7,4%	0,3366	8,5%
MA_A-3	7,605	20,6%	0,15506	9,3%	0,5931	7,6%	0,3366	8,5%
MB_1-1	3,782	21,6%	0,02746	9,7%	0,0754	8,0%	0,0900	10,1%
MB_1-2	3,782	21,6%	0,05376	9,2%	0,0760	8,0%	0,0826	10,8%
MB_1-3	3,782	21,6%	0,07341	7,9%	0,4491	7,9%	0,4555	8,0%
MB_2-1	2,709	15,8%	0,12552	8,1%	0,1577	8,0%	0,1467	10,2%
MB_2-2	2,709	15,8%	0,03817	10,3%	0,0722	8,2%	0,1042	9,9%
MB_2-3	2,709	15,8%	0,02665	16,7%	0,0564	8,2%	0,0987	10,1%
MB_3-1	2,709	15,8%	0,04712	7,7%	0,0418	7,3%	0,1112	7,8%
MB_4-1	2,709	15,8%	0,09987	7,2%	0,1639	7,2%	0,2227	7,6%
MB_5-1	2,827	12,6%	0,02824	9,6%	0,1051	7,3%	0,3282	7,6%
MB_6-1	1,860	14,5%	0,03469	9,2%	0,0809	7,2%	0,2475	7,5%
NO_A-1	5,327	14,0%	0,02758	12,7%	0,6024	7,3%	0,7111	7,4%
NO_A-2	3,441	19,3%	0,05589	8,9%	0,5516	7,3%	0,6783	7,4%
NO_A-3	2,627	22,3%	0,03147	12,0%	0,5540	7,3%	0,7151	7,4%
NO_B-1	4,249	17,7%	0,01528	18,2%	0,4349	7,4%	0,5185	7,6%
NO_B-2	3,837	17,8%	0,01318	32,6%	0,4571	7,3%	0,5676	7,5%
NO_B-3	4,704	17,6%	0,01835	24,8%	0,5583	7,3%	0,6214	7,4%
NO_C-1	1,682	29,6%	0,01345	22,2%	0,2563	7,6%	0,3738	7,8%
NO_C-2	1,682	29,6%	0,02651	13,2%	0,2820	7,4%	0,4244	7,5%
NO_C-3	1,682	29,6%	0,01369	25,0%	0,3177	7,6%	0,4111	7,8%
NO_E-1	2,017	25,7%	0,01092	23,1%	0,2405	7,3%	0,3597	7,5%
NO_E-2	2,890	19,5%	0,00984	22,2%	0,2309	7,4%	0,3482	7,6%
NO_E-3	1,407	33,9%	0,01036	22,7%	0,2221	7,4%	0,3365	7,6%
NO_F-1	2,346	22,5%	0,01423	20,2%	0,2358	7,5%	0,5496	7,4%
NO_F-2	3,988	20,2%	0,03103	11,6%	0,3372	7,3%	0,5777	7,3%
NO_F-3	3,059	21,3%	0,02101	15,3%	0,2854	7,4%	0,5228	7,5%
NO_G-1	3,153	20,5%	0,02647	16,1%	0,2855	7,6%	0,4224	7,9%
NO_G-2	2,697	22,0%	0,05327	10,5%	0,3275	7,6%	0,4586	7,7%
NO_G-3	3,626	18,6%	0,03646	12,4%	0,3250	7,3%	0,4867	7,4%
NO_I-1	3,009	19,6%	0,03352	11,1%	0,2655	7,6%	0,0402	20,6%
NO_I-2	3,935	16,2%	0,06348	10,9%	0,3290	7,3%	0,5317	7,4%
NO_I-3	2,373	31,4%	0,03659	13,1%	0,2560	7,6%	0,4351	7,7%

Tabelle A.20: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelprouben, Teil-Vc.

Bezeichnung	Nd (2W)		Sb-122 (7d)		Sc (6W)		Sm (1d)	
	c (µg/g)	u <sub>rel</sub> (c)	c (µg/g)	u <sub>rel</sub> (c)	c (µg/g)	u <sub>rel</sub> (c)	c (µg/g)	u <sub>rel</sub> (c)
NO_Nr-01-1-1	2,869	18,0%	0,21110	6,1%	0,2436	4,7%	0,4098	5,1%
NO_Nr-01-1-2	3,429	19,4%	0,12482	8,4%	0,2813	4,7%	0,4450	5,1%
NO_Nr-01-1-3	2,401	16,6%	0,11058	9,1%	0,2449	4,6%	0,4306	5,1%
NO_Nr-01-2-1	2,617	15,9%	0,06196	24,7%	0,3372	4,6%	0,4744	4,6%
NO_Nr-01-2-2	2,475	18,2%	0,06196	24,7%	0,3882	4,6%	0,5149	4,6%
NO_Nr-01-2-3	3,106	15,6%	0,06196	24,7%	0,3690	4,6%	0,5053	4,6%
NO_Nr-01-3-1	3,389	18,7%	0,07756	13,8%	0,2563	4,7%	0,3915	5,1%
NO_Nr-01-3-2	3,389	18,7%	0,11691	9,2%	0,4015	4,6%	0,4945	5,1%
NO_Nr-01-3-3	3,389	18,7%	0,09060	8,8%	0,2830	4,7%	0,4058	5,1%
NO_Nr-02-4-1	3,897	19,4%	0,20806	22,2%	0,2789	7,4%	0,3989	8,2%
NO_Nr-02-4-2	3,897	19,4%	0,20806	22,2%	0,3176	7,4%	0,4736	7,6%
NO_Nr-02-4-3	3,897	19,4%	0,20806	22,2%	0,2659	7,4%	0,4145	7,6%
NO_Nr-04-5-1	6,725	13,7%	0,45904	14,4%	0,9011	7,3%	1,0850	7,4%
NO_Nr-04-5-2	7,883	13,0%	0,45904	114,4%	1,0557	7,3%	1,1794	7,5%
NO_Nr-04-5-3	6,821	13,2%	0,45904	214,4%	1,0237	7,2%	1,2238	7,3%
NO_Nr-05-6-1	6,052	16,7%	0,76967	9,7%	0,8084	7,2%	1,0365	7,3%
NO_Nr-05-6-2	3,505	22,7%	0,76967	9,7%	0,7486	7,2%	1,0037	7,2%
NO_Nr-05-6-3	7,191	17,1%	0,76967	9,7%	0,6188	7,2%	0,8245	7,3%
NO_Nr-10-7-1	4,108	15,0%	0,28150	16,9%	0,4955	7,3%	0,7064	7,4%
NO_Nr-10-7-2	4,600	13,2%	0,38526	12,0%	0,4982	7,2%	0,6920	7,4%
NO_Nr-10-7-3	3,832	15,7%	0,38484	12,6%	0,4084	7,3%	0,6469	7,4%
NO_Nr-10-8-1	4,339	13,5%	0,21105	8,3%	0,6015	7,2%	0,8381	7,5%
NO_Nr-10-8-2	4,259	13,9%	0,16463	8,4%	0,5072	7,2%	0,7412	7,5%
NO_Nr-10-8-3	4,364	14,8%	0,38911	7,2%	0,6803	7,2%	0,8131	7,5%
NO_Nr-11-9-1	3,016	18,8%	0,22122	8,7%	0,3854	7,3%	0,6010	7,5%
NO_Nr-11-9-2	2,909	16,7%	0,11055	27,5%	0,3756	7,4%	0,6178	7,9%
NO_Nr-11-9-3	2,529	18,7%	0,23169	9,0%	0,3756	7,3%	0,5602	8,2%
NO_Pr-01	3,816	18,6%	0,03988	9,1%	0,3580	7,4%	0,5128	7,6%
NO_Pr-02	4,998	16,6%	0,10709	8,1%	0,5212	7,5%	0,6874	7,6%
NO_Pr-03	3,688	17,5%	0,05798	8,1%	0,1911	7,4%	0,5102	7,5%
NO_Pr-04	2,541	14,2%	0,01708	9,5%	0,2573	7,4%	0,3873	7,6%
NO_Pr-05	3,063	17,0%	0,41123	6,8%	0,3910	7,5%	0,7452	7,6%
NO_Pr-06	23,587	11,1%	0,13467	7,2%	2,8779	7,3%	4,6291	7,2%
NO_Pr-07	2,756	14,3%	0,03474	7,5%	0,2795	7,3%	0,4205	7,7%
NO_Pr-08	1,563	18,8%	0,04056	7,6%	0,2228	7,4%	0,3591	7,5%
NO_Pr-09	0,395	38,2%	0,05798	8,1%	0,0175	7,7%	0,0587	10,0%
NO_Pr-10	2,939	17,3%	0,05798	8,1%	0,2273	7,3%	0,4161	8,0%
NO_Pr-11	2,453	22,9%	0,03035	11,0%	0,2813	7,3%	0,5028	7,5%
NO_Pr-12	6,535	15,5%	0,05470	7,8%	1,7032	7,3%	1,6086	7,3%
NO_Pr-13	2,954	14,7%	0,04543	7,4%	0,3588	7,3%	0,4895	7,5%

Tabelle A.21: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-Vd.

	<b>Nd</b> (2W)		<b>Sb-122</b> (7d)		<b>Sc</b> (6W)		<b>Sm</b> (1d)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
TG_01-247-115	1,727	15,3%	0,02625	13,7%	0,2373	7,3%	0,4475	7,4%
TG_17-262	2,066	14,6%	0,05588	8,6%	0,2415	7,2%	0,3207	7,4%
TG_Altaar-1	2,730	23,3%	<i>0,03440</i>	<i>12,4%</i>	0,2861	8,4%	0,2544	21,2%
TG_Altaar-2	5,513	16,7%	<i>0,03440</i>	<i>12,4%</i>	0,4903	8,2%	0,5807	12,3%
TG_Altaar-3	4,542	19,2%	0,02013	18,0%	0,6210	8,5%	0,7861	8,7%
TG_Altaar-3b	4,998	16,0%	0,02254	15,1%	0,7691	8,0%	0,9311	8,1%
TG_Altaar-4	6,294	14,5%	0,03272	15,3%	0,9461	8,0%	1,0283	8,2%
TG_Altaar-5	4,731	17,6%	0,02986	14,2%	0,8754	8,0%	1,0449	8,1%
TG_Architraaf-1	4,084	20,1%	0,06281	9,3%	0,2812	8,1%	0,4341	8,3%
TG_Architraaf-2	2,290	30,0%	0,04802	8,9%	0,2369	8,3%	0,3876	8,4%
TG_Architraaf-3	2,846	19,7%	0,03970	10,3%	0,3000	8,0%	0,4346	8,1%
TG_GRM-2844-1	3,159	18,0%	0,05624	8,5%	0,2496	8,0%	0,3992	8,3%
TG_GRM-2844-2	2,206	22,2%	0,05421	7,7%	0,2459	8,0%	0,4015	8,3%
TG_GRM-2844-3	5,927	14,9%	0,07283	7,8%	0,3162	8,0%	0,3772	8,4%
TG_GRM-6992	2,347	13,5%	0,01780	9,8%	0,1984	7,3%	0,3207	7,7%
TG_GRM-7047-1	4,381	14,9%	0,06630	7,6%	0,3119	7,2%	0,4803	7,3%
TG_GRM-7047-2	2,413	23,8%	0,06613	7,2%	0,3244	7,3%	0,5348	7,4%
TG_GRM-7047-3	4,547	18,8%	0,04967	9,0%	0,2703	7,5%	0,4107	7,6%
TG_GRM-8084	2,128	15,2%	0,01574	19,0%	0,3141	7,3%	0,3925	7,7%
TG_TTS-13	3,327	17,7%	0,02187	9,8%	0,1624	7,6%	0,2509	7,7%
TG_TTS-8	2,876	14,1%	0,05494	9,1%	0,3809	7,4%	0,4767	7,6%
VILA_Säule-1-1	24,080	13,0%	<i>0,47221</i>	<i>19,7%</i>	3,0558	7,4%	4,5627	7,0%
VILA_Säule-1-2	24,697	11,6%	0,15474	19,1%	3,2694	7,3%	5,1005	7,8%
VILA_Säule-1-3	25,911	13,0%	1,44101	20,3%	3,0616	7,7%	4,6775	8,4%
VILA_Säule-2-1	6,959	13,8%	0,35505	12,5%	0,8081	7,7%	1,4181	7,4%
VILA_Säule-2-2	8,430	12,8%	0,37383	14,0%	1,3965	7,3%	1,5317	7,3%
VILA_Säule-2-3	7,424	16,8%	0,26501	17,6%	0,9869	7,8%	1,4453	7,8%
VILA_Säule-3-1	6,920	16,2%	<i>0,30261</i>	<i>19,6%</i>	0,8587	7,6%	1,3001	7,9%
VILA_Säule-3-2	6,112	13,3%	0,33052	12,8%	0,9167	7,3%	1,3356	7,0%
VILA_Säule-3-3	9,123	16,2%	0,27705	29,9%	0,9208	7,8%	1,4130	8,4%
VILA_Säule-4-1	23,865	11,3%	<i>0,83288</i>	<i>10,3%</i>	2,8569	7,3%	4,5970	7,0%
VILA_Säule-4-2	24,630	11,9%	0,65257	12,0%	2,7095	7,4%	5,0252	7,1%
VILA_Säule-4-3	20,999	14,1%	1,06303	8,9%	2,7760	7,8%	4,4129	7,5%

Tabelle A.22: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIa.

Bezeichnung	Sr (30M)		Tb (6W)		Th MW		U (7d)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	435,4	6,3%	0,04535	11,3%	0,08423	6,8%	0,8106	7,4%
CH_A-2	421,9	6,2%	0,04657	11,3%	0,09484	6,7%	0,7645	7,3%
CH_A-3	444,2	6,3%	0,04427	10,9%	0,08324	6,7%	0,7535	7,7%
CH_B-1	451,9	6,1%	0,06141	10,4%	0,16527	5,9%	0,9172	7,3%
CH_B-2	458,0	6,3%	0,06665	10,0%	0,13336	6,1%	1,0041	7,4%
CH_B-3	441,9	6,4%	0,07068	10,0%	0,15102	6,0%	0,8658	7,3%
HM_A-1	476,3	6,3%	0,06213	10,9%	0,27688	5,8%	0,7699	7,3%
HM_A-2	494,6	6,3%	0,07343	10,5%	0,42002	5,2%	0,9419	6,5%
HM_A-3	469,0	6,4%	0,07601	10,2%	0,35129	5,3%	0,8229	6,6%
HM_C-1	283,6	6,5%	0,05720	10,5%	0,08643	6,7%	0,4652	7,1%
HM_C-2	293,5	6,3%	0,06073	10,2%	0,09629	6,5%	0,5190	6,9%
HM_C-3	300,0	6,6%	0,05313	8,9%	0,08206	6,3%	0,4615	7,7%
LF_A-1	287,3	6,5%	0,03929	12,9%	0,08831	7,0%	0,2592	7,4%
LF_A-2	481,8	6,3%	0,01173	29,4%	0,03068	13,0%	0,2086	8,3%
LF_A-3	320,2	7,8%	0,02762	14,1%	0,05923	7,8%	0,2385	8,3%
LF_B-1	270,8	6,6%	0,11074	9,3%	0,13027	6,1%	0,3387	8,4%
LF_B-2	249,7	6,4%	0,09607	9,7%	0,10652	6,7%	0,3030	7,9%
LF_B-3	248,9	6,5%	0,08852	9,5%	0,08872	6,9%	0,3414	8,1%
LSPI_1178-1	306,9	7,5%	0,07214	10,5%	0,20624	6,1%	0,5456	7,0%
LSPI_1178-2	314,1	7,6%	0,08136	9,8%	0,23245	5,8%	0,5742	6,9%
LSPI_1178-3	280,0	7,6%	0,07567	9,8%	0,22161	5,8%	0,5520	7,2%
LSPI_1181-1	318,8	7,6%	0,07399	9,8%	0,21268	5,8%	0,8246	7,2%
LSPI_1181-2	285,8	7,7%	0,08811	9,6%	0,32307	5,5%	0,9235	7,1%
LSPI_1181-3	303,1	7,8%	0,09688	9,3%	0,27463	5,7%	0,9824	7,1%
LSPI_1202-1	394,4	6,8%	0,05556	11,7%	0,10659	8,4%	0,7307	7,7%
LSPI_1202-2	399,1	6,9%	0,04179	18,5%	0,11782	7,5%	0,6514	8,6%
LSPI_1202-3	380,9	7,4%	0,05581	15,3%	0,10144	7,9%	1,1499	7,1%
LSPI_1208-1	355,0	7,4%	0,07276	9,9%	0,20982	6,0%	0,9873	7,6%
LSPI_1208-2	337,1	7,4%	0,05888	9,1%	0,16936	5,7%	0,6779	7,4%
LSPI_1208-3	331,2	7,6%	0,06024	9,7%	0,19161	5,7%	0,6901	7,5%
LSPI_1236-1	397,1	7,4%	0,08694	9,0%	0,29674	5,6%	0,9311	7,6%
LSPI_1236-2	400,5	7,4%	0,08578	8,8%	0,28754	5,7%	0,8330	7,4%
LSPI_1236-3	414,8	7,4%	0,08116	10,0%	0,19241	5,9%	0,8770	7,5%
LSPI_1238-1	283,0	7,5%	0,03556	12,3%	0,12150	6,6%	0,6683	7,6%
LSPI_1238-2	248,2	8,2%	0,04061	12,7%	0,16150	5,9%	0,5868	7,4%
LSPI_1238-3	272,5	7,6%	0,03107	11,2%	0,15670	5,8%	0,6929	7,5%
LSPI_1247-1	371,0	7,5%	0,04665	11,8%	0,11049	6,2%	0,7996	7,5%
LSPI_1247-2	427,7	7,7%	0,05683	9,4%	0,15656	5,8%	0,7863	7,4%
LSPI_1247-3	379,9	7,6%	0,04870	9,4%	0,14372	5,8%	0,7952	7,4%
LSPI_1249-1	345,7	7,4%	0,07437	11,1%	0,25041	6,3%	0,4551	7,9%
LSPI_1249-2	323,3	7,5%	0,07111	10,6%	0,24332	5,8%	0,4186	7,6%
LSPI_1249-3	349,2	7,5%	0,06701	9,2%	0,25451	5,7%	0,4535	7,5%
LSPI_1266-1	282,8	7,6%	0,03301	12,3%	0,14393	6,4%	0,5128	7,7%
LSPI_1266-2	284,3	7,7%	0,04170	10,2%	0,17963	5,7%	0,5506	7,4%
LSPI_1266-3	319,5	7,5%	0,03824	9,3%	0,16050	5,7%	0,5898	7,4%
LSPI_1343-1	270,7	7,4%	0,03079	15,7%	0,18303	6,3%	0,7148	7,5%
LSPI_1343-2	307,0	7,3%	0,03283	15,1%	0,16614	5,9%	0,7234	7,3%
LSPI_1343-3	409,1	7,4%	0,03541	10,3%	0,13674	5,8%	0,8599	7,5%



Tabelle A.23: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIb.

Bezeichnung	Sr (30M)		Tb (6W)		Th MW		U (7d)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	382,5	5,9%	0,09209	12,1%	0,39898	5,8%	0,7877	15,1%
MA_1-2	437,3	5,9%	0,10018	9,5%	0,56239	5,4%	1,0705	13,9%
MA_1-3	468,0	6,0%	0,07194	14,1%	0,28247	6,2%	1,0694	14,9%
MA_2-1	328,3	6,1%	0,13871	8,7%	0,71366	5,3%	0,7391	15,5%
MA_2-2	340,2	6,0%	0,11004	11,3%	0,51179	5,5%	0,7846	16,3%
MA_2-3	400,8	6,0%	0,08600	9,4%	0,31832	5,5%	0,6962	14,8%
MA_3-1	362,6	5,9%	0,11544	11,0%	0,75053	5,3%	0,8430	26,3%
MA_3-2	431,3	6,0%	0,12381	9,8%	0,23988	6,1%	1,5808	11,0%
MA_3-3	420,0	5,9%	0,08846	9,4%	0,34122	5,5%	1,5694	11,1%
MA_4-1	375,8	6,1%	0,10747	10,9%	0,42668	5,7%	0,9799	27,4%
MA_4-2	392,9	6,2%	0,10536	8,9%	0,45032	5,5%	1,0906	25,7%
MA_4-3	355,3	6,2%	0,12863	8,8%	0,40288	5,7%	1,0323	21,2%
MA_5-1	381,5	6,0%	0,06898	9,8%	0,23394	5,7%	0,9453	7,4%
MA_5-2	310,3	6,1%	0,06926	9,9%	0,25988	5,6%	0,9504	8,3%
MA_5-3	347,5	6,1%	0,06537	10,1%	0,32020	5,3%	1,1255	10,2%
MA_A-1	360,1	7,5%	0,16605	9,5%	0,90656	5,3%	3,2835	6,4%
MA_A-2	317,3	7,2%	0,17042	9,7%	0,62885	5,6%	3,7966	6,5%
MA_A-3	408,7	7,1%	0,16521	9,8%	0,69516	5,6%	2,7356	6,6%
MB_1-1	136,5	7,5%	0,01302	20,6%	0,04451	9,2%	0,4276	7,4%
MB_1-2	165,4	7,4%	0,03122	14,6%	0,04384	9,6%	0,4871	7,6%
MB_1-3	157,7	7,9%	0,07491	10,4%	0,27604	5,9%	0,7191	7,2%
MB_2-1	180,9	7,9%	0,02603	15,2%	0,10356	7,3%	0,3519	8,6%
MB_2-2	180,3	7,9%	0,02043	17,0%	0,03270	11,7%	0,1752	9,9%
MB_2-3	189,7	7,0%	0,02029	17,0%	0,02664	15,2%	0,1157	12,0%
MB_3-1	279,6	8,0%	0,02572	9,8%	0,01475	11,6%	0,0591	19,1%
MB_4-1	176,8	8,7%	0,04716	8,7%	0,13733	5,2%	0,2342	7,6%
MB_5-1	184,2	9,0%	0,07192	8,1%	0,07905	5,6%	0,2173	7,4%
MB_6-1	190,2	8,4%	0,04708	8,6%	0,05833	6,1%	0,1009	10,6%
NO_A-1	359,1	7,4%	0,13170	8,6%	0,47357	5,1%	0,8192	6,6%
NO_A-2	369,5	7,4%	0,11423	9,2%	0,40980	5,2%	1,0355	6,6%
NO_A-3	373,3	6,8%	0,11212	9,0%	0,39962	5,2%	1,2449	6,5%
NO_B-1	317,2	7,0%	0,08773	11,2%	0,44587	5,4%	0,3362	7,2%
NO_B-2	323,5	6,9%	0,09698	9,9%	0,39953	5,5%	0,5097	7,4%
NO_B-3	168,8	7,2%	0,09592	9,8%	0,75767	5,1%	0,4212	7,9%
NO_C-1	345,0	6,5%	0,07239	12,0%	0,16995	7,0%	0,6155	6,8%
NO_C-2	346,6	6,4%	0,07593	11,3%	0,18899	6,8%	0,6712	6,8%
NO_C-3	419,3	6,4%	0,07903	11,6%	0,12320	7,9%	0,6372	6,9%
NO_E-1	335,5	6,8%	0,06523	10,0%	0,18290	5,9%	0,6675	6,7%
NO_E-2	308,7	6,8%	0,05606	11,3%	0,17297	6,0%	0,6393	6,6%
NO_E-3	308,8	6,9%	0,06249	10,5%	0,15452	6,0%	0,5961	7,0%
NO_F-1	316,2	6,7%	0,07928	10,7%	0,24944	6,0%	0,9976	6,5%
NO_F-2	312,6	6,8%	0,09443	10,0%	0,31701	5,8%	1,2184	6,5%
NO_F-3	322,0	6,6%	0,07768	11,8%	0,26535	6,4%	1,0215	7,1%
NO_G-1	381,5	6,4%	0,06658	13,5%	0,20448	7,2%	0,8978	6,8%
NO_G-2	377,5	6,4%	0,06811	12,7%	0,27686	6,5%	0,9338	6,7%
NO_G-3	368,8	6,6%	0,08258	10,9%	0,23092	6,8%	1,0529	6,7%
NO_I-1	361,8	6,6%	0,08534	10,7%	0,28161	5,8%	0,5765	6,9%
NO_I-2	379,4	6,8%	0,08626	9,2%	0,33685	5,2%	0,5486	7,5%
NO_I-3	344,1	6,8%	0,08751	8,5%	0,27177	5,3%	0,5671	7,2%

Tabelle A.24: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIc.

	<b>Sr</b> (30M)		<b>Tb</b> (6W)		<b>Th</b> MW		<b>U</b> (7d)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )
NO_Nr-01-1-1	310,5	6,1%	0,06192	12,0%	0,19256	4,6%	0,6803	5,3%
NO_Nr-01-1-2	322,5	6,2%	0,08745	9,0%	0,22401	4,3%	0,6383	5,4%
NO_Nr-01-1-3	318,8	6,0%	0,08592	6,7%	0,21849	3,5%	0,7864	4,9%
NO_Nr-01-2-1	393,4	6,0%	0,09957	6,4%	0,28242	3,3%	0,6068	10,8%
NO_Nr-01-2-2	388,4	6,0%	0,09249	7,1%	0,31373	3,4%	0,7494	10,9%
NO_Nr-01-2-3	380,8	6,1%	0,07590	7,9%	0,38082	3,2%	0,7085	8,7%
NO_Nr-01-3-1	308,5	6,2%	0,08150	10,5%	0,14341	6,1%	0,7534	5,3%
NO_Nr-01-3-2	313,3	6,2%	0,12640	8,4%	0,20383	5,0%	0,7724	5,0%
NO_Nr-01-3-3	297,4	6,2%	0,06762	10,9%	0,15014	5,2%	0,8393	4,2%
NO_Nr-02-4-1	333,6	5,9%	0,09197	10,4%	0,20075	6,0%	1,3098	13,5%
NO_Nr-02-4-2	312,4	6,1%	0,08895	11,5%	0,25182	5,9%	1,7245	12,3%
NO_Nr-02-4-3	334,4	6,1%	0,08896	11,1%	0,22486	6,0%	0,9949	14,9%
NO_Nr-04-5-1	388,6	6,0%	0,17776	8,3%	0,87974	5,0%	1,7577	18,0%
NO_Nr-04-5-2	378,4	6,0%	0,22510	8,0%	0,99197	5,0%	1,7577	18,0%
NO_Nr-04-5-3	369,2	5,9%	0,20652	8,0%	1,08557	5,0%	1,7577	18,0%
NO_Nr-05-6-1	352,3	6,0%	0,17957	9,4%	0,92817	5,0%	1,4690	12,1%
NO_Nr-05-6-2	384,7	6,1%	0,16929	9,5%	0,71614	5,1%	1,6521	10,9%
NO_Nr-05-6-3	336,3	6,0%	0,14595	10,4%	0,52578	5,4%	1,3061	13,5%
NO_Nr-10-7-1	193,3	6,4%	0,11353	8,7%	0,77925	5,0%	0,9771	9,0%
NO_Nr-10-7-2	241,1	6,4%	0,12954	8,1%	0,78458	5,0%	0,9771	9,0%
NO_Nr-10-7-3	244,8	6,5%	0,11602	8,6%	0,45857	5,1%	0,9771	9,0%
NO_Nr-10-8-1	212,8	6,2%	0,12890	8,1%	0,48367	5,0%	0,7044	7,5%
NO_Nr-10-8-2	239,7	6,2%	0,11255	8,4%	0,41077	5,0%	0,4977	7,8%
NO_Nr-10-8-3	230,8	6,3%	0,13901	8,3%	0,70619	5,0%	0,5699	8,0%
NO_Nr-11-9-1	333,1	5,9%	0,07992	12,5%	0,39515	5,4%	1,1583	7,3%
NO_Nr-11-9-2	353,3	6,0%	0,09238	10,8%	0,44853	5,2%	1,1198	7,8%
NO_Nr-11-9-3	325,1	5,9%	0,09479	8,5%	0,33740	5,1%	1,0638	7,7%
NO_Pr-01	330,2	6,5%	0,08210	10,5%	0,30129	5,3%	1,9138	6,4%
NO_Pr-02	428,0	6,3%	0,09534	8,5%	0,60121	5,1%	1,2302	6,6%
NO_Pr-03	412,5	6,6%	0,07826	8,6%	0,02796	10,9%	0,4331	6,9%
NO_Pr-04	360,7	6,3%	0,08601	8,2%	0,24496	5,1%	0,4288	6,7%
NO_Pr-05	353,3	6,8%	0,09566	8,6%	0,41892	5,2%	3,2324	6,6%
NO_Pr-06	470,6	6,7%	0,72182	7,5%	4,79924	4,9%	0,8797	6,7%
NO_Pr-07	495,9	6,5%	0,08266	8,3%	0,25023	5,1%	0,6413	6,7%
NO_Pr-08	325,8	6,6%	0,05412	8,6%	0,19812	5,2%	1,2598	6,6%
NO_Pr-09	417,2	6,3%	<i>0,10514</i>	8,9%	<i>0,33044</i>	5,5%	0,6010	6,7%
NO_Pr-10	505,6	6,3%	0,06729	9,7%	0,23215	5,3%	0,6460	7,3%
NO_Pr-11	318,3	6,5%	0,07375	10,4%	0,33885	5,2%	0,7627	6,6%
NO_Pr-12	377,9	6,2%	0,28979	8,0%	0,51480	5,1%	0,8797	6,7%
NO_Pr-13	354,2	6,5%	0,07796	10,2%	0,35171	5,2%	0,7220	6,7%

Tabelle A.25: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VId.

	<b>Sr</b> (30M)		<b>Tb</b> (6W)		<b>Th</b> MW		<b>U</b> (7d)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )
TG_01-247-115	335,9	6,4%	0,08370	8,0%	0,22920	5,1%	0,8571	6,7%
TG_17-262	244,1	6,8%	0,05831	10,1%	0,22590	5,2%	0,3665	7,3%
TG_Altaar-1	210,2	8,0%	0,06818	11,4%	0,22133	6,2%	0,3006	14,3%
TG_Altaar-2	410,2	7,8%	0,12269	9,9%	0,43908	5,7%	0,3857	14,1%
TG_Altaar-3	473,7	7,6%	0,14360	10,1%	0,56922	5,8%	0,3718	8,2%
TG_Altaar-3b	479,3	6,3%	0,15682	9,2%	0,70686	5,5%	0,4039	7,9%
TG_Altaar-4	502,8	6,4%	0,15587	9,4%	1,05160	5,5%	0,4957	8,3%
TG_Altaar-5	480,0	6,5%	0,17224	9,1%	0,94762	5,5%	0,4083	8,3%
TG_Architraaf-1	414,5	7,3%	0,06517	11,3%	0,33322	5,8%	0,9538	7,3%
TG_Architraaf-2	405,1	7,3%	0,06301	11,1%	0,23719	6,1%	0,8490	7,2%
TG_Architraaf-3	400,8	7,4%	0,08611	10,0%	0,35188	5,7%	0,9865	7,3%
TG_GRM-2844-1	401,2	7,4%	0,05928	10,8%	0,21102	6,0%	0,6941	7,2%
TG_GRM-2844-2	390,6	7,5%	0,06767	10,4%	0,18515	6,1%	0,7055	7,3%
TG_GRM-2844-3	409,0	7,4%	0,13110	9,2%	0,25420	5,9%	0,7101	7,2%
TG_GRM-6992	338,0	6,4%	0,05415	9,6%	0,16357	5,2%	0,9336	6,4%
TG_GRM-7047-1	318,4	6,5%	0,08598	9,2%	0,35836	5,1%	0,7392	6,6%
TG_GRM-7047-2	326,2	6,5%	0,08591	9,5%	0,32227	5,3%	0,7726	6,5%
TG_GRM-7047-3	346,0	6,4%	0,08373	10,3%	0,25113	5,7%	0,6580	6,7%
TG_GRM-8084	281,1	6,7%	0,05943	11,1%	0,34595	5,1%	0,3798	7,1%
TG_TTS-13	368,5	6,5%	0,04459	8,8%	0,13243	5,3%	0,4868	6,6%
TG_TTS-8	419,1	6,4%	0,08445	8,3%	0,57202	5,1%	0,7139	6,7%
VILA_Säule-1-1	380,2	6,7%	0,82869	7,7%	4,18828	5,0%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-1-2	416,4	6,9%	0,76603	7,7%	4,35432	4,9%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-1-3	449,0	6,7%	0,82593	8,1%	4,10173	5,2%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-2-1	540,0	7,9%	0,17123	8,7%	0,66355	5,3%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-2-2	484,6	6,1%	0,29741	9,1%	1,06599	5,2%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-2-3	467,2	6,0%	0,19937	8,6%	0,87880	5,4%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-3-1	670,5	7,3%	0,19373	8,5%	0,71170	5,4%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-3-2	572,5	5,9%	0,18656	8,1%	0,75247	5,0%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-3-3	624,1	5,8%	0,21322	9,5%	0,81596	5,5%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-4-1	476,4	6,5%	0,76652	7,6%	4,15713	4,9%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-4-2	515,2	6,5%	0,75406	7,8%	4,10530	5,0%	1,1890	30,4%
VILA_Säule-4-3	482,6	6,2%	0,75568	8,1%	3,66449	5,3%	1,1890	30,4%

Tabelle A.26: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIa.

Bezeichnung	V (10M)		Yb MW		Zn (6W)	
	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
CH_A-1	3,120	9,2%	0,1670	7,6%	3,973	10,9%
CH_A-2	3,066	8,4%	0,1633	7,7%	4,607	10,2%
CH_A-3	2,864	9,2%	0,1712	7,5%	3,654	10,6%
CH_B-1	5,197	7,7%	0,1939	7,7%	7,736	8,8%
CH_B-2	5,555	7,9%	0,2182	7,4%	5,976	9,3%
CH_B-3	6,134	7,8%	0,1969	7,6%	6,391	9,1%
HM_A-1	7,170	8,5%	0,1986	7,8%	5,031	10,2%
HM_A-2	8,930	7,8%	0,2409	7,3%	7,795	8,9%
HM_A-3	8,991	7,7%	0,2379	7,2%	7,475	8,8%
HM_C-1	2,395	9,8%	0,2262	7,1%	14,988	7,6%
HM_C-2	2,289	9,1%	0,2676	6,9%	16,105	7,5%
HM_C-3	1,628	11,5%	0,2129	6,9%	9,966	7,3%
LF_A-1	2,678	9,3%	0,1708	7,8%	8,283	9,2%
LF_A-2	1,310	11,4%	0,0519	15,1%	2,077	14,5%
LF_A-3	2,282	10,3%	0,1323	8,1%	7,008	9,1%
LF_B-1	1,432	12,4%	0,4000	7,1%	14,228	8,2%
LF_B-2	1,087	12,7%	0,3464	7,2%	14,303	8,3%
LF_B-3	1,052	12,8%	0,3371	7,2%	12,723	8,2%
LSPI_1178-1	4,248	9,8%	0,2554	7,2%	11,617	8,2%
LSPI_1178-2	3,857	10,0%	0,2679	7,0%	12,607	7,9%
LSPI_1178-3	4,092	9,1%	0,2582	7,0%	9,484	8,1%
LSPI_1181-1	5,442	8,8%	0,2896	6,9%	13,444	7,7%
LSPI_1181-2	6,797	8,3%	0,3044	7,0%	14,220	7,8%
LSPI_1181-3	4,954	8,7%	0,3492	6,9%	13,364	7,8%
LSPI_1202-1	4,580	8,1%	0,1590	8,6%	6,115	9,4%
LSPI_1202-2	5,556	7,5%	0,1659	9,3%	8,413	11,7%
LSPI_1202-3	5,658	8,0%	0,1693	8,8%	4,909	16,1%
LSPI_1208-1	9,031	7,7%	0,2016	7,6%	8,393	9,0%
LSPI_1208-2	5,955	7,7%	0,2008	7,5%	5,677	8,3%
LSPI_1208-3	6,000	7,7%	0,1885	7,5%	6,241	8,7%
LSPI_1236-1	9,234	7,6%	0,2809	7,2%	15,256	7,9%
LSPI_1236-2	8,171	7,6%	0,2667	7,5%	13,111	7,9%
LSPI_1236-3	7,953	7,6%	0,2607	7,4%	10,288	8,6%
LSPI_1238-1	2,501	8,1%	0,0998	8,7%	5,979	9,6%
LSPI_1238-2	2,119	8,5%	0,0937	8,6%	5,293	10,4%
LSPI_1238-3	2,278	8,0%	0,1069	8,8%	6,014	8,5%
LSPI_1247-1	4,596	7,8%	0,1845	7,4%	6,073	9,7%
LSPI_1247-2	5,146	7,8%	0,2018	7,6%	8,921	8,1%
LSPI_1247-3	5,884	7,7%	0,1835	7,7%	9,968	8,0%
LSPI_1249-1	3,866	7,9%	0,2007	8,4%	6,346	11,0%
LSPI_1249-2	4,385	7,8%	0,1987	7,6%	6,562	9,7%
LSPI_1249-3	4,271	7,8%	0,2173	7,7%	7,211	8,3%
LSPI_1266-1	2,074	8,1%	0,0755	9,7%	13,028	8,4%
LSPI_1266-2	1,968	8,1%	0,0923	8,9%	14,204	7,9%
LSPI_1266-3	2,128	8,0%	0,0902	9,0%	13,405	7,8%
LSPI_1343-1	3,853	5,7%	0,1193	9,0%	1,139	16,3%
LSPI_1343-2	3,588	5,4%	0,1270	8,1%	1,139	16,3%
LSPI_1343-3	4,421	5,4%	0,1438	8,0%	1,139	16,3%

Tabelle A.27: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIIb.

	<b>V</b> (10M)		<b>Yb</b> MW		<b>Zn</b> (6W)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub>(c)</i>
MA_1-1	12,568	6,8%	0,2886	8,0%	11,116	9,8%
MA_1-2	10,952	7,5%	0,3359	8,0%	4,723	9,9%
MA_1-3	8,080	7,5%	0,2217	9,0%	2,414	21,0%
MA_2-1	10,986	7,0%	0,4068	7,3%	6,448	8,9%
MA_2-2	10,738	7,0%	0,3750	7,5%	12,839	9,0%
MA_2-3	7,203	7,2%	0,3215	7,6%	5,790	9,0%
MA_3-1	12,455	6,9%	0,4806	7,2%	14,968	8,8%
MA_3-2	7,546	7,2%	0,3239	7,4%	4,337	12,4%
MA_3-3	7,784	7,0%	0,3024	8,4%	17,273	7,8%
MA_4-1	7,771	6,8%	0,3496	7,6%	14,744	8,8%
MA_4-2	6,498	7,5%	0,3458	7,7%	13,660	7,8%
MA_4-3	8,332	7,3%	0,3948	7,5%	19,113	7,7%
MA_5-1	6,443	7,8%	0,2188	8,2%	3,577	10,1%
MA_5-2	8,328	7,1%	0,2671	7,8%	4,212	9,5%
MA_5-3	6,089	7,5%	0,2825	7,7%	3,037	10,6%
MA_A-1	21,169	7,7%	0,4647	8,9%	59,430	7,0%
MA_A-2	20,559	7,5%	0,5227	8,0%	43,197	7,2%
MA_A-3	18,118	7,6%	0,4493	8,3%	45,378	7,2%
MB_1-1	0,522	19,3%	0,0598	11,0%	1,612	15,2%
MB_1-2	0,625	15,9%	0,1016	10,3%	0,814	21,1%
MB_1-3	2,980	9,2%	0,2590	7,9%	3,192	11,0%
MB_2-1	1,117	13,8%	0,1161	8,6%	3,432	10,8%
MB_2-2	1,110	13,4%	0,0940	9,0%	1,908	14,2%
MB_2-3	0,468	20,9%	0,0845	9,3%	1,061	18,8%
MB_3-1	0,759	16,6%	0,0646	8,2%	1,801	9,7%
MB_4-1	0,943	16,4%	0,1397	6,9%	1,729	10,3%
MB_5-1	0,495	21,4%	0,1807	6,7%	6,582	7,5%
MB_6-1	0,320	24,6%	0,1196	7,3%	2,881	8,6%
NO_A-1	12,902	8,4%	0,4631	6,5%	29,743	7,1%
NO_A-2	14,631	8,2%	0,4081	6,7%	41,477	7,0%
NO_A-3	15,540	7,6%	0,4314	6,6%	24,178	7,2%
NO_B-1	5,677	8,8%	0,3124	8,1%	16,939	7,7%
NO_B-2	6,497	8,3%	0,3130	7,8%	20,725	7,3%
NO_B-3	5,298	8,1%	0,3816	7,6%	25,702	7,2%
NO_C-1	6,131	7,7%	0,2782	9,1%	13,884	7,9%
NO_C-2	5,971	7,5%	0,3117	9,4%	19,813	7,4%
NO_C-3	6,173	7,5%	0,2892	9,4%	12,917	8,0%
NO_E-1	4,455	9,3%	0,2777	7,2%	11,749	7,5%
NO_E-2	4,483	8,2%	0,2390	7,7%	11,513	8,0%
NO_E-3	4,836	8,4%	0,2357	7,8%	11,575	7,8%
NO_F-1	6,080	7,6%	0,2042	9,9%	7,737	8,7%
NO_F-2	6,683	7,8%	0,2752	9,2%	13,517	7,7%
NO_F-3	5,989	7,8%	0,3007	9,8%	8,483	8,9%
NO_G-1	5,998	8,0%	0,2753	9,7%	2,658	13,7%
NO_G-2	7,027	7,6%	0,2873	9,6%	2,931	12,3%
NO_G-3	5,946	8,0%	0,2979	9,2%	2,888	11,3%
NO_I-1	6,061	7,8%	0,2938	8,1%	10,599	8,3%
NO_I-2	6,995	7,8%	0,3282	6,8%	18,187	7,3%
NO_I-3	5,787	7,8%	0,2758	6,7%	10,798	7,3%

Tabelle A.28: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIIc.

	<b>V</b> (10M)		<b>Yb</b> MW		<b>Zn</b> (6W)	
<b>Bezeichnung</b>	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )	<i>c</i> (µg/g)	<i>u<sub>rel</sub></i> ( <i>c</i> )
NO_Nr-01-1-1	4,366	10,2%	0,2823	5,5%	33,757	5,0%
NO_Nr-01-1-2	3,996	9,4%	0,3246	5,1%	17,319	5,9%
NO_Nr-01-1-3	4,076	8,1%	0,2921	5,0%	17,253	4,7%
NO_Nr-01-2-1	5,504	7,9%	0,3178	4,7%	3,476	8,2%
NO_Nr-01-2-2	6,417	7,4%	0,3084	5,4%	3,206	10,7%
NO_Nr-01-2-3	6,555	7,7%	0,3046	5,3%	3,062	10,3%
NO_Nr-01-3-1	6,670	7,5%	0,4489	4,9%	11,599	7,5%
NO_Nr-01-3-2	7,434	7,2%	0,4407	5,0%	13,264	7,0%
NO_Nr-01-3-3	6,777	7,1%	0,4112	4,8%	14,103	6,4%
NO_Nr-02-4-1	5,920	7,2%	0,2555	7,7%	7,467	10,0%
NO_Nr-02-4-2	8,064	7,0%	0,2776	7,5%	7,623	10,7%
NO_Nr-02-4-3	6,480	7,3%	0,2346	7,9%	5,980	11,4%
NO_Nr-04-5-1	9,679	7,0%	0,5604	7,1%	11,100	8,1%
NO_Nr-04-5-2	10,695	6,9%	0,7194	6,5%	12,704	7,9%
NO_Nr-04-5-3	10,656	6,8%	0,6907	6,5%	13,466	7,7%
NO_Nr-05-6-1	14,459	6,9%	0,6039	6,6%	10,376	9,7%
NO_Nr-05-6-2	13,673	6,9%	0,5523	6,7%	11,288	9,4%
NO_Nr-05-6-3	13,270	6,8%	0,4787	7,1%	9,203	10,5%
NO_Nr-10-7-1	5,135	7,5%	0,3988	6,9%	15,983	7,5%
NO_Nr-10-7-2	6,388	7,4%	0,4394	6,6%	17,805	7,3%
NO_Nr-10-7-3	6,470	7,3%	0,4320	6,8%	23,287	7,3%
NO_Nr-10-8-1	5,005	7,2%	0,3969	6,6%	14,116	7,4%
NO_Nr-10-8-2	4,428	7,4%	0,3453	6,8%	11,263	7,6%
NO_Nr-10-8-3	8,225	7,0%	0,4323	6,8%	28,609	7,1%
NO_Nr-11-9-1	11,056	6,8%	0,3106	7,4%	15,116	8,7%
NO_Nr-11-9-2	10,378	6,9%	0,3367	7,1%	10,909	9,1%
NO_Nr-11-9-3	10,773	6,8%	0,3536	6,8%	13,164	7,4%
NO_Pr-01	6,892	7,9%	0,2514	7,1%	3,620	13,5%
NO_Pr-02	8,636	7,5%	0,2926	7,1%	3,278	9,4%
NO_Pr-03	1,174	12,5%	0,2073	6,8%	3,445	11,2%
NO_Pr-04	4,884	7,7%	0,3107	6,8%	11,020	7,3%
NO_Pr-05	17,314	7,4%	0,2788	7,6%	7,867	7,7%
NO_Pr-06	30,862	7,2%	1,6691	6,3%	8,971	8,0%
NO_Pr-07	4,036	8,2%	0,3003	6,8%	2,325	9,6%
NO_Pr-08	5,240	7,6%	0,2183	7,0%	17,274	7,0%
NO_Pr-09	0,683	16,0%	0,0208	14,7%	2,102	9,4%
NO_Pr-10	3,509	8,5%	0,1565	7,4%	2,133	13,9%
NO_Pr-11	4,461	7,9%	0,2670	6,9%	10,885	8,2%
NO_Pr-12	9,412	7,3%	1,0973	6,2%	9,695	8,4%
NO_Pr-13	7,474	7,6%	0,2915	6,9%	13,753	7,8%

Tabelle A.29: Elementkonzentrationen der Kalkstein-Einzelproben, Teil-VIIIId.

Bezeichnung	V (10M)		Yb MW		Zn (6W)	
	$c$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{rel}(c)$	$c$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{rel}(c)$	$c$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{rel}(c)$
TG_01-247-115	8,026	7,4%	0,2511	6,6%	14,598	7,1%
TG_17-262	3,772	8,3%	0,2323	6,8%	12,225	7,7%
TG_Altaar-1	2,454	9,4%	0,1798	8,8%	1,969	16,6%
TG_Altaar-2	5,245	8,7%	0,3261	7,8%	3,845	12,1%
TG_Altaar-3	6,175	8,5%	0,3330	7,9%	4,935	11,4%
TG_Altaar-3b	6,505	7,7%	0,4320	7,2%	6,098	9,8%
TG_Altaar-4	8,385	7,4%	0,4638	7,4%	9,305	8,9%
TG_Altaar-5	6,915	7,6%	0,4396	7,3%	7,035	9,3%
TG_Architraaf-1	6,284	8,6%	0,2606	7,7%	3,619	12,0%
TG_Architraaf-2	5,845	8,5%	0,2397	7,8%	3,190	11,9%
TG_Architraaf-3	6,123	8,5%	0,2898	7,6%	3,368	11,2%
TG_GRM-2844-1	5,056	8,7%	0,2513	7,4%	3,437	11,2%
TG_GRM-2844-2	4,674	8,9%	0,2603	7,4%	3,126	11,7%
TG_GRM-2844-3	6,229	8,6%	0,3576	7,3%	4,068	10,9%
TG_GRM-6992	7,093	7,4%	0,2152	6,6%	8,793	7,7%
TG_GRM-7047-1	6,254	7,7%	0,3016	6,7%	4,704	9,2%
TG_GRM-7047-2	6,750	7,7%	0,3022	7,0%	4,630	9,7%
TG_GRM-7047-3	6,130	7,7%	0,2755	7,5%	3,426	12,0%
TG_GRM-8084	4,780	8,1%	0,2814	7,1%	9,494	8,4%
TG_TTS-13	3,037	8,5%	0,1590	7,3%	5,396	7,6%
TG_TTS-8	8,749	7,5%	0,3049	6,9%	4,840	7,9%
VILA_Säule-1-1	18,288	6,9%	1,6222	6,5%	5,003	12,6%
VILA_Säule-1-2	22,250	6,8%	1,6849	6,5%	16,585	7,9%
VILA_Säule-1-3	24,642	6,7%	1,9056	6,7%	12,334	8,8%
VILA_Säule-2-1	10,776	7,1%	0,3799	8,1%	19,550	7,7%
VILA_Säule-2-2	11,530	7,3%	0,7252	7,1%	29,945	7,9%
VILA_Säule-2-3	11,386	7,1%	0,4911	7,5%	21,412	7,8%
VILA_Säule-3-1	10,994	7,1%	0,4464	7,5%	17,416	7,8%
VILA_Säule-3-2	10,380	7,4%	0,4872	6,7%	16,865	7,5%
VILA_Säule-3-3	10,640	7,0%	0,4294	7,5%	21,069	8,7%
VILA_Säule-4-1	26,903	6,7%	1,6449	6,5%	5,254	11,9%
VILA_Säule-4-2	29,823	6,7%	1,3834	6,7%	4,995	11,8%
VILA_Säule-4-3	24,273	6,7%	1,7546	6,9%	5,525	12,0%

Tabelle A.30: Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-1.

Bezeichnung	Ca Langzeit		Ca Kurzzeit		Ca MW	
	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$
CH_A-1	36,56%	8,5%	36,55%	7,1%	36,56%	5,4%
CH_A-2	36,76%	8,5%	35,69%	7,0%	36,11%	5,4%
CH_A-3	39,75%	8,0%	35,16%	7,1%	36,89%	5,3%
CH_B-1	36,77%	8,6%	36,40%	7,0%	36,55%	5,4%
CH_B-2	39,69%	8,2%	37,64%	7,1%	38,46%	5,3%
CH_B-3	36,97%	8,4%	36,84%	7,1%	36,90%	5,4%
HM_A-1	32,95%	8,6%	36,64%	7,1%	34,96%	5,5%
HM_A-2	35,72%	8,6%	35,86%	7,1%	35,81%	5,5%
HM_A-3	33,52%	8,5%	37,02%	7,1%	35,41%	5,4%
HM_C-1	30,56%	8,9%	37,49%	7,0%	34,14%	5,6%
HM_C-2	34,96%	8,4%	37,90%	7,0%	36,58%	5,4%
HM_C-3	32,43%	8,5%	37,03%	7,0%	34,85%	5,4%
LF_A-1	33,61%	9,0%	36,24%	7,1%	35,15%	5,6%
LF_A-2	34,86%	8,8%	36,17%	7,1%	35,64%	5,5%
LF_A-3	33,28%	8,8%	35,80%	7,1%	34,72%	5,5%
LF_B-1	36,57%	8,4%	35,53%	7,1%	35,95%	5,4%
LF_B-2	34,48%	8,7%	35,31%	7,0%	34,97%	5,5%
LF_B-3	34,92%	8,5%	35,59%	7,1%	35,32%	5,4%
LSPI_1178-1	36,14%	8,5%	39,94%	7,8%	38,01%	5,7%
LSPI_1178-2	38,00%	7,9%	38,91%	7,8%	38,45%	5,5%
LSPI_1178-3	38,64%	8,3%	38,54%	7,8%	38,58%	5,7%
LSPI_1181-1	38,78%	8,0%	40,22%	7,6%	39,51%	5,5%
LSPI_1181-2	39,99%	8,1%	41,30%	7,6%	40,66%	5,5%
LSPI_1181-3	46,41%	7,4%	39,81%	7,6%	42,72%	5,3%
LSPI_1202-1	33,69%	7,9%	34,71%	6,6%	34,27%	5,1%
LSPI_1202-2	31,69%	8,8%	34,87%	6,6%	33,57%	5,3%
LSPI_1202-3	32,98%	7,9%	34,72%	6,6%	33,96%	5,1%
LSPI_1208-1	38,22%	7,9%	36,75%	11,3%	37,71%	6,5%
LSPI_1208-2	34,57%	8,5%	36,84%	11,3%	35,32%	6,8%
LSPI_1208-3	33,64%	8,6%	35,86%	11,3%	34,39%	6,9%
LSPI_1236-1	33,15%	8,7%	37,07%	11,3%	34,42%	6,9%
LSPI_1236-2	33,00%	8,7%	37,62%	11,3%	34,46%	6,9%
LSPI_1236-3	33,35%	8,8%	37,25%	11,3%	34,63%	7,0%
LSPI_1238-1	33,62%	8,6%	34,22%	11,3%	33,84%	6,8%
LSPI_1238-2	34,31%	8,6%	35,38%	11,3%	34,69%	6,8%
LSPI_1238-3	34,88%	8,7%	36,78%	11,3%	35,54%	6,9%
LSPI_1247-1	34,31%	8,4%	37,38%	11,3%	35,28%	6,8%
LSPI_1247-2	35,20%	8,3%	36,21%	11,3%	35,54%	6,7%
LSPI_1247-3	33,10%	8,6%	37,77%	11,3%	34,53%	6,9%
LSPI_1249-1	31,09%	8,8%	36,56%	11,3%	32,77%	7,0%
LSPI_1249-2	32,19%	8,8%	37,42%	11,3%	33,81%	6,9%
LSPI_1249-3	32,34%	8,8%	36,11%	11,3%	33,58%	6,9%
LSPI_1266-1	32,16%	8,7%	35,56%	11,3%	33,27%	6,9%
LSPI_1266-2	34,80%	8,4%	36,90%	11,3%	35,50%	6,8%
LSPI_1266-3	35,58%	8,3%	37,92%	11,3%	36,34%	6,7%
LSPI_1343-1	31,92%	8,7%	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
LSPI_1343-2	31,23%	8,8%	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
LSPI_1343-3	33,59%	8,6%	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.



Tabelle A.31: Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-2.

	Ca	Langzeit	Ca	Kurzzeit	Ca	MW
Bezeichnung	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$
MA_1-1	33,49%	8,2%	34,01%	6,6%	33,80%	5,1%
MA_1-2	34,32%	8,0%	35,97%	6,6%	35,26%	5,1%
MA_1-3	27,66%	8,8%	34,19%	6,6%	31,17%	5,3%
MA_2-1	36,23%	7,3%	33,62%	6,6%	34,70%	4,9%
MA_2-2	37,77%	8,0%	32,53%	6,6%	34,28%	5,1%
MA_2-3	40,16%	8,1%	32,89%	6,6%	35,12%	5,2%
MA_3-1	39,22%	7,5%	31,84%	6,6%	34,35%	5,0%
MA_3-2	40,32%	7,1%	33,79%	6,6%	36,28%	4,9%
MA_3-3	43,40%	7,1%	32,85%	6,6%	36,31%	4,9%
MA_4-1	41,51%	7,1%	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
MA_4-2	41,55%	7,2%	33,99%	6,6%	36,71%	4,9%
MA_4-3	39,33%	7,1%	33,57%	6,6%	35,79%	4,9%
MA_5-1	36,44%	7,8%	34,52%	6,6%	35,27%	5,1%
MA_5-2	33,89%	7,9%	30,09%	6,6%	31,45%	5,1%
MA_5-3	34,18%	7,9%	33,21%	6,6%	33,60%	5,1%
MA_A-1	37,03%	8,5%	38,15%	7,5%	37,64%	5,6%
MA_A-2	33,41%	8,3%	36,40%	7,4%	34,95%	5,5%
MA_A-3	34,02%	8,8%	38,79%	7,4%	36,49%	5,7%
MB_1-1	44,55%	7,9%	36,27%	7,3%	39,24%	5,4%
MB_1-2	43,07%	8,1%	36,41%	7,3%	38,87%	5,4%
MB_1-3	41,68%	8,0%	34,61%	7,3%	37,21%	5,4%
MB_2-1	39,11%	8,3%	35,23%	7,0%	36,66%	5,4%
MB_2-2	34,73%	8,8%	35,23%	7,0%	35,03%	5,5%
MB_2-3	38,60%	8,6%	34,86%	7,0%	36,18%	5,5%
MB_3-1	39,94%	7,5%	38,48%	7,9%	39,23%	5,5%
MB_4-1	40,27%	7,5%	37,16%	8,0%	38,68%	5,5%
MB_5-1	39,13%	7,6%	36,27%	8,0%	37,66%	5,5%
MB_6-1	38,60%	7,3%	37,44%	7,9%	38,05%	5,4%
NO_A-1	38,27%	7,7%	33,98%	8,0%	35,95%	5,6%
NO_A-2	38,35%	7,8%	34,17%	8,0%	36,07%	5,6%
NO_A-3	37,63%	8,0%	34,60%	7,3%	35,86%	5,4%
NO_B-1	37,20%	8,1%	36,24%	7,4%	36,67%	5,4%
NO_B-2	38,87%	7,9%	35,25%	7,4%	36,75%	5,4%
NO_B-3	41,53%	7,8%	34,05%	7,3%	36,82%	5,4%
NO_C-1	34,33%	8,7%	34,11%	7,1%	34,20%	5,5%
NO_C-2	37,33%	8,0%	34,45%	7,1%	35,60%	5,3%
NO_C-3	35,68%	8,7%	34,93%	7,1%	35,23%	5,5%
NO_E-1	40,79%	7,7%	35,02%	7,3%	37,34%	5,3%
NO_E-2	37,77%	8,0%	34,22%	7,3%	35,66%	5,4%
NO_E-3	36,68%	8,1%	35,25%	7,3%	35,87%	5,4%
NO_F-1	35,41%	8,3%	33,78%	7,3%	34,45%	5,5%
NO_F-2	38,33%	7,7%	33,50%	7,3%	35,48%	5,3%
NO_F-3	39,89%	8,0%	34,67%	7,3%	36,69%	5,4%
NO_G-1	35,63%	8,7%	35,20%	7,1%	35,37%	5,5%
NO_G-2	35,57%	8,6%	34,74%	7,1%	35,06%	5,5%
NO_G-3	40,71%	7,6%	35,66%	7,1%	37,67%	5,2%
NO_I-1	35,33%	8,7%	35,85%	7,3%	35,63%	5,6%
NO_I-2	39,81%	7,8%	35,74%	7,3%	37,44%	5,3%
NO_I-3	35,89%	8,7%	35,45%	7,3%	35,63%	5,6%

Tabelle A.32: Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-3.

Bezeichnung	Ca Langzeit		Ca Kurzzeit		Ca MW	
	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$
NO_Nr-01-1-1	39,96%	6,4%	36,00%	6,7%	37,85%	4,6%
NO_Nr-01-1-2	39,97%	6,4%	34,86%	6,7%	37,17%	4,6%
NO_Nr-01-1-3	37,97%	6,4%	34,23%	6,6%	35,97%	4,6%
NO_Nr-01-2-1	35,08%	6,4%	32,96%	6,6%	33,99%	4,6%
NO_Nr-01-2-2	36,08%	6,4%	33,62%	6,6%	34,80%	4,6%
NO_Nr-01-2-3	37,05%	6,4%	35,45%	6,6%	36,24%	4,6%
NO_Nr-01-3-1	38,32%	6,4%	33,75%	6,6%	35,82%	4,6%
NO_Nr-01-3-2	38,40%	6,4%	33,61%	6,6%	35,76%	4,6%
NO_Nr-01-3-3	39,93%	6,4%	33,57%	6,6%	36,30%	4,6%
NO_Nr-02-4-1	35,80%	7,7%	33,46%	6,6%	34,37%	5,0%
NO_Nr-02-4-2	38,23%	7,4%	33,65%	6,6%	35,40%	4,9%
NO_Nr-02-4-3	39,58%	7,4%	34,48%	6,6%	36,39%	5,0%
NO_Nr-04-5-1	35,80%	7,6%	33,23%	6,6%	34,24%	5,0%
NO_Nr-04-5-2	37,61%	7,7%	32,49%	6,6%	34,32%	5,0%
NO_Nr-04-5-3	38,29%	7,5%	32,18%	6,6%	34,32%	5,0%
NO_Nr-05-6-1	35,23%	7,5%	32,29%	6,6%	33,45%	5,0%
NO_Nr-05-6-2	37,36%	7,4%	32,34%	6,6%	34,22%	5,0%
NO_Nr-05-6-3	35,60%	7,7%	31,83%	6,6%	33,23%	5,0%
NO_Nr-10-7-1	36,83%	7,6%	26,31%	6,6%	29,24%	5,1%
NO_Nr-10-7-2	38,23%	7,4%	32,31%	6,6%	34,47%	5,0%
NO_Nr-10-7-3	38,12%	7,4%	32,33%	6,6%	34,46%	4,9%
NO_Nr-10-8-1	41,83%	7,1%	32,60%	6,6%	35,80%	4,9%
NO_Nr-10-8-2	36,76%	7,5%	32,57%	6,6%	34,15%	5,0%
NO_Nr-10-8-3	39,35%	7,3%	32,00%	6,6%	34,59%	4,9%
NO_Nr-11-9-1	35,36%	7,6%	32,42%	6,6%	33,56%	5,0%
NO_Nr-11-9-2	35,42%	7,9%	33,33%	6,6%	34,13%	5,1%
NO_Nr-11-9-3	36,94%	7,6%	32,33%	6,6%	34,02%	5,0%
NO_Pr-01	33,96%	8,1%	35,37%	7,1%	34,73%	5,3%
NO_Pr-02	32,36%	8,5%	34,40%	7,1%	33,51%	5,4%
NO_Pr-03	35,25%	8,0%	35,57%	7,1%	35,43%	5,3%
NO_Pr-04	36,18%	8,2%	34,43%	7,0%	35,13%	5,3%
NO_Pr-05	33,15%	8,6%	36,20%	7,1%	34,81%	5,5%
NO_Pr-06	33,90%	7,6%	34,00%	7,1%	33,95%	5,2%
NO_Pr-07	34,38%	7,9%	36,48%	7,1%	35,47%	5,3%
NO_Pr-08	34,67%	8,1%	35,27%	7,1%	35,00%	5,3%
NO_Pr-09	36,18%	8,4%	35,73%	7,1%	35,91%	5,4%
NO_Pr-10	33,90%	7,9%	34,60%	7,1%	34,28%	5,3%
NO_Pr-11	35,42%	7,6%	34,31%	7,1%	34,80%	5,2%
NO_Pr-12	35,20%	7,8%	34,13%	7,1%	34,60%	5,2%
NO_Pr-13	36,09%	7,9%	34,37%	7,1%	35,09%	5,3%

Tabelle A.33: Calciumgehalte in den Kalksteinproben, ermittelt über Langzeit- und Kurzzeitbestrahlung, Teil-4.

	Ca	Langzeit	Ca	Kurzzeit	Ca	MW
Bezeichnung	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$	$c$	$u_{rel}(c)$
TG_01-247-115	35,10%	7,9%	37,36%	7,1%	36,28%	5,3%
TG_17-262	39,03%	7,6%	35,04%	7,1%	36,70%	5,2%
TG_Altaar-1	31,02%	9,5%	33,44%	8,0%	32,34%	6,1%
TG_Altaar-2	33,27%	9,1%	33,58%	8,1%	33,44%	6,0%
TG_Altaar-3	32,12%	9,6%	32,90%	8,0%	32,57%	6,2%
TG_Altaar-3b	38,04%	8,3%	34,73%	7,0%	35,97%	5,4%
TG_Altaar-4	37,21%	8,4%	35,14%	7,0%	35,94%	5,4%
TG_Altaar-5	37,29%	8,3%	34,08%	7,1%	35,28%	5,4%
TG_Architraaf-1	36,01%	8,8%	32,47%	8,1%	33,92%	6,0%
TG_Architraaf-2	32,07%	9,2%	32,15%	8,1%	32,11%	6,1%
TG_Architraaf-3	39,11%	8,3%	32,62%	8,1%	35,20%	5,8%
TG_GRM-2844-1	38,50%	8,2%	32,74%	8,1%	35,12%	5,8%
TG_GRM-2844-2	38,08%	8,3%	32,53%	8,1%	34,81%	5,8%
TG_GRM-2844-3	36,44%	8,3%	33,95%	8,0%	35,07%	5,8%
TG_GRM-6992	35,84%	7,8%	35,94%	7,1%	35,90%	5,3%
TG_GRM-7047-1	39,19%	7,4%	32,12%	7,3%	34,88%	5,2%
TG_GRM-7047-2	39,41%	7,8%	32,50%	7,3%	35,08%	5,3%
TG_GRM-7047-3	35,18%	8,3%	32,58%	7,3%	33,61%	5,5%
TG_GRM-8084	36,20%	7,8%	35,82%	7,1%	35,99%	5,3%
TG_TTS-13	34,28%	8,6%	36,24%	7,1%	35,39%	5,5%
TG_TTS-8	35,53%	8,3%	36,17%	7,1%	35,89%	5,4%
VILA_Säule-1-1	30,49%	8,5%	17,39%	6,8%	19,61%	5,5%
VILA_Säule-1-2	35,34%	7,9%	29,83%	6,7%	31,68%	5,1%
VILA_Säule-1-3	31,86%	9,4%	29,69%	6,6%	30,35%	5,4%
VILA_Säule-2-1	35,53%	8,1%	31,68%	6,6%	33,02%	5,1%
VILA_Säule-2-2	33,18%	7,8%	31,36%	6,7%	32,08%	5,1%
VILA_Säule-2-3	32,46%	8,1%	29,37%	6,6%	30,47%	5,1%
VILA_Säule-3-1	38,53%	10,7%	34,95%	6,6%	38,53%	10,7%
VILA_Säule-3-2	33,63%	7,8%	34,79%	6,6%	34,28%	5,1%
VILA_Säule-3-3	31,81%	8,7%	34,26%	6,6%	33,28%	5,3%
VILA_Säule-4-1	30,29%	7,9%	33,88%	6,6%	32,19%	5,1%
VILA_Säule-4-2	33,12%	8,2%	33,76%	6,6%	33,50%	5,2%
VILA_Säule-4-3	31,15%	8,2%	32,71%	6,6%	32,06%	5,2%



# Daten (Qualitätssicherung)

Tabelle A.34: Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittelten Konzentrationswerte  $c_{obs}$  mit den Referenzwerten  $c_{ref}$  (Standard: **NCS 70301**). Aufgeführt sind Bestrahlungsart, die Werte der Elementkonzentrationen nebst absoluter Unsicherheit in  $\mu\text{g/g}$ , der Z-score, das quadrierte Verhältnis der Unsicherheiten sowie der  $\zeta$ -score. Der Calciumreferenzwert zur Konzentrationsberechnung für alle Proben wurde diesem Standard entnommen. *Kursive* Standardwerte sind nicht offiziell zertifiziert und im Beiblatt des Standards ohne Unsicherheit angegeben. Für sie wurde pauschal 25% Unsicherheit angenommen.

B.-Art	Element	$c_{obs}$	$u_{obs}$	$c_{ref}$	$u_{ref}$	Z	$\left(\frac{u_{obs}}{u_{ref}}\right)^2$	$\zeta$
RP	<b>Al</b>	7,64E+02	4,71E+01	9,00E+02	1,06E+02	-1,28	0,20	-1,17
K	<b>As</b>	3,97E-01	4,21E-02	5,00E-01	5,00E-02	-2,06	0,71	-1,58
K	<b>Ba</b>	1,22E+01	2,09E+00	9,70E+00	9,00E-01	2,80	5,39	1,11
K	<b>Br</b>			<i>2,00E-01</i>	<i>5,00E-02</i>			
RP	<b>Ca</b>	<b>3,42E+05</b>	<b>2,42E+04</b>	<b>3,42E+05</b>	<b>8,58E+02</b>			
K	<b>Ce</b>	1,15E+00	1,08E-01	1,40E+00	2,00E-01	-1,26	0,29	-1,11
K	<b>Co</b>	4,52E-01	2,78E-02	4,50E-01	8,00E-02	0,03	0,12	0,03
K	<b>Cr</b>	4,68E+00	3,52E-01	4,80E+00	1,20E+00	-0,10	0,09	-0,10
K	<b>Cs</b>	3,13E-02	2,738E-03	7,00E-02	3,00E-02	-1,29	0,01	-1,28
RP	<b>Dy</b>	1,04E-01	2,235E-02	1,20E-01	2,00E-02	-0,83	1,25	-0,55
K	<b>Eu (Eu-152m)</b>	3,57E-02	2,86E-03	3,70E-02	6,00E-03	-0,22	0,23	-0,20
K	<b>Eu (Eu-152)</b>	3,45E-02	2,63E-03	3,70E-02	6,00E-03	-0,42	0,19	-0,39
K	<b>Fe</b>	1,30E+03	8,37E+01	1,35E+03	2,80E+01	-1,87	8,96	-0,59
K	<b>K</b>	3,42E+02	2,37E+01	3,57E+02	1,66E+01	-0,92	2,03	-0,53
K	<b>La</b>	5,89E-01	3,86E-02	9,00E-01	1,00E-01	-3,11	0,15	-2,90
K	<b>Lu</b>	2,05E-02	3,22E-03	1,90E-02	3,00E-03	0,51	1,15	0,35
K	<b>Mg</b>	3,93E+04	2,39E+03	4,08E+04	4,82E+02	-3,09	24,59	-0,61
K	<b>Mn</b>	6,76E+01	3,97E+00	7,00E+01	4,00E+00	-0,61	0,98	-0,43
RP	<b>Na</b>	1,20E+02	7,50E+00	1,63E+02	2,97E+01	-1,45	0,06	-1,40
K	<b>Na</b>	8,59E+01	5,42E+00	1,64E+02	2,97E+01	-0,45	0,03	-2,60
K	<b>Rb</b>	1,02E+00	1,32E-01	1,20E+00	2,00E-01	-0,88	0,43	-0,73
K	<b>Sb (Sb-122)</b>	7,10E-02	4,85E-03	8,00E-02	1,00E-02	-0,90	0,23	-0,81
K	<b>Sc</b>	1,76E-01	1,32E-02	4,00E-01	1,60E-01	-1,40	0,01	-1,39
K	<b>Sm</b>	1,56E-01	1,23E-02	1,50E-01	3,00E-02	0,19	0,17	0,17
RP	<b>Sr</b>	2,14E+02	1,47E+01	2,27E+02	1,20E+01	-1,08	1,49	-0,68
K	<b>Tb</b>	2,49E-02	2,47E-03	2,20E-02	3,00E-03	0,96	0,68	0,74
K	<b>Th</b>	2,05E-01	1,52E-02	2,50E-01	7,00E-02	-0,65	0,05	-0,63
K	<b>U</b>	7,86E-01	1,01E-01	5,90E-01	7,00E-02	2,80	2,10	1,59
RP	<b>V</b>	3,52E+00	2,87E-01	4,80E+00	1,10E+00	-1,16	0,07	-1,12
K	<b>W</b>	1,35E-01	2,11E-02	1,70E-01	5,00E-02	-0,70	0,18	-0,64
K	<b>Yb (Yb-169)</b>	1,16E-01	8,89E-03	1,10E-01	2,00E-02	0,31	0,20	0,28
K	<b>Yb (Yb-175)</b>	1,39E-01	2,55E-02	1,10E-01	2,00E-02	1,44	1,63	0,89
K	<b>Zn</b>	6,17E+00	4,56E-01	8,10E+00	2,00E+00	-0,97	0,05	-0,94

Tabelle A.35: Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittelten Konzentrationswerte  $c_{obs}$  mit den Referenzwerten  $c_{ref}$  (Standard: **NIST 2711**). Aufgeführt sind Bestrahlungsart, die Werte der Elementkonzentrationen nebst absoluter Unsicherheit in  $\mu g/g$ , der Z-score, das quadrierte Verhältnis der Unsicherheiten sowie der  $\zeta$ -score.

B.-Art	Element	$c_{obs}$	$u_{obs}$	$c_{ref}$	$u_{ref}$	Z	$\left(\frac{u_{obs}}{u_{ref}}\right)^2$	$\zeta$
RP	<b>Al</b>	6,69E+04	4,10E+03	6,53E+04	9,00E+02	1,82	20,79	0,39
K	<b>As</b>	1,02E+02	9,19E+00	1,05E+02	8,00E+00	-0,40	1,32	-0,27
K	<b>Ba</b>	7,40E+02	1,07E+02	7,26E+02	3,80E+01	0,38	7,95	0,13
K	<b>Br</b>	5,68E+00	5,13E-01	5,00E+00	1,25E+00	0,54	0,17	0,50
RP	<b>Ca</b>	2,74E+04	2,38E+03	2,89E+04	6,00E+02	-2,49	15,75	-0,61
K	<b>Ce</b>	7,53E+01	5,47E+00	6,90E+01	1,73E+01	0,37	0,10	0,35
K	<b>Co</b>	9,50E+00	5,79E-01	1,00E+01	2,50E+00	-0,20	0,05	-0,20
K	<b>Cr</b>	4,51E+01	3,27E+00	4,70E+01	1,18E+01	-0,16	0,08	-0,16
K	<b>Cs</b>	6,29E+00	3,85E-01	6,10E+00	1,53E+00	0,12	0,06	0,12
RP	<b>Dy</b>	4,15E+00	4,98E-01	5,60E+00	1,40E+00	-1,03	0,13	-0,97
K	<b>Eu (Eu-152m)</b>	1,15E+00	8,38E-02	1,10E+00	2,75E-01	0,19	0,09	0,18
K	<b>Eu (Eu-152)</b>	1,22E+00	8,17E-02	1,10E+00	2,75E-01	0,42	0,09	0,40
K	<b>Fe</b>	2,84E+04	1,82E+03	2,88E+04	6,00E+02	-0,67	9,22	-0,21
K	<b>K</b>	2,76E+04	1,89E+03	2,45E+04	8,00E+02	3,88	5,58	1,51
K	<b>La</b>	3,39E+01	2,04E+00	4,00E+01	1,00E+01	-0,61	0,04	-0,60
K	<b>Lu</b>	6,63E-01	1,05E-01					
K	<b>Mg</b>	9,71E+03	3,24E+03	1,05E+04	3,00E+02	-2,64	116,98	-0,24
K	<b>Mn</b>	6,11E+02	3,58E+01	6,38E+02	2,80E+01	-0,95	1,64	-0,59
RP	<b>Na</b>	1,09E+04	6,51E+02	1,14E+04	3,00E+02	-1,67	4,71	-0,70
K	<b>Na</b>	1,21E+04	7,93E+02	1,14E+04	3,00E+02	2,34	7,00	0,83
K	<b>Rb</b>	1,21E+02	8,26E+00	1,10E+02	2,75E+01	0,39	0,09	0,37
K	<b>Sb (Sb-122)</b>	2,14E+01	1,46E+00	1,94E+01	1,80E+00	1,10	0,66	0,85
K	<b>Sc</b>	8,49E+00	6,29E-01	9,00E+00	2,25E+00	-0,23	0,08	-0,22
K	<b>Sm</b>	6,25E+00	4,64E-01	5,90E+00	1,48E+00	0,24	0,10	0,23
RP	<b>Sr</b>	2,01E+02	2,06E+01	2,45E+02	7,00E-01	-63,53	866,28	-2,16
K	<b>Tb</b>	1,04E+00	8,02E-02					
K	<b>Th</b>	1,46E+01	1,17E+00	1,40E+01	3,50E+00	0,17	0,11	0,17
K	<b>U</b>			2,60E+00	6,50E-01			
RP	<b>V</b>	7,80E+01	6,01E+00	8,16E+01	2,90E+00	-1,23	4,30	-0,54
K	<b>W</b>	3,14E+00	3,02E-01	3,00E+00	7,50E-01	0,19	0,16	0,17
K	<b>Yb (Yb-169)</b>	3,41E+00	2,28E-01	2,70E+00	6,75E-01	1,06	0,11	1,00
K	<b>Yb (Yb-175)</b>	3,00E+00	5,45E-01	2,70E+00	6,75E-01	0,45	0,65	0,35
K	<b>Zn</b>	3,57E+02	2,46E+01	3,50E+02	4,80E+00	1,46	26,20	0,28

Tabelle A.36: Vergleich der am TRIGA Mainz mit Hilfe der INAA ermittelten Konzentrationswerte  $c_{INAA}$  mit den Konzentrationswerten mittels PGAA  $c_{PGAA}$  (ausgewählte Proben). Aufgeführt sind die verglichenen Elemente, die ausgewählten Proben, die Werte der Elementkonzentrationen nebst absoluter Unsicherheit in  $\mu\text{g/g}$ , der Z-score, das quadrierte Verhältnis der Unsicherheiten sowie der  $\zeta$ -score.

Element	Probe	$c_{INAA}$	$u_{INAA}$	$c_{PGAA}$	$u_{PGAA}$	Z	$\left(\frac{u_{INAA}}{u_{PGAA}}\right)^2$	$\zeta$	
Al	VL-S-1-1	1,76E+03	9,85E+01	2,62E+03	1,20E+02	-7,21	0,68	-5,56	
	VL-S-2-1	1,22E+03	6,84E+01	1,49E+03	7,68E+01	-3,57	0,79	-2,66	
	LF-A-1	5,25E+02	3,26E+01	6,40E+02	3,94E+01	-2,91	0,68	-2,24	
	NO-4-5-3	1,44E+03	7,98E+01	1,71E+03	9,99E+01	-2,76	0,64	-2,16	
	NO-11-9-1	8,63E+02	4,82E+01	1,06E+03	7,23E+01	-2,72	0,45	-2,26	
	NO-1-1-3	4,80E+02	2,77E+01	6,03E+02	4,33E+01	-2,84	0,41	-2,39	
	TO-AF-1	5,06E+02	3,68E+01	4,95E+02	6,25E+01	0,19	0,35	0,16	
	VL-S-4-1	1,95E+03	1,09E+02	2,29E+03	1,09E+02	-3,10	1,00	-2,19	
	TO-AT-1	3,49E+02	2,53E+01	4,76E+02	5,02E+01	-2,53	0,25	-2,26	
	TO-AT-2	6,58E+02	4,74E+01	6,89E+02	4,40E+01	-0,71	1,16	-0,48	
	MA-3-1	1,87E+03	1,04E+02	2,06E+03	1,11E+02	-1,74	0,87	-1,27	
	TO-AT-4	9,76E+02	5,93E+01	8,85E+02	6,08E+01	1,49	0,95	1,07	
	TO-AT-5	9,30E+02	5,65E+01	8,37E+02	5,60E+01	1,66	1,02	1,17	
	Fe	VL-S-1-1	8,90E+03	5,78E+02	8,62E+03	3,83E+02	0,73	2,27	0,40
		VL-S-2-1	2,99E+03	2,06E+02	3,27E+03	1,53E+02	-1,82	1,81	-1,09
LF-A-1		4,76E+02	3,51E+01	5,50E+02	2,75E+01	-2,72	1,63	-1,68	
NO-4-5-3		2,30E+03	1,52E+02	2,05E+03	8,48E+01	2,98	3,22	1,45	
NO-11-9-1		1,99E+03	1,33E+02	2,19E+03	9,74E+01	-2,09	1,85	-1,24	
NO-1-1-3		1,53E+03	5,12E+01	1,46E+03	6,38E+01	1,04	0,64	0,82	
TO-AF-1		1,99E+03	1,43E+02	1,99E+03	8,72E+01	0,00	2,67	0,00	
VL-S-4-1		8,35E+03	5,48E+02	8,59E+03	3,92E+02	-0,61	1,96	-0,36	
TO-AT-1		1,46E+03	1,06E+02	1,34E+03	5,61E+01	2,00	3,56	0,94	
TO-AT-2		2,42E+03	1,74E+02	2,56E+03	1,12E+02	-1,24	2,39	-0,67	
MA-3-1		3,04E+03	2,14E+02	2,61E+03	1,14E+02	3,70	3,49	1,75	
TO-AT-4		3,66E+03	2,62E+02	3,39E+03	1,40E+02	1,89	3,50	0,89	
TO-AT-5		3,31E+03	2,37E+02	3,24E+03	1,33E+02	0,57	3,15	0,28	
K		VL-S-1-1	1,55E+03	1,05E+02	6,64E+02	3,57E+01	24,84	8,59	8,02
		VL-S-2-1	3,75E+02	2,73E+01	4,37E+02	2,32E+01	-2,64	1,38	-1,71
	LF-A-1	1,68E+02	1,33E+01	1,62E+02	1,04E+01	0,51	1,63	0,32	
	NO-4-5-3	5,89E+02	4,06E+01	6,23E+02	3,10E+01	-1,08	1,71	-0,66	
	NO-11-9-1	2,94E+02	1,98E+01	3,05E+02	1,86E+01	-0,57	1,13	-0,39	
	NO-1-1-3	1,66E+02	6,29E+00	1,49E+02	1,17E+01	1,43	0,29	1,26	
	TO-AF-1	1,79E+02	1,42E+01	2,06E+02	1,98E+01	-1,35	0,52	-1,09	
	VL-S-4-1	6,25E+02	2,67E+01	7,22E+02	3,83E+01	-2,54	0,49	-2,08	
	TO-AT-1	1,35E+02	1,37E+01	1,52E+02	1,45E+01	-1,17	0,89	-0,85	
	TO-AT-2	2,27E+02	2,02E+01	2,78E+02	1,73E+01	-2,93	1,36	-1,91	
	MA-3-1	7,91E+02	5,66E+01	8,29E+02	4,16E+01	-0,92	1,85	-0,54	
	TO-AT-4	3,36E+02	2,56E+01	4,20E+02	2,88E+01	-2,92	0,79	-2,18	
	Mg	VL-S-2-1	2,52E+03	2,06E+02	3,32E+03	2,67E+02	-2,96	0,60	-2,34
		LF-A-1	2,40E+03	1,81E+02	2,47E+03	1,99E+02	-0,37	0,82	-0,27
		NO-11-9-1	2,20E+03	1,65E+02	2,39E+03	2,54E+02	-0,75	0,42	-0,63
NO-1-1-3		1,94E+03	1,49E+02	2,23E+03	1,75E+02	-1,66	0,72	-1,26	
VL-S-4-1		3,23E+03	2,71E+02	3,82E+03	3,04E+02	-1,94	0,79	-1,45	
TO-AT-2		2,40E+03	2,14E+02	3,09E+03	2,72E+02	-2,54	0,62	-2,00	
TO-AT-4		2,80E+03	2,17E+02	2,63E+03	2,27E+02	0,76	0,91	0,55	
TO-AT-5		2,87E+03	2,18E+02	3,00E+03	2,32E+02	-0,57	0,88	-0,41	
Sm		LF-A-1	2,00E-01	1,74E-02	1,40E-01	7,27E-03	8,23	5,72	3,17
	NO-4-5-3	1,22E+00	8,96E-02	7,90E-01	2,88E-02	15,09	9,70	4,61	
	NO-11-9-1	6,01E-01	4,49E-02	3,40E-01	1,57E-02	16,65	8,20	5,49	
	NO-1-1-3	4,31E-01	2,17E-02	2,50E-01	1,12E-02	16,13	3,77	7,38	
	TO-AF-1	4,34E-01	3,61E-02	2,50E-01	1,51E-02	12,17	5,70	4,70	
	VL-S-4-1	4,60E+00	3,22E-01	3,37E+00	1,45E-01	8,49	4,97	3,47	
	TO-AT-1	2,54E-01	5,39E-02	2,60E-01	1,16E-02	-0,48	21,59	-0,10	
	TO-AT-2	5,81E-01	7,11E-02	5,50E-01	2,37E-02	1,30	9,05	0,41	
	MA-3-1	8,97E-01	6,84E-02	4,80E-01	2,01E-02	20,72	11,57	5,84	
	TO-AT-4	1,03E+00	8,43E-02	7,60E-01	3,10E-02	8,65	7,39	2,99	
	TO-AT-5	1,04E+00	8,48E-02	7,50E-01	3,02E-02	9,78	7,92	3,28	
Cl	LF-A-1	6,32E+01	6,18E+00	6,54E+01	1,46E+01	-0,15	0,18	-0,14	
	NO-4-5-3	4,79E+01	5,93E+00	5,02E+01	1,02E+01	-0,23	0,34	-0,20	
	NO-11-9-1	3,18E+01	3,79E+00	5,23E+01	1,27E+01	-1,62	0,09	-1,55	
	TO-AF-1	2,77E+01	3,76E+00	3,62E+01	6,28E+00	-1,36	0,36	-1,16	
	MA-3-1	3,50E+01	4,29E+00	4,45E+01	8,60E+00	-1,11	0,25	-0,99	
	TO-AT-4	6,35E+01	7,76E+00	6,77E+01	1,64E+01	-0,25	0,22	-0,23	
TO-AT-5	5,41E+01	8,53E+00	5,55E+01	1,45E+01	-0,09	0,34	-0,08		
Mn	VL-S-1-1	3,68E+02	1,95E+01	4,60E+02	2,07E+01	-4,41	0,89	-3,21	
	TO-AT-5	1,71E+02	9,89E+00	1,65E+02	7,61E+00	0,72	1,69	0,44	





# Daten (Solarsilicium)

Tabelle A.37: Die Wasserstoffkonzentrationen in den verschiedenen Feedstockmaterialien.  
NWG = Nachweisgrenze.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
M1	<NWG			Si
M2	2,4	29%	0,7	Si
M3a	<NWG			Si
M3b	<NWG			Si
M4	2,7	81%	2,2	Si
M5	<NWG			Si
M6	1,4	50%	0,7	Si
M7	<NWG			Si
Si-GrA-1	14,8	6,6%	1,0	Si
Si-GrA-2	15,5	6,4%	1,0	Si
Si-GrB-1	11,0	7,8%	0,9	Si
Si-GrB-2	11,1	7,5%	0,8	Si
Si-I	16,1	6,1%	1,0	Si
Si-II	13,8	6,3%	0,9	Si
Si-III	15,1	6,0%	0,9	Si

Tabelle A.38: Die Borkonzentrationen in den einzelnen Blöcken. BL 73 ist nicht aufgeführt, da dieser n-Typ-Block nur Untergrundwerte lieferte.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
X	0,059	12,7%	0,008	BL 67
IX	0,052	13,6%	0,007	BL 67
VIII	0,045	13,5%	0,006	BL 67
VII	0,046	17,3%	0,008	BL 67
VI	0,052	12,2%	0,006	BL 67
V	0,049	12,3%	0,006	BL 67
IV	0,040	19,1%	0,008	BL 67
III	0,041	15,0%	0,006	BL 67
II	0,037	15,0%	0,006	BL 67
I	0,041	14,9%	0,006	BL 67
I'	0,258	5,7%	0,015	BL68
II'	0,201	6,0%	0,012	BL68
III'	0,175	6,2%	0,011	BL68
IV'	0,160	6,3%	0,010	BL68
V'	0,166	6,5%	0,011	BL68
X	n.v.	n.v.	n.v.	BL68
V	0,143	6,4%	0,009	BL68
IV	0,152	6,4%	0,010	BL68
III	0,135	7,4%	0,010	BL68
II	0,128	6,8%	0,009	BL68
I	0,135	7,0%	0,009	BL68
6	0,149	6,8%	0,010	BL96
8	0,145	8,5%	0,012	BL96
9	0,144	8,4%	0,012	BL96
11	0,154	7,8%	0,012	BL96
12	0,170	7,2%	0,012	BL96

Tabelle A.39: Die Borkonzentrationen im Zebrastrreifeningot. Man beachte die zusätzlichen Angaben in Atome/cm<sup>3</sup>. Der erste Wert liegt unterhalb der Erkennungsgrenze (EG), der zweite Wert zwischen Erkennungs- und Nachweisgrenze.

<b>Probe</b>	$c$ in Atome/cm <sup>3</sup>	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in Atome/cm <sup>3</sup>	<b>Material</b>
0	<EG			Zebra
1	$1,82E+15$	47,9%	$8,71E+14$	Zebra
2	$1,63E+16$	7,0%	$1,14E+15$	Zebra
3	$1,67E+16$	7,8%	$1,30E+15$	Zebra
4	$2,40E+16$	6,8%	$1,62E+15$	Zebra
5	$2,43E+16$	6,5%	$1,58E+15$	Zebra
6	$3,48E+16$	6,2%	$2,14E+15$	Zebra
7	$3,55E+16$	6,0%	$2,12E+15$	Zebra
8	$4,45E+16$	5,7%	$2,53E+15$	Zebra
9	$5,07E+16$	5,7%	$2,88E+15$	Zebra
10	$6,10E+16$	5,7%	$3,46E+15$	Zebra

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
0	<EG			Zebra
1	0,014	47,9%	0,007	Zebra
2	0,125	7,0%	0,009	Zebra
3	0,128	7,8%	0,010	Zebra
4	0,184	6,8%	0,012	Zebra
5	0,186	6,5%	0,012	Zebra
6	0,268	6,2%	0,016	Zebra
7	0,273	6,0%	0,016	Zebra
8	0,342	5,7%	0,019	Zebra
9	0,389	5,7%	0,022	Zebra
10	0,469	5,7%	0,0266	Zebra

Tabelle A.40: Die Borkonzentrationen in den verschiedenen Feedstockmaterialien. NWG = Nachweisgrenze.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
M1	<NWG			Si
M2	<NWG			Si
M3a	0,153	7,1%	0,011	Si
M3b	0,146	6,8%	0,010	Si
M4	41,4	5,0%	2,1	Si
M5	<NWG			Si
M6	<NWG			Si
M7	<NWG			Si

Tabelle A.41: Borkonzentration in Quarzglasriegeln bei verschiedenen Beschichtungsmethoden (Proben 1-11) und zweier Tiegeltests (TT: Silicium im Graphittiegel, Proben 12 und 13; TTA und TTI: Nitridtiegelmaterial, Proben 14 und 15). Dabei bedeutet „-r“ eine mit Beschichtung rückseitig gemessene Probe.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
1-ub	0,219	5,3%	0,012	SiO <sub>2</sub>
2-ub	0,215	5,5%	0,012	SiO <sub>2</sub>
3-ub	0,225	5,2%	0,012	SiO <sub>2</sub>
4-pu	0,372	5,3%	0,020	SiO <sub>2</sub>
5-pu	0,348	5,1%	0,018	SiO <sub>2</sub>
6-pu	0,364	4,9%	0,018	SiO <sub>2</sub>
7-pu	0,345	5,0%	0,017	SiO <sub>2</sub>
7-pu-r	0,305	5,3%	0,016	SiO <sub>2</sub>
8-pu	0,363	5,0%	0,018	SiO <sub>2</sub>
9-sp	0,204	5,4%	0,011	SiO <sub>2</sub>
10-sp	0,197	5,5%	0,011	SiO <sub>2</sub>
11-sp	0,216	5,2%	0,011	SiO <sub>2</sub>
12-TT-1-1	0,576	5,3%	0,031	Si
12-TT-1-2	0,795	5,1%	0,040	Si
12-TT-1-3	0,457	5,1%	0,023	Si
13-TT-2-1	0,129	6,9%	0,009	Si
13-TT-2-2	0,148	6,4%	0,010	Si
13-TT-2-3	0,242	5,5%	0,013	Si
14-TTA-1	12,9	5,0%	0,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
14-TTA-2	13,3	4,9%	0,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
14-TTA-2-r	11,7	5,5%	0,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
14-TTA-3	13,5	5,1%	0,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
15-TTI-1	16,5	5,0%	0,8	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
15-TTI-2	17,3	12,3%	2,1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
15-TTI-3	17,0	5,0%	0,9	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle A.42: Borkonzentrationen in Quarzgut- und Siliciumnitridriegeln an Ober- und Unterseite, sowie in Siliciumnitridpulver zur Beschichtung.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
BL 80 oben	0,63	5,4%	0,03	SiO <sub>2</sub>
BL 80 unten	0,38	5,7%	0,02	SiO <sub>2</sub>
BL 60 oben (a)	13,7	5,0%	0,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
BL 60 oben (b)	12,2	4,9%	0,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
BL 60 unten	14,3	4,9%	0,7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Siliciumnitridpulver	1,83	5,2%	0,09	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Tabelle A.43: Borkonzentration eines weiteren Beschichtungsansatzes und zwei Messungen an einem Siliciumnitridtiegel.

<b>Probe</b>	$c$ in $\mu\text{g/g}$	$u_{rel}(c)$	$u_{abs}(c)$ in $\mu\text{g/g}$	<b>Material</b>
Gew1	0,404	7,2%	0,029	SiO <sub>2</sub>
Gew2	0,376	6,3%	0,024	SiO <sub>2</sub>
Gew3	0,134	6,0%	0,008	SiO <sub>2</sub>
Gew4	0,153	5,7%	0,009	SiO <sub>2</sub>
Gew5	0,494	5,8%	0,029	SiO <sub>2</sub>
Gew6	0,273	6,2%	0,017	SiO <sub>2</sub>
Si-Nitrid-a	12,0	5,3%	0,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Si-Nitrid-b	12,1	4,9%	0,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>



# Literaturverzeichnis

- [1] NOBEL MEDIA AB. NOBELPRIZE.ORG. (Hrsg.): "*James Chadwick - Biographical*". [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1935/chadwick-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1935/chadwick-bio.html). Version:2014
- [2] PLONKA-SPEHR, C. ; KRAFT, A. ; IAYDJIEV, P. ; KLEPP, J. ; NESVIZHEVSKY, V. V. ; GELTENBORT, P. ; LAUER, Th.: An optical device for ultra-cold neutrons—Investigation of systematic effects and applications. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 618 (2010), Nr. 1-3, S. 239–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2010.02.110>. – DOI 10.1016/j.nima.2010.02.110. – ISSN 0168–9002
- [3] MATHEWS, G. J. ; KAJINO, T. ; SHIMA, T.: Big bang nucleosynthesis with a new neutron lifetime. In: *Physical Review D* 71 (2005), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.71.021302>. – DOI 10.1103/PhysRevD.71.021302. – ISSN 1550–7998
- [4] Selected Topics on Neutron Interactions. Version:2007. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420012378-6>. In: CARRON, N. J. (Hrsg.): *An introduction to the passage of energetic particles through matter*. London : Taylor & Francis, 2007. – DOI 10.1201/9781420012378-6. – ISBN 978–0–7503–0935–6, S. 305–346
- [5] KUDĚJOVÁ, Petra: *Two new installations for non-destructive sample analysis: PIXE and PGAA*. Köln, Universität zu Köln, Dissertation, 2005
- [6] GOLUB, Robert ; RICHARDSON, David J. ; LAMOREAUX, Steve K.: *Ultra-cold neutrons*. Bristol : Hilger, 1991. – ISBN 0750301155

- [7] HEINZ MAIER-LEIBNITZ ZENTRUM (Hrsg.): *Instruments & Labs - Imaging & Analysis - PGAA*. <http://www.mlz-garching.de/pgaa>
- [8] COWAN, George A.: A Natural Fission Reactor. In: *Scientific American* 235 (1976), Nr. 1, S. 36–47. <http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican0776-36>. – DOI 10.1038/scientificamerican0776-36. – ISSN 0036–8733
- [9] TURNER, S. E.: Fast Neutron Activation Analysis. In: *Analytical Chemistry* 28 (1956), Nr. 9, S. 1457–1459. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60117a031>. – DOI 10.1021/ac60117a031. – ISSN 0003–2700
- [10] ROSSBACH, Matthias ; MAUERHOFER, Eric: FaNGaS - Fast Neutron Gamma Spectroscopy instrument for prompt gamma signature of inelastic scattering reactions. In: *Journal of large-scale research facilities JLSRF* 1 (2015). <http://dx.doi.org/10.17815/jlsrf-1-54>. – DOI 10.17815/jlsrf-1-54. – ISSN 2364–091X
- [11] RANDRIAMALALA, T. H. ; ROSSBACH, M. ; MAUERHOFER, E. ; RÉVAY, Zs. ; SÖLLRADL, S. ; WAGNER, F. M.: FaNGaS: A new instrument for  $(n, n'\gamma)$ -reaction measurements at FRM II. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 806 (2016), S. 370–377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2015.10.026>. – DOI 10.1016/j.nima.2015.10.026. – ISSN 0168–9002
- [12] WATTENBERG, A.: Photo-Neutron Sources and the Energy of the Photo-Neutrons. In: *Physical Review* 71 (1947), Nr. 8, S. 497–507. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.497>. – DOI 10.1103/PhysRev.71.497
- [13] MARTIN, R.C ; KNAUER, J.B ; BALO, P.A: Production, distribution and applications of californium-252 neutron sources. In: *Applied Radiation and Isotopes* 53 (2000), Nr. 4-5, S. 785–792. [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00214-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00214-1). – DOI 10.1016/S0969–8043(00)00214–1. – ISSN 09698043
- [14] BEDOGNI, R. ; DOMINGO, C. ; ROBERTS, N. ; THOMAS, D. J. ; CHITI, M. ; ESPOSITO, A. ; GARCIA, M. J. ; GENTILE, A. ; LIU,



- Z. Z. ; SAN-PEDRO, M. de: Investigation of the neutron spectrum of americium–beryllium sources by Bonner sphere spectrometry. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 763 (2014), S. 547–552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2014.06.040>. – DOI 10.1016/j.nima.2014.06.040. – ISSN 0168–9002
- [15] IAEA: STI/PUB/1535: Neutron Generators for Analytical Purposes. [http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1535\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1535_web.pdf)
- [16] TUM FRMII: Reaktor. <http://www.frm2.tum.de/die-neutronenquelle/reaktor/>
- [17] KÖHN, Christoph ; EBERT, Ute: Calculation of beams of positrons, neutrons, and protons associated with terrestrial gamma ray flashes. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120 (2015), Nr. 4, S. 1620–1635. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD022229>. – DOI 10.1002/2014JD022229. – ISSN 2169897X
- [18] CHUPP, E. L. ; FORREST, D. J. ; RYAN, J. M. ; HESLIN, J. ; REPPIN, C. ; PINKAU, K. ; KANBACH, G. ; RIEGER, E. ; SHARE, G. H.: A direct observation of solar neutrons following the 0118 UT flare on 1980 June 21. In: *The Astrophysical Journal* 263 (1982), S. L95. <http://dx.doi.org/10.1086/183931>. – DOI 10.1086/183931. – ISSN 0004–637X
- [19] ESS - European Spallation Source. <https://europeanspallationsource.se/>. Version: 31.12.2015
- [20] ISIS - ISIS Home Page. <http://www.isis.stfc.ac.uk/>. Version: 31.12.2015
- [21] J-PARC - Japan Proton Accelerator Research Complex. <http://j-parc.jp/index-e.html>. Version: 02.12.2015
- [22] PODOROZHNYI, D. ; TURUNDAEVSKIY, A.: High energy neutrons in cosmic rays. In: *Journal of Physics: Conference Series* 409 (2013), S. 012021. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/409/1/012021>. – DOI 10.1088/1742–6596/409/1/012021. – ISSN 1742–6596

- [23] CROCKER, Roland M. ; FATUZZO, Marco ; JOKIPII, J. R. ; MELIA, Fulvio ; VOLKAS, Raymond R.: The AGASA and SUGAR Anisotropies and TeV Gamma Rays from the Galactic Center: A Possible Signature of Extremely High Energy Neutrons. In: *The Astrophysical Journal* 622, Nr. 2, S. 892. <http://dx.doi.org/10.1086/427972>. – DOI 10.1086/427972. – ISSN 0004–637X
- [24] ZIEGLER, Albert ; HEITHOFF, Johannes: *Lehrbuch der Reaktortechnik*. Berlin : Springer, 1983. – ISBN 0387121986
- [25] MOLNAR, G.: *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis: With Neutron Beams*. Springer, 2004 [https://books.google.de/books?id=RfodjGF\\_IZ4C](https://books.google.de/books?id=RfodjGF_IZ4C). – ISBN 9781402013041
- [26] GLASSTONE, S. ; GLASER, W. ; GRÜMM, H. ; EDLUND, M. C.: *Kernreaktortheorie: Eine Einführung*. Springer Vienna, 2013 <https://books.google.de/books?id=Is2pBgAAQBAJ>. – ISBN 9783709179000
- [27] GREENBERG, Robert R. ; BODE, Peter ; DE NADAI FERNANDES, ELISABETE A.: Neutron activation analysis: A primary method of measurement. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011), Nr. 3–4, S. 193–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>. – DOI 10.1016/j.sab.2010.12.011. – ISSN 0584–8547
- [28] *International vocabulary of metrology: Basic and general concepts and associated terms (VIM) = Vocabulaire international de métrologie : concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*. 3rd edition, 2008 version with minor corrections. [Paris, France] : [BIPM, Bureau International des Poids et Mesures], 2012
- [29] *ISO-IEC guide*. Bd. 98-3: *Guide to the expression of uncertainty measurement (GUM: 1995): Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM: 1995)*. 1. ed. Geneva : International Organisation of Standardization, 2008
- [30] OUELLET, Christian ; SINGH, Balraj: Nuclear Data Sheets for A = 31. In: *Nuclear Data Sheets* 114 (2013), Nr. 2-3, S. 209–396. <http://dx.doi.org>.

org/10.1016/j.nds.2013.03.001. – DOI 10.1016/j.nds.2013.03.001. – ISSN 00903752

- [31] TILLEY, D. R. ; CHEVES, C. M. ; GODWIN, J. L. ; HALE, G. M. ; HOFMANN, H. M. ; KELLEY, J. H. ; SHEU, C. G. ; WELLER, H. R.: Energy levels of light nuclei  $A = 5, 6, 7$ . In: *Nuclear Physics A* 708 (2002), Nr. 1-2, S. 3–163. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9474\(02\)00597-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9474(02)00597-3). – DOI 10.1016/S0375-9474(02)00597-3. – ISSN 03759474
- [32] JOLIOT-CURIE, Frédéric ; JOLIOT-CURIE, Irène: *Artificial production of a new kind of radio-element*. London : MacMillan & Co., 1934
- [33] FERMI, Enrico ; AMALDI, Edoardo ; D'AGOSTINO, Oscar ; RASETTI, Franco: Artificial radioactivity produced by neutron bombardment. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (1934), S. 483–500
- [34] AMALDI, Edoardo ; D'AGOSTINO, O. ; FERMI, Enrico ; PONTECORVO, B. ; RASETTI, Franco ; SEGRÈ, Emilio: Artificial radioactivity produced by neutron bombardment. II. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 149 (1935), Nr. 868, S. 522–558
- [35] HEVESY, G. ; LEVI, Hilde: Artificial Radioactivity of Dysprosium and other Rare Earth Elements. In: *Nature* 136 (1935), Nr. 3429, S. 103. <http://dx.doi.org/10.1038/136103a0>. – DOI 10.1038/136103a0. – ISSN 0028-0836
- [36] HEVESY, G. ; LEVI, H.: The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements. In: *Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-fysiske Meddelelser XIV* (1936), Nr. 5, S. 3–34
- [37] BROWN, H. ; GOLDBERG, E.: *The Neutron Pile as a Tool in Quantitative Analysis; The Gallium and Palladium Contents of Iron Meteorites*
- [38] GUINN, V. P. ; WAGNER, C. D.: Instrumental Neutron Activation Analysis. In: *Analytical Chemistry* 32 (1960), Nr. 3, S. 317–323. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60159a005>. – DOI 10.1021/ac60159a005. – ISSN 0003-2700

- [39] GILMORE, Gordon: *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. 2., Auflage. New York, NY : John Wiley & Sons, 2008. – ISBN 0470861975
- [40] WESTPHAL, G. P.: Loss-free counting — A concept for real-time compensation of dead-time and pile-up losses in nuclear pulse spectroscopy. In: *Nuclear Instruments and Methods* 146 (1977), Nr. 3, S. 605–606. [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(77\)90220-8](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(77)90220-8). – DOI 10.1016/0029-554X(77)90220-8. – ISSN 0029554X
- [41] STEINNES, E.: Determination of nickel in rocks after epithermal neutron activation. In: *Analytica Chimica Acta* 68 (1974), Nr. 1, S. 25–30. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)85142-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(01)85142-4). – DOI 10.1016/S0003-2670(01)85142-4. – ISSN 00032670
- [42] LANDSBERGER, Sheldon ; IAEA (Hrsg.): *Twenty Five Years of Neutron Activation Analysis: A Personal Perspective on Utilization of the Techniques*. [http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1575\\_CD\\_web/datasets/papers/A18%20Landsberger.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/P1575_CD_web/datasets/papers/A18%20Landsberger.pdf). Version: 2010
- [43] ALFASSI, Zeev B. (Hrsg.): *Activation Analysis*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 1990. – ISBN 0849345847
- [44] SPYROU, N. M. ; KERR, S. A.: Cyclic activation: The measurement of short-lived isotopes in the analysis of biological and environmental samples: Journal of Radioanalytical Chemistry. In: *J. Radioanal. Chem.* 48 (1979), Nr. 1-2, S. 169–183. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02519783>. – DOI 10.1007/BF02519783. – ISSN 0022-4081
- [45] SPYROU, N. M. ; ADESANMI, Ch. ; KIDD, M. ; STEPHENS-NEWSHAM, L. G. ; ORTAOVAL, A. Z. ; OZEK, F.: Usefulness of thermal and epithermal cyclic activation analysis with a reactor system. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 72 (1982), Nr. 1-2, S. 155–182. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02516782>. – DOI 10.1007/BF02516782. – ISSN 0022-4081
- [46] MCDOWELL, L. S. ; GIFFEN, P. R. ; CHATT, A.: Determination of selenium in individual food items using the short-lived nuclide  $^{77m}\text{Se}$ : Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. In: *Journal of Radioanalytical*

- and Nuclear Chemistry, Articles* 110 (1987), Nr. 2, S. 519–529. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02035541>. – DOI 10.1007/BF02035541. – ISSN 0236–5731
- [47] GIRARDI, Francesco. ; GUZZI, Giampaolo. ; PAULY, Jules.: Reactor Neutron Activation Analysis by the Single Comparator Method. In: *Analytical Chemistry* 37 (1965), Nr. 9, S. 1085–1092. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60228a002>. – DOI 10.1021/ac60228a002. – ISSN 0003–2700
- [48] SIMONITS, A. ; CORTE, F. de ; HOSTE, J.: Single-comparator methods in reactor neutron activation analysis. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 24 (1975), Nr. 1, S. 31–46. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02514380>. – DOI 10.1007/BF02514380. – ISSN 0022–4081
- [49] HOUK, Robert S. ; FASSEL, Velmer A. ; FLESCH, Gerald D. ; SVEC, Harry J. ; GRAY, Alan L. ; TAYLOR, Charles E.: Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. In: *Analytical Chemistry* 52 (1980), Nr. 14, S. 2283–2289. <http://dx.doi.org/10.1021/ac50064a012>. – DOI 10.1021/ac50064a012. – ISSN 0003–2700
- [50] SPEAKMAN, R. J. ; GLASCOCK, M. D.: Acknowledging fifty years of neutron activation analysis in archeology. In: *Archaeometry* 49 (2007), Nr. 2, S. 179–183. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00294.x>. – DOI 10.1111/j.1475–4754.2007.00294.x. – ISSN 0003–813X
- [51] BODE, Peter ; GREENBERG, Robert R. ; DE NADAI FERNANDES, ELISABETE A.: Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine SI-Traceable Values of Element Content in Complex Samples. In: *CHIMIA International Journal for Chemistry* 63 (2009), Nr. 10, S. 678–680. <http://dx.doi.org/10.2533/chimia.2009.678>. – DOI 10.2533/chimia.2009.678. – ISSN 00094293
- [52] ANDREAS, B. ; AZUMA, Y. ; BARTL, G. ; BECKER, P. ; BETTIN, H. ; BORYS, M. ; BUSCH, I. ; GRAY, M. ; FUCHS, P. ; FUJII, K. ; FUJIMOTO, H. ; KESSLER, E. ; KRUMREY, M. ; KUETGENS, U. ; KURAMOTO, N. ; MANA, G. ; MANSON, P. ; MASSA, E. ; MIZUSHIMA, S. ; NICOLAUS, A.

- ; PICARD, A. ; PRAMANN, A. ; RIENITZ, O. ; SCHIEL, D. ; VALKIERS, S. ; WASEDA, A.: Determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a  $^{28}\text{Si}$  crystal. In: *Physical review letters* 106 (2011), Nr. 3, S. 030801. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.030801>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.106.030801. – ISSN 1079–7114
- [53] D'AGOSTINO, G. ; BERGAMASCHI, L. ; GIORDANI, L. ; MANA, G. ; MASSA, E. ; ODDONE, M.: Elemental characterization of the Avogadro silicon crystal WASO 04 by neutron activation analysis. In: *Metrologia* 49 (2012), Nr. 6, S. 696–701. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/49/6/696>. – DOI 10.1088/0026–1394/49/6/696. – ISSN 0026–1394
- [54] D'AGOSTINO, G. ; BERGAMASCHI, L. ; GIORDANI, L. ; MANA, G. ; ODDONE, M.: Instrumental neutron activation analysis of an enriched  $^{28}\text{Si}$  single-crystal: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. In: *J Radioanal Nucl Chem* 299 (2014), Nr. 1, S. 277–282. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2722-5>. – DOI 10.1007/s10967–013–2722–5. – ISSN 0236–5731
- [55] AZUMA, Y. ; BARAT, P. ; BARTL, G. ; BETTIN, H. ; BORYS, M. ; BUSCH, I. ; CIBIK, L. ; D'AGOSTINO, G. ; FUJII, K. ; FUJIMOTO, H. ; HIOKI, A. ; KRUMREY, M. ; KUETGENS, U. ; KURAMOTO, N. ; MANA, G. ; MASSA, E. ; MEESS, R. ; MIZUSHIMA, S. ; NARUKAWA, T. ; NICOLAUS, A. ; PRAMANN, A. ; RABB, S. A. ; RIENITZ, O. ; SASSO, C. ; STOCK, M. ; VOCKE, R. D. ; WASEDA, A. ; WUNDRACK, S. ; ZAKEL, S.: Improved measurement results for the Avogadro constant using a  $^{28}\text{Si}$ -enriched crystal. In: *Metrologia* 52 (2015), Nr. 2, S. 360–375. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/52/2/360>. – DOI 10.1088/0026–1394/52/2/360. – ISSN 0026–1394
- [56] KARCHES, B.J.M.: *Charakterisierung von multikristallinem Solarsilicium mittels Anwendungen der Neutronenaktivierungsanalyse*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Diss., 2016
- [57] LICHTINGER, Josef ; GERNHÄUSER, Roman ; BAUER, Andreas ; BENDEL, Michael ; CANELLA, Lea ; GRAW, Matthias ; KRÜCKEN, Reiner ; KUDEJOVA, Petra ; MÜTZEL, Elisabeth ; RING, Susanne ; SEI-

- LER, Dominik ; WINKLER, Sonja ; ZEITELHACK, Karl ; SCHÖPFER, Jutta: Position sensitive measurement of lithium traces in brain tissue with neutrons. In: *Medical physics* 40 (2013), Nr. 2, S. 23501. <http://dx.doi.org/10.1118/1.4774053>. – DOI 10.1118/1.4774053. – ISSN 0094–2405
- [58] WELLOCK, Tom ; UNITED NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (Hrsg.): *Putting the Axe to the ‘Scram’ Myth: U.S. NRC Blog on WordPress.com*. <http://public-blog.nrc-gateway.gov/2011/05/17/putting-the-axe-to-the-scram-myth/>
- [59] *The First reactor: 40th anniversary*. Washington, D.C. and Springfield, Va. : U.S. Dept. of Energy, Assistant Secretary for Nuclear Energy and Assistant Secretary, Management and Administration and Available from the National Technical Information Service, 1982
- [60] ZINN, W. H. ; OAK RIDGE, TENN. : TECHNICAL INFORMATION BRANCH, ATOMIC ENERGY COMMISSION (Hrsg.): *Thermal neutron flux in the Argonne heavy-water pile*. 1947
- [61] *RRDB - Research Reactor Database*. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx?rf=1>
- [62] RUNNALLS, O. J. C. ; BOUCHER, R. R.: Neutron yields from actinide-beryllium alloys. In: *Canadian Journal of Physics* 34 (1956), Nr. 9, S. 949–958. <http://dx.doi.org/10.1139/p56-105>. – DOI 10.1139/p56–105. – ISSN 0008–4204
- [63] *Tätigkeitsbericht der Abteilung Kernenergieüberwachung, Umweltradioaktivität*. 2007
- [64] *The Oxford Roman Economy Project: Stone Quarries Database*. [http://www.romaneconomy.ox.ac.uk/databases/stone\\_quarries\\_database/](http://www.romaneconomy.ox.ac.uk/databases/stone_quarries_database/)
- [65] *Weltrekord am TRIGA Mainz: Zwanzigtausend Pulse in 50 Jahren*. <http://www.kernchemie.uni-mainz.de/865.php>. Version: 06.10.2015

- [66] FREI, A. ; SOBOLEV, Yu. ; ALTAREV, I. ; EBERHARDT, K. ; GSCHREY, A. ; GUTSMIEDL, E. ; HACKL, R. ; HAMPEL, G. ; HARTMANN, F. J. ; HEIL, W. ; KRATZ, J. V. ; LAUER, Th. ; LIŽON AGUILAR, A. ; MÜLLER, A. R. ; PAUL, S. ; POKOTILOVSKI, Yu. ; SCHMID, W. ; TASSINI, L. ; TORTORELLA, D. ; TRAUTMANN, N. ; TRINKS, U. ; WIEHL, N.: First production of ultracold neutrons with a solid deuterium source at the pulsed reactor TRIGA Mainz\*. In: *The European Physical Journal A* 34 (2007), Nr. 2, S. 119–127. <http://dx.doi.org/10.1140/epja/i2007-10494-2>. – DOI 10.1140/epja/i2007-10494-2. – ISSN 1434-6001
- [67] LAUER, Th. ; ZECHLAU, Th.: A prospective pulsed source of ultracold neutrons for experiments in fundamental neutron physics: The European Physical Journal A. In: *Eur. Phys. J. A* 49 (2013), Nr. 8, S. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1140/epja/i2013-13104-x>. – DOI 10.1140/epja/i2013-13104-x. – ISSN 1434-6001
- [68] KETELAER, Jens: *The construction of TRIGA-TRAP and direct high-precision Penning trap mass measurements on rare-earth elements and americium*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Dissertation, 2010
- [69] SMORRA, Christian: *High-precision Q-value and mass measurements for neutrino physics with TRIGA-TRAP and commissioning of an on-line ion source for TRIGA-SPEC*
- [70] KRÄMER, Jörg: *Construction and commissioning of a collinear laser spectroscopy setup at TRIGA Mainz and laser spectroscopy of magnesium isotopes at ISOLDE (CERN)*
- [71] SCHÜTZ, C. L. ; BROCHHAUSEN, C. ; HAMPEL, G. ; IFFLAND, D. ; KUCZEWSKI, B. ; OTTO, G. ; SCHMITZ, T. ; STIEGHORST, C. ; KRATZ, J. V.: Intercomparison of inductively coupled plasma mass spectrometry, quantitative neutron capture radiography, and prompt gamma activation analysis for the determination of boron in biological samples. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404 (2012), Nr. 6-7, S. 1887–1895. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-012-6329-4>. – DOI 10.1007/s00216-012-6329-4. – ISSN 1618-2642



- [72] HAMPEL, G. ; FISCHER, T. ; STIEGHORST, C. ; WIEHL, N. ; ZAUNER, S. ; RIETH, D. ; KUHNEN, H. P. ; HEIDE, B. ; LAFFITE, J.-D.: *Investigating the Origin of Art-Historical Limestone via Neutron Activation Analysis*. 2011
- [73] EBERHARDT, K. ; KRONENBERG, A.: The research reactor TRIGA Mainz: A neutron source for versatile applications in research and education. In: *Kerntechnik* 65 (2000), Nr. 5-6, S. 269–274. – ISSN 0932–3902
- [74] HAMPEL, G. ; EBERHARDT, K. ; TRAUTMANN, N.: The research reactor TRIGA mainz. In: *Atw. Internationale Zeitschrift für Kernenergie* 51 (2006), Nr. 5. – ISSN 1431–5254
- [75] *IFMIF/EVEDA | the future on fusion materials*. <http://www.ifmif.org/>
- [76] NOBEL MEDIA AB. NOBELPRIZE.ORG. (Hrsg.): "*Willard F. Libby - Biographical*". [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1960/libby-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1960/libby-bio.html). Version: 2014
- [77] KUZ'MIN, Ya. V.: The radiocarbon method and its application in modern science. In: *Herald of the Russian Academy of Sciences* 81 (2011), Nr. 1, S. 44–50. <http://dx.doi.org/10.1134/S1019331611010096>. – DOI 10.1134/S1019331611010096. – ISSN 1019–3316
- [78] WAGNER, Günther A.: *Einführung in die Archäometrie*. Berlin [u.a.] : Springer, 2007. – ISBN 3540719377
- [79] LUGLI, Alessandro ; CLEMENZA, Massimiliano ; CORSO, Philip E. ; DI COSTANZO, Jacques ; DIRNHOFER, Richard ; FIORINI, Ettore ; HERBORG, Costanza ; HINDMARSH, John T. ; ORVINI, Edoardo ; PIAZZOLI, Adalberto ; PREVITALI, Ezio ; SANTAGOSTINO, Angela ; SONNENBERG, Amnon ; GENTA, Robert M.: The medical mystery of Napoleon Bonaparte: an interdisciplinary exposé. In: *Advances in anatomic pathology* 18 (2011), Nr. 2, S. 152–158. <http://dx.doi.org/10.1097/PAP.0b013e31820ca329>. – DOI 10.1097/PAP.0b013e31820ca329. – ISSN 1533–4031

- [80] RASMUSSEN, K. L. ; KUČERA, J. ; SKYTTE, L. ; KAMENÍK, J. ; HAVRÁNEK, V. ; SMOLÍK, J. ; VELEMÍNSKÝ, P. ; LYNNERUP, N. ; BRUZEK, J. ; VELLEVA, J.: Was He Murdered Or Was He Not? -Part I: Analyses of Mercury in the Remains of Tycho Brahe. In: *Archaeometry* 55 (2013), Nr. 6, S. 1187–1195. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00729.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.2012.00729.x. – ISSN 0003-813X
- [81] PERNICKA, Ernst ; WUNDERLICH, Christian-Heinrich: Naturwissenschaftliche Untersuchungen an den Funden von Nebra. In: *Archäologie in Sachsen-Anhalt* 1 (2002) (2002), S. 24–31
- [82] PERNICKA, Ernst ; WUNDERLICH, Christian-Heinrich ; REICHENBERGER, Alfred ; MELLER, Harald ; BORG, Gregor: Zur Echtheit der Himmelsscheibe von Nebra - eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen. In: *Archäologisches Korrespondenzblatt : Urgeschichte, Römerzeit, Frühmittelalter* 38 (2008), Nr. 3, S. 331–352
- [83] PERNICKA, Ernst: Archäometallurgische Untersuchungen am und zum Hortfund von Nebra. In: *Der Griff nach den Sternen* (2010), S. 719–734
- [84] GOVE, Harry E.: *Relic, icon or hoax? Carbon dating the Turin shroud*. Bristol : Inst. of Physics Publ, 1996. – ISBN 0750303980
- [85] DAMON, P. E.: *Radiocarbon dating of the Shroud of Turin*. [S.l.] : [s.n.], 1989
- [86] EHSER, Anja ; BORG, Gregor ; PERNICKA, Ernst: Provenance of the gold of the Early Bronze Age Nebra Sky Disk, central Germany: Geochemical characterization of natural gold from Cornwall. In: *European Journal of Mineralogy* 23 (2011), Nr. 6, S. 895–910. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2140>. – DOI 10.1127/0935-1221/2011/0023-2140. – ISSN 09351221
- [87] MOMMSEN, Hans: *Archäometrie: Neuere naturwissenschaftliche Methoden und Erfolge in der Archäologie ; mit 23 Tabellen*. Stuttgart : Teubner, 1986 (Teubner Studienbücher). – ISBN 3519026546

- [88] HAUPTMANN, Andreas (Hrsg.) ; PINGEL, Volker (Hrsg.): *Archäometrie: Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie ; mit 7 Tabellen*. Stuttgart : Schweizerbart, 2008 [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3063059&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3063059&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm). – ISBN 9783510652327
- [89] CREAGH, D. C. (Hrsg.) ; BRADLEY, D. A. (Hrsg.): *Radiation in art and archeometry*. 1st ed. Amsterdam, New York : Elsevier Science, 2000 <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10196348>. – ISBN 0444504877
- [90] MEYER-ZWIFFELHOFFER, Eckhard: *Beck'sche Reihe C.-H.-Beck-Wissen*. Bd. 2467: *Imperium Romanum: Geschichte der römischen Provinzen*. Orig.-Ausg. München : Beck, 2009 [http://sub-hh.ciando.com/book/?bok\\_id=1002414](http://sub-hh.ciando.com/book/?bok_id=1002414). – ISBN 9783406562679
- [91] ELSNER, Jaś: *Imperial Rome and Christian triumph: the art of the Roman Empire AD 100-450*. Oxford University Press, 1998
- [92] BARRACLOUGH, Geoffrey ; HELBICH, Wolfgang J.: *Knaurs neuer historischer Weltatlas*. 5., vollst. überarb. Aufl. München : Bechtermünz Verlag, 1999. – ISBN 9783828935723
- [93] WELLS, Colin M.: *The Roman Empire*. Harvard University Press, 1995
- [94] HAEFELIN, Abbé: Nachricht und Bemerkung über einige merkwürdige Säulen von Kornstein (Granit), besonders über jene, die unter dem Namen Riesensäule bekannt ist. In: *Rheinische Beiträge zur Gelehrsamkeit* (1777), S. 157–175
- [95] BEHN, Friedrich: *Steinindustrie des Altertums*. Mainz, 1926
- [96] RÖDER, Josef: Der Kriemhildenstuhl. In: *Mitteilungen des Historischen Vereins der Pfalz* 67 (1969), S. 110–132
- [97] MANGARTZ, Fritz: *Vulkanpark-Forschungen*. Bd. 7: *Römischer Basaltlava-Abbau zwischen Eifel und Rhein: Univ., Diss.–Köln, 2006*. Mainz : Verl. des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, 2008. – ISBN 9783884671153

- [98] BEDON, Robert: *Les Carrières et le carriers de la Gaule romaine*. Tours, 1981
- [99] [http://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/ASB2015.pdf](http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2015.pdf)
- [100] RUSSELL, Ben: *Economics of the Roman Stone Trade*. Oxford : Oxford University Press, 2013 (Oxford studies on the Roman economy). <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=683845>. – ISBN 9780199656394
- [101] NEUMANN, Jan P.: *Provenienzbestimmung römischer Kalksteine mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Masterarbeit, 2015
- [102] MARKL, Gregor: *Minerale und Gesteine: Mineralogie - Petrologie - Geochemie*. 2., verb. u. erw. Aufl. Heidelberg : Spektrum, Akad. Verl., 2008. – ISBN 3827418046
- [103] FREIWALD, André ; HÜHNERBACH, Veit ; LINDBERG, Bjørn ; WILSON, John B. ; CAMPBELL, John: The Sula Reef Complex, Norwegian shelf. In: *Facies* 47 (2002), Nr. 1, S. 179–200. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02667712>. – DOI 10.1007/BF02667712. – ISSN 0172–9179
- [104] KLEIN, Cornelis ; PHILPOTTS, Anthony R.: *Earth materials: Introduction to mineralogy and petrology*. New York : Cambridge University Press, 2013. – ISBN 052114521X
- [105] DUNHAM, Robert J.: *Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures*. 1962
- [106] STRIBRNY, Claudia: *Corpus signorum Imperii Romani / Deutschland*. Bd. 2,8 : Germania Superior: *Die Herkunft der römischen Werksteine aus Mainz und Umgebung: Vergleichende petrographische und geochemische Untersuchungen an skulptierten Kalksteinen*. Bonn : Habelt, 1987. – ISBN 9783884670187
- [107] WATTENBERG, Hermann: Kohlensäure und Kalziumkarbonat im Meere. In: *Fortschr. Mineral* 20 (1936), S. 168–195

- [108] WATTENBERG, H.: Die Bedeutung anorganischer Factoren bei Ablagerung von Kalzium Karbonat im Meere. In: *Oeol. Meere* 1 (1937), S. 237
- [109] CORRENS, Carl W.: Die Sedimentgesteine. In: *Die Entstehung der Gesteine*. Springer, 1939, S. 116–262
- [110] ELLIS, A. J.: The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. In: *American Journal of Science* 257 (1959), Nr. 5, S. 354–365
- [111] ELLIS, A. J.: The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. In: *American Journal of Science* 261 (1963), Nr. 3, S. 259–267
- [112] FÜCHTBAUER, Hans: *Sediment-Petrologie*. Bd. T. 2: *Sedimente und Sedimentgesteine*. 4., gänzlich Neubearb. Aufl. Stuttgart : E. Schweizerbart, 1988. – ISBN 9783510651382
- [113] SCHULZ, Horst D. (Hrsg.) ; ZABEL, Matthias (Hrsg.): *Marine Geochemistry*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-32144-6>. <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-32144-6>. – ISBN 3-540-32143-8
- [114] NALEPA, Barbara: A contribution of INAA to the determination of the provenance of the fourteenth century sculpture. In: *Nukleonika* 46 (2001), Nr. 2, S. 71–74
- [115] HAUSTEIN, M. ; GILLIS, C. ; PERNICKA, E.: Tin isotopy - A new method for solving old questions. In: *Archaeometry* 52 (2010), Nr. 5, S. 816–832. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2010.00515.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.2010.00515.x. – ISSN 0003-813X
- [116] MUŞKARA, Ü.: *Provenance Studies on Limestone Archaeological Artifacts using Trace Element Analysis*. Ankara, Middle East Technical University - METU, Masterarbeit, 2007
- [117] BELLO, M. A. ; MARTÍN A.: Microchemical Characterization of Building Stone from Seville Cathedral, Spain. In: *Archaeometry* 34 (1992), Nr. 1,

- S. 21–29. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.1992.tb00473.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00473.x. – ISSN 0003-813X
- [118] HARRELL, J. A.: Ancient Egyptian limestone quarries: A petrological survey\*. In: *Archaeometry* 34 (1992), Nr. 2, S. 195–211. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.1992.tb00492.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00492.x. – ISSN 0003-813X
- [119] MARINONI, Nicoletta ; PAVESE, Alessandro ; BUGINI, Roberto ; DI SILVESTRO, Giuseppe: Black limestone used in Lombard architecture. In: *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002), Nr. 4, S. 241–249. [http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01233-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01233-5). – DOI 10.1016/S1296-2074(02)01233-5. – ISSN 12962074
- [120] KOUROU, Nota: *Limestone statuettes of cypriote type found in the Aegean: Provenance studies*. Nicosia : A. G. Leventis Foundation, 2002. – ISBN 9789963560523
- [121] POLIKRETI, K. ; MANIATIS, Y. ; BASSIAKOS, Y. ; KOUROU, N. ; KARAGEORGHIS, V.: Provenance of archaeological limestone with EPR spectroscopy: The case of the Cypriote-type statuettes. In: *Journal of Archaeological Science* 31 (2004), Nr. 7, S. 1015–1028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2003.12.013>. – DOI 10.1016/j.jas.2003.12.013. – ISSN 03054403
- [122] VITO, Caterina de ; FERRINI, Vincenzo ; MIGNARDI, Silvano ; PICCARDI, Luigi ; TUTERI, Rosanna: Mineralogical-petrographic and geochemical study to identify the provenance of limestone from two archaeological sites in the Sulmona Area (L'Aquila, Italy). In: *Journal of Archaeological Science* 31 (2004), Nr. 10, S. 1383–1394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2004.03.002>. – DOI 10.1016/j.jas.2004.03.002. – ISSN 03054403
- [123] BARBA, L. ; BLANCAS, J. ; MANZANILLA, L. R. ; ORTIZ, A. ; BARCA, D. ; CRISCI, G. M. ; MIRIELLO, D. ; PECCI, A.: Provenance of the limestone used in Teotihuacan (Mexico): A methodological approach. In: *Archaeometry* 51 (2009), Nr. 4, S. 525–545. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00430.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.2008.00430.x. – ISSN 0003-813X

- [124] MIRIELLO, D. ; BARCA, D. ; CRISCI, G. M. ; BARBA, L. ; BLANCAS, J. ; ORTÍZ, A. ; PECCI, A. ; LUJÁN, L. L.: Characterization and provenance of lime plasters from the Templo Mayor of Tenochtitlan (Mexico City). In: *Archaeometry* 53 (2011), Nr. 6, S. 1119–1141. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00603.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.2011.00603.x. – ISSN 0003–813X
- [125] ZHU, Jian ; GLASCOCK, Michael D. ; WANG, Changsui ; ZHAO, Xiaojun ; LU, Wei: A study of limestone from the Longmen Grottoes of Henan province, China by neutron activation analysis. In: *Journal of Archaeological Science* 39 (2012), Nr. 7, S. 2568–2573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2012.03.010>. – DOI 10.1016/j.jas.2012.03.010. – ISSN 03054403
- [126] MUŞKARA, Ü.: *Characterization of Emecik Limestone Figurines for Provenance*. Ankara, Middle East Technical University - METU, Doktorarbeit, 2013
- [127] HOLMES, L. L. ; HARBOTTLE, G. ; BLANC, A.: Compositional characterization of french limestone: A new tool for art historians. In: *Archaeometry* 36 (1994), Nr. 1, S. 25–39. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.1994.tb01063.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.1994.tb01063.x. – ISSN 0003–813X
- [128] HOLMES, Lore L. ; HARBOTTLE, Garman ; BLANC, Annie: Compositional Fingerprinting: New Directions in the Study of the Provenance of Limestone. In: *Gesta* 33 (1994), Nr. 1, S. 10. <http://dx.doi.org/10.2307/767129>. – DOI 10.2307/767129. – ISSN 0016920X
- [129] STEIGNER, Ulrike: *Provenienzanalyse an archäologischen Säulenfragmenten mittels Neutronenaktivierungsanalyse*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Examensarbeit, 2012
- [130] LUTZ, Marcus: *Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse an historischen Kalksteinen und Schlacken*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Diplomarbeit, 2013

- [131] RÖDER, Josef: Sägespuren an römischen Kalksteindenkmälern. In: *Kölner Jahrbuch für Vor- und Frühgeschichte* 5 (1960), S. 38–50
- [132] PANHUYSSEN, TITUS ANNO SJOERD MARIA: *Romeins Maastricht en zijn beelden: Kath. Univ., Diss.–Nijmegen, 1996*. Maastricht : Bonnefantentmuseum, 1996
- [133] RÖDER, Josef: Die mineralischen Baustoffe der römischen Zeit im Rheinland. In: *Bonner Universitätshefte* (1970), S. 7–19
- [134] COHEN, K. M. ; FINNEY, S. C. ; GIBBARD, P. L. ; FAN, J.-X.: The ICS International Chronostratigraphic Chart: Episodes 36: 199–204: updated. (2013). <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2015-01.pdf>
- [135] SCHÖNENBERG, Reinhard ; NEUGEBAUER, Joachim: *Einführung in die Geologie Europas*. 7., völlig bearb. und erw. Neuaufl. Freiburg im Breisgau : Rombach, 1997 (Rombach Wissenschaft Reihe Naturwissenschaft). – ISBN 3793091473
- [136] KUHNEN, H. P.: *Informationen zum Fund einer Brücke aus der Karolingerzeit bei Dieulouard, Frankreich: mündliche Mitteilung und E-Mail*. 11.09.2015
- [137] BOY, Jürgen (Hrsg.) ; STEINGÖTTER, Klaus (Hrsg.): *Geologie von Rheinland-Pfalz: Mit 36 Tabellen im Text*. Stuttgart : Schweizerbart, 2005. – ISBN 9783510652150
- [138] LAFFITE, Jean-Denis: *Bilan des recherches sur la villa domaniale de Larry à Liéhon (Moselle)*. 2013
- [139] LAFFITE, Jean-Denis: *Recherche sur la pars rustica de la villa de Larry à Liéhon (France, Moselle)*. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01171535/document>. Version: 2015
- [140] BOULANGER, Karine ; GUCKER, David: Le réemploi de blocs antiques dans le pont carolingien de Dieulouard-Scarpone (Meurthe-et-Moselle): L'exemple des représentations inédites d'Achille et Dédale sur un bloc à



- trois figurations. In: *Antiquités nationales* (2008), Nr. 39, S. 173–180. – ISSN 0997–0576
- [141] CREEMERS, G. ; VANDERHOEVEN, A.: Vom Land zur Stadt: Die Entstehung des römischen Tongeren. In: UELSBERG, Gabriele (Hrsg.): *Krieg und Frieden*. Darmstadt : Primus Verl., 2007. – ISBN 3896783491
- [142] CREEMERS, G.: *Informationen zur Geschichte der Stadt Tongeren: mündliche Auskunft*. 2014
- [143] COQUELET, C. ; CREEMERS, G. ; DREESEN, R. ; GOEMAERE, É.: Les « pierres blanches » dans les monuments publics et funéraires de la cité des Tongres. (2013), Nr. 2, S. 29–34
- [144] COQUELET, C. ; CREEMERS, G. ; DREESEN, R.: Le décor du grand temple Nord de Tongres. In: *SIGNA* (2014), Nr. 3, S. 55–64
- [145] DREESEN, Roland ; COQUELET, Catherine ; CREEMERS, Guido ; CLERCQ, Wim de ; FRONTEAU, Gilles ; GLUHAK, Tatjana ; HARTOCH, Else ; HENRICH, Peter ; LAFITTE, Jean-Denis ; PICAVET, Paul u. a.: Unraveling geological and geographical provenances of lithic materials during Roman times in Belgium: a fruitful collaboration between geologists and archaeologists. In: *European Geologist* (2014), Nr. 38, S. 14–20
- [146] LASSNER, Erik ; SCHUBERT, Wolf-Dieter: *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Boston, MA, s.l. : Springer US, 1999. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>. – ISBN 9781461372257
- [147] CANBERRA EURISYS GMBH (Hrsg.): *Genie-2000: Gammaskpektrometrieprogramme S500/S501: Benutzerhandbuch*. 2002
- [148] MICHEL, R. ; KIRCHHOFF, K.: *Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz Publication series progress in radiation protection*. Bd. FS-99-108-AKSIGMA: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. Köln : TÜV-Verlag, 1999. – ISBN 9783824905423

- [149] KIENZLE, P. ; BROWN, D. ; NIST CENTER FOR NEUTRON RESEARCH (Hrsg.): *Neutron Activation Calculator*. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>
- [150] FERRARI, Alfredo: *CERN*. Bd. 2005-010: *Fluka: A multi-particle transport code (program version 2005)*. Geneva : CERN, 2005. – ISBN 9789290832607
- [151] BÖHLEN, T. T. ; CERUTTI, F. ; CHIN, M.P.W. ; FASSÒ, A. ; FERRARI, A. ; ORTEGA, P. G. ; MAIRANI, A. ; SALA, P. R. ; SMIRNOV, G. ; VLACHOUDIS, V.: The FLUKA Code: Developments and Challenges for High Energy and Medical Applications. In: *Nuclear Data Sheets* 120 (2014), S. 211–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nds.2014.07.049>. – DOI 10.1016/j.nds.2014.07.049. – ISSN 00903752
- [152] TOBIAS SCHMITZ: *Berechnungen zum Neutronenfluss in den Bestrahlungspositionen des TRIGA Mark II der JGU Mainz. mündliche Mitteilung und Datensatz*. 2015
- [153] ERDTMANN, G.: Interference in neutron activation analytical determinations by uranium fission: Journal of Radioanalytical Chemistry. In: *J. Radioanal. Chem.* 10 (1972), Nr. 1, S. 137–138. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02518776>. – DOI 10.1007/BF02518776. – ISSN 0022–4081
- [154] ILA, P. ; JAGAM, P. ; MUECKE, G. K.: Multielement analysis of uraniumiferous rocks by INAA: Special reference to interferences due to uranium and fission of uranium. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 79 (1983), Nr. 2, S. 215–232. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02518934>. – DOI 10.1007/BF02518934. – ISSN 0022–4081
- [155] LANDSBERGER, S.: Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis. In: *Chemical Geology* 57 (1986), Nr. 3-4, S. 415–421. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90061-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(86)90061-6). – DOI 10.1016/0009-2541(86)90061-6. – ISSN 00092541
- [156] LANDSBERGER, S.: Update of uranium fission interferences in neutron activation analysis. In: *Chemical Geology* 77 (1989), Nr. 1, S.

- 65–70. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90016-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(89)90016-8). – DOI 10.1016/0009-2541(89)90016-8. – ISSN 00092541
- [157] RIBEIRO, I. S. , JR. ; GENEZINI, F. A. ; SAIKI, M. ; ZAHN, G. S.: Determination of uranium fission interference factors for INAA: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. In: *J Radioanal Nucl Chem* 296 (2013), Nr. 2, S. 759–762. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-012-2129-8>. – DOI 10.1007/s10967-012-2129-8. – ISSN 0236-5731
- [158] MARTINHO, E. ; FREITAS, M. C.: On the fission interference correction and its dependence on the epithermal to thermal neutron flux ratio in thermal naa of molybdenum. In: *Biological Trace Element Research* 71-72 (1999), Nr. 1, S. 471–479. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02784235>. – DOI 10.1007/BF02784235. – ISSN 0163-4984
- [159] RIBEIRO JUNIOR, Ibere S. ; SAIKI, Mitiko ; GENEZINI, Frederico A. ; ZAHN, Guilherme S. ; INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC 2013 (Hrsg.): *Determination of uranium fission product interference factor for molybdenum quantification by instrumental neutron activation analysis*. Recife, 2013
- [160] KOROTEV, R. L. ; LINDSTROM, D. J.: Interferences from fission of/sup 235/U in INAA of rocks. In: *Trans. Am. Nucl. Soc.;(United States)* 49 (1985), Nr. CONF-850610-
- [161] GLASCOCK, M. D. ; NABELEK, P. I. ; WEINRICH, D. D. ; COVENEY, R.M., JR.: Correcting for uranium fission in instrumental neutron activation analysis of high-uranium rocks: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 99 (1986), Nr. 1, S. 121–131. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02060832>. – DOI 10.1007/BF02060832. – ISSN 0236-5731
- [162] BERGER, M. J. ; HUBBELL, J. H. ; SELTZER, S. M. ; CHANG, J. ; COURSEY, J. S. ; SUKUMAR, R. ; ZUCKER, D. S. ; OLSEN, K. ; NIST, PML, RADIATION PHYSICS DIVISION (Hrsg.): *NIST XCOM*:

*Photon Cross Sections Database: NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)*. <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>.  
Version: 19.05.2015

- [163] DEBERTIN, Klaus ; SCHÖTZIG, Ulrich: *Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlen-Spektrometrie mit Germaniumdetektoren*. Braunschweig [Germany] : Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1990. – ISBN 9783894290108
- [164] BAGLIN, Coral M.: Nuclear Data Sheets for A = 59. In: *Nuclear Data Sheets* 95 (2002), Nr. 2, S. 215–386. <http://dx.doi.org/10.1006/ndsh.2002.0004>. – DOI 10.1006/ndsh.2002.0004. – ISSN 00903752
- [165] CRAMER, Thomas: *Multivariate Herkunftsanalyse von Marmor auf petrographischer und geochemischer Basis: Das Beispiel kleinasiatischer archaischer, hellenistischer und römischer Marmorobjekte der Berliner Antikensammlung und ihre Zuordnung zu mediterranen und anatolischen Marmorlagerstätten*. Berlin, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2004
- [166] RÉVAY, Zsolt: Determining elemental composition using prompt gamma activation analysis. In: *Analytical chemistry* 81 (2009), Nr. 16, S. 6851–6859. <http://dx.doi.org/10.1021/ac9011705>. – DOI 10.1021/ac9011705. – ISSN 1520–6882
- [167] LIMPert, Eckhard ; STAHEL, Werner A. ; ABBT, Markus: Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues. In: *BioScience* 51 (2001), Nr. 5, S. 341. [http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0341:LNDATS\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2). – DOI 10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2. – ISSN 0006–3568
- [168] AHRENS, L.H: The lognormal distribution of the elements (2). In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6 (1954), Nr. 2-3, S. 121–131. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(54\)90021-6](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(54)90021-6). – DOI 10.1016/0016-7037(54)90021-6. – ISSN 00167037
- [169] AHRENS, L. H.: The lognormal distribution of the elements (A fundamental law of geochemistry and its subsidiary). In: *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta* 5 (1954), Nr. 2, S. 49–73. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(54\)90040-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(54)90040-X). – DOI 10.1016/0016-7037(54)90040-X. – ISSN 00167037
- [170] AHRENS, L. H.: Lognormal-type distributions—III. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 11 (1957), Nr. 4, S. 205–212. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90094-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(57)90094-7). – DOI 10.1016/0016-7037(57)90094-7. – ISSN 00167037
- [171] AHRENS, L.H: Lognormal-type distributions in igneous rocks—V. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27 (1963), Nr. 8, S. 877–890. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90111-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(63)90111-X). – DOI 10.1016/0016-7037(63)90111-X. – ISSN 00167037
- [172] AHRENS, L.H: Lognormal-type distributions in igneous rocks—IV. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27 (1963), Nr. 4, S. 333–343. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90075-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(63)90075-9). – DOI 10.1016/0016-7037(63)90075-9. – ISSN 00167037
- [173] KRIGE, D. G.: A study of gold and uranium distribution patterns in the Klerksdorp gold field. In: *Geoexploration* 4 (1966), Nr. 1, S. 43–53. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7142\(66\)90010-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7142(66)90010-X). – DOI 10.1016/0016-7142(66)90010-X. – ISSN 00167142
- [174] BRONŠTEJN, Ilja N. ; SEMENDJAEV, Konstantin A. ; MUSIOL, Gerhard ; MÜHLIG, Heiner: *Taschenbuch der Mathematik*. 5., unveränderter Nachdruck. Thun : Verlag Harri Deutsch, 2001. – ISBN 3817112971
- [175] DODGE, Yadolah: *The concise encyclopedia of statistics: With 247 tables*. New York, NY : Springer, 2008 (Springer reference). [http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?id=2754876&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?id=2754876&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm). – ISBN 9780387328331
- [176] SHAPIRO, Samuel S. ; WILK, M. B.: *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. [Place of publication not identified] : General Electric, 1964 (General Electric Company. Advanced Technology Laboratories. Technical information series)

- [177] ROSENKRANTZ, Walter A.: *Introduction to probability and statistics for science, engineering, and finance*. CRC Press, 2008
- [178] LOZÁN, José L. ; KAUSCH, Hartmut: *Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler*. Parey Buchverlag, 1998
- [179] RAZALI, Nornadiah M. ; WAH, Yap B.: Power comparisons of shapiro-wilk, kolmogorov-smirnov, lilliefors and anderson-darling tests. In: *Journal of Statistical Modeling and Analytics* 2 (2011), Nr. 1, S. 21–33
- [180] LITTLE, Roderick J. A. ; RUBIN, Donald B.: *Statistical analysis with missing data*. 4. print. New York : Wiley, 1987 (Wiley series in probability and mathematical statistics Applied probability and statistics). – ISBN 0471802549
- [181] MCDONOUGH, W. F. ; SUN, S.-s.: The composition of the Earth. In: *Chemical Geology* 120 (1995), Nr. 3-4, S. 223–253. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4). – DOI 10.1016/0009-2541(94)00140-4. – ISSN 00092541
- [182] DREESEN, R.: *Informationen zu den römischen Funden in der Stadt Tongeren: mündliche Auskunft*. 2016
- [183] SLACK, John F. ; SCHMIDT, Jeanine M. ; DUMOULIN, Julie A.: *Whole rock geochemical data for Paleozoic sedimentary rocks of the western Brooks Range, Alaska*. [Reston, Va.] : U.S. Geological Survey, 2004
- [184] SETO, Mayumi ; AKAGI, Tasuku: Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. In: *GEOCHEMICAL JOURNAL* 42 (2008), Nr. 4, S. 371–380. <http://dx.doi.org/10.2343/geochemj.42.371>. – DOI 10.2343/geochemj.42.371. – ISSN 0016-7002
- [185] SHIELDS, G. ; STILLE, P.: Stratigraphic trends in cerium anomaly in authigenic marine carbonates and phosphates: diagenetic alteration or seawater signal. In: *Goldschmidt Conference*, 1998, S. 1387–1388

- [186] PIPER, David Z. ; BAU, Michael: Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. In: *American Journal of Analytical Chemistry* 04 (2013), Nr. 10, S. 69–83. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009>. – DOI 10.4236/ajac.2013.410A1009. – ISSN 2156–8251
- [187] ALIBO, Dia S. ; NOZAKI, Yoshiyuki: Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999), Nr. 3-4, S. 363–372. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8). – DOI 10.1016/S0016-7037(98)00279-8. – ISSN 00167037
- [188] MOFFETT, James W.: Microbially mediated cerium oxidation in sea water. (1990)
- [189] MOFFETT, James W.: A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1994), Nr. 2, S. 695–703. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90499-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90499-5). – DOI 10.1016/0016-7037(94)90499-5. – ISSN 00167037
- [190] SHIELDS, Graham ; STILLE, Peter: Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. In: *Chemical Geology* 175 (2001), Nr. 1-2, S. 29–48. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00362-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4). – DOI 10.1016/S0009-2541(00)00362-4. – ISSN 00092541
- [191] HONGBING, Ji ; SHIJIE, Wang ; ZIYUAN, Ouyang ; SHEN, Zhang ; CHENXING, Sun ; XIUMING, Liu ; DEQUAN, Zhou: Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau. In: *Chemical Geology* 203 (2004), Nr. 1-2, S. 29–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.013>. – DOI 10.1016/j.chemgeo.2003.08.013. – ISSN 00092541
- [192] LAWRENCE, Michael G. ; KAMBER, Balz S.: The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. In: *Marine Chemistry* 100 (2006), Nr. 1-2, S. 147–161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001>. – DOI 10.1016/j.marchem.2005.12.001. – ISSN 0304-3866

1016/j.marchem.2005.11.007. – DOI 10.1016/j.marchem.2005.11.007.  
– ISSN 03044203

- [193] PEARSON, Karl: LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. In: *Philosophical Magazine Series 6* 2 (1901), Nr. 11, S. 559–572. <http://dx.doi.org/10.1080/14786440109462720>. – DOI 10.1080/14786440109462720. – ISSN 1941–5982
- [194] HOTELLING, Harold: *Analysis of a complex of statistical variables into principal components*. Baltimore : Warwick & York, 1933
- [195] KRZANOWSKI, W. J.: *Oxford statistical science series*. Bd. 3: *Principles of multivariate analysis: A user's perspective*. Oxford [Oxfordshire] and New York : Clarendon Press and Oxford University Press, 1988. – ISBN 9780198522300
- [196] RÖHR, Michael: *Statistische Strukturanalysen*. Stuttgart and N. York : G. Fischer, 1993. – ISBN 9783437402630
- [197] FAHRMEIR, L. ; HAMERLE, A. ; TUTZ, G.: *Multivariate statistische Verfahren*. 2., überarb. Aufl. Berlin [u.a.] : de Gruyter, 1996. – ISBN 3110816024
- [198] SCHÖNWIESE, Christian-Dietrich: *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. 5., vollst. überarb. und erw. Aufl. Berlin and Stuttgart : Borntraeger, 2013. – ISBN 9783443010690
- [199] R: *The R Foundation*. <https://www.r-project.org/foundation/>.  
Version: 06.01.2016
- [200] WOLLSCHLÄGER, Daniel: *Grundlagen der Datenanalyse mit R: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 (Statistik und ihre Anwendungen). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-12228-6>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-12228-6>. – ISBN 9783642122279
- [201] MAHALANOBIS, Prasanta C.: On the generalized distance in statistics. In: *Proceedings of the National Institute of Sciences (Calcutta)* 2 (1936), S. 49–55



- [202] VAPNIK, V. ; CHERVONENKIS, A.: *Theory of pattern recognition: (russische Originalausgabe)*. Moskau : Nauka, 1974
- [203] VAPNIK, V. ; CHERVONENKIS, A.: *Elektronisches Rechnen und Regeln*. Bd. Sonderband 28: *Theorie der Zeichenerkennung*. Berlin : Akademie-Verlag, 1979
- [204] BAXTER, M. J.: A Review of Supervised and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometry. In: *Archaeometry* 48 (2006), Nr. 4, S. 671–694. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00280.x>. – DOI 10.1111/j.1475-4754.2006.00280.x. – ISSN 0003-813X
- [205] SCHÖLKOPF, Bernhard ; SMOLA, Alexander J.: *Learning with kernels: Support vector machines, regularization, optimization, and beyond*. Cambridge, Mass. : MIT Press, 2002 (Adaptive computation and machine learning). – ISBN 0262194759
- [206] CRISTIANINI, Nello ; SHAWE-TAYLOR, John: *An introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods*. Reprinted (with corrections). Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2002. – ISBN 0521780195
- [207] ABE, Shigeo: *Support vector machines for pattern classification*. London : Springer, 2005 (Advances in pattern recognition). <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0663/2005040265-d.html>. – ISBN 9781852339296
- [208] CHANG, Chih-Chung ; LIN, Chih-Jen: LIBSVM: A library for support vector machines. In: *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology* 2 (2011), Nr. 3, S. 1–27
- [209] HSU, Chih-Wei ; CHANG, Chih-Chung ; LIN, Chih-Jen: *A Practical Guide to Support Vector Classification*. <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/papers/guide/guide.pdf>. Version: 2003
- [210] KOSTER-AMMERLAAN, M. J. J. ; BODE, P.: Improved accuracy and robustness of NAA results in a large throughput laboratory by systematic evaluation of internal quality control data. In: *Journal of Radioanalytical*

*and Nuclear Chemistry* 280 (2009), Nr. 3, S. 445–449. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-009-7475-9>. – DOI 10.1007/s10967-009-7475-9. – ISSN 0236-5731

- [211] WIMOLWATTANAPUN, W. ; BUNPRAPOB, S. ; HO, M. D. ; SUTISNA ; OURA, Y. ; EBIHARA, M.: Quality Assessment of INAA Data for Small-sized Environmental Reference Samples. In: *Analytical Sciences* 30 (2014), Nr. 8, S. 787–792. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.30.787>. – DOI 10.2116/analsci.30.787. – ISSN 0910-6340
- [212] HÄSSELBARTH, Werner ; RICHTER, Dieter ; WÖGER, Wolfgang: *PTB-Bericht IT, Informationstechnik*. Bd. 10: *Data analysis of key comparisons: 178. PTB-Seminar/International Workshop*. Bremerhaven : Wirtschaftsverl. NW, Verl. für Neue Wiss, 2003. – ISBN 9783897019669
- [213] WEISE, Klaus ; WÖGER, Wolfgang: *Meßunsicherheit und Meßdatenauswertung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005 (Forschen - Messen - Prüfen). <http://dx.doi.org/10.1002/3527602984>. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602984>. – ISBN 9783527296101
- [214] CARLSON, D. ; PFEIFFENBERGER, H.: Editor comment: Global carbon budget 2015. In: *Earth System Science Data Discussions* 8 (2015), Nr. 2, S. 859–861. <http://dx.doi.org/10.5194/essdd-8-859-2015>. – DOI 10.5194/essdd-8-859-2015. – ISSN 1866-3591
- [215] LE QUÉRÉ, C. ; MORIARTY, R. ; ANDREW, R. M. ; CANADELL, J. G. ; SITCH, S. ; KORSBAKKEN, J. I. ; FRIEDLINGSTEIN, P. ; PETERS, G. P. ; ANDRES, R. J. ; BODEN, T. A. ; HOUGHTON, R. A. ; HOUSE, J. I. ; KEELING, R. F. ; TANS, P. ; ARNETH, A. ; BAKKER, D. C. E. ; BARBERO, L. ; BOPP, L. ; CHANG, J. ; CHEVALLIER, F. ; CHINI, L. P. ; CIAIS, P. ; FADER, M. ; FEELY, R. A. ; GKRTZALIS, T. ; HARRIS, I. ; HAUCK, J. ; ILYINA, T. ; JAIN, A. K. ; KATO, E. ; KITIDIS, V. ; KLEIN GOLDEWIJK, K. ; KOVEN, C. ; LANDSCHÜTZER, P. ; LAUVSET, S. K. ; LEFÈVRE, N. ; LENTON, A. ; LIMA, I. D. ; METZL, N. ; MILLERO, F. ; MUNRO, D. R. ; MURATA, A. ; NABEL, J. E. M. S. ; NAKAOKA, S. ; NOJIRI, Y. ; O'BRIEN, K. ; OLSEN, A. ; ONO, T. ; PÉREZ, F. F. ; PFEIL, B. ; PIERROT, D. ; POULTER, B. ; REHDER, G. ; RÖDENBECK, C. ; SAITO,

- S. ; SCHUSTER, U. ; SCHWINGER, J. ; SÉFÉRIAN, R. ; STEINHOFF, T. ; STOCKER, B. D. ; SUTTON, A. J. ; TAKAHASHI, T. ; TILBROOK, B. ; VAN DER LAAN-LUIJKX, I. T. ; VAN DER WERF, G. R. ; VAN HEUVEN, S. ; VANDEMARK, D. ; VIOVY, N. ; WILTSHIRE, A. ; ZAEHLE, S. ; ZENG, N.: Global Carbon Budget 2015. In: *Earth System Science Data* 7 (2015), Nr. 2, S. 349–396. <http://dx.doi.org/10.5194/essd-7-349-2015>. – DOI 10.5194/essd-7-349-2015. – ISSN 1866–3516
- [216] RAHMSTORF, Stefan ; SCHNELLNHUBER, Hans J.: *Beck'sche Reihe. C.H. Beck Wissen. Bd. 2366: Der Klimawandel: Diagnose, Prognose, Therapie*. Originalausg. München : Beck, 2006. – ISBN 9783406508660
- [217] *Climate change 2007 - The physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2007 (Climate change 2007). [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch). – ISBN 9780521705967
- [218] *Climate change 2007 - Mitigation of climate change: Working group III contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2007 (Climate change 2007). [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch). – ISBN 9780521880114
- [219] *Climate change 2007 - Impacts, adaptation and vulnerability: Working group II contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2007 (Climate change 2007). [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch). – ISBN 9780521880107
- [220] KUTTLER, Wilhelm: *Grundriss allgemeine Geographie. Bd. 3099: Klimatologie*. Paderborn : Schöningh, 2009. – ISBN 9783506765765
- [221] PACHAURI, R. K. ; MAYER, Leo: *Climate change 2014: Synthesis report*. Genf : Intergovernmental Panel on Climate Change, 2015. – ISBN 9291691437
- [222] SACKMANN, I. ; BOOTHROYD, Arnold I. ; KRAEMER, Kathleen E. u. a.: Our sun. III. Present and future. In: *The Astrophysical Journal* 418 (1993), S. 457

- [223] *OPEC : Annual Statistical Bulletin*. [http://www.opec.org/opec\\_web/en/publications/202.htm](http://www.opec.org/opec_web/en/publications/202.htm). Version: 04.02.2016
- [224] OLSON, John M.: Photosynthesis in the Archean Era. In: *Photosynthesis Research* 88, Nr. 2, S. 109–117. <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-006-9040-5>. – DOI 10.1007/s11120-006-9040-5. – ISSN 1573-5079
- [225] BALSKEI, Matthias M.: *Elementspurenbestimmung in Solarsilicium*. Berlin, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2014
- [226] WAGEMANN, Hans-Günther ; ESCHRICHE, Heinz: *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben ; mit 20 Übungsaufgaben*. 2., überarbeitete Auflage. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9376-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9376-5>. – ISBN 9783834806376
- [227] RINDELHARDT, Udo: *Photovoltaische Stromversorgung*. 1. Aufl. Stuttgart : Teubner, 2001 (Teubner-Reihe Umwelt). – ISBN 3519004119
- [228] CHAPIN, D. M. ; FULLER, C. S. ; PEARSON, G. L.: A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. In: *Journal of Applied Physics* 25 (1954), Nr. 5, S. 676. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1721711>. – DOI 10.1063/1.1721711. – ISSN 00218979
- [229] ZENTGRAF, Michael: *Silicium-Photovoltaik — Fraunhofer ISE*. <https://www.ise.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/photovoltaik/themen/silicium-photovoltaik/silicium-photovoltaik>
- [230] HOPPE, Harald ; SARICIFTCI, Niyazi S.: Organic solar cells: An overview. In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), Nr. 07, S. 1924–1945. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>. – DOI 10.1557/JMR.2004.0252. – ISSN 0884-2914
- [231] AMERI, Tayebeh ; DENNLER, Gilles ; LUNGENSCHMIED, Christoph ; BRABEC, Christoph J.: Organic tandem solar cells: A review. In: *Energy*

- Environmental Science* 2 (2009), Nr. 4, S. 347. <http://dx.doi.org/10.1039/b817952b>. – DOI 10.1039/b817952b. – ISSN 1754–5692
- [232] GREEN, Martin A.: Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 18, Nr. 1, 15–19. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-007-9177-9>. – DOI 10.1007/s10854-007-9177-9. – ISSN 1573–482X
- [233] NARAYAN, Monishka R.: Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>. – DOI 10.1016/j.rser.2011.07.148. – ISSN 13640321
- [234] WÜRFEL, Peter: *Physik der Solarzellen*. Heidelberg : Spektrum Akad. Verl., 1995. – ISBN 386025717X
- [235] MCEVOY, Augustin J. ; CASTANER, L. ; MARKVART, Tom: *Solar cells: Materials, manufacture and operation*. 2nd ed. Oxford : Academic Press, 2012 <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1052930>. – ISBN 9780123869647
- [236] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Springer-Lehrbuch*. Bd. / Wolfgang Demtröder ; Bd. 3: *Atome, Moleküle und Festkörper*. 2., überarb. und erw. Aufl., korr. Nachdr. Berlin : Springer, 2004. – ISBN 3540667903
- [237] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL (Hrsg.): *Explanatory notes for research cell efficiency records*. [http://www.nrel.gov/ncpv/pdfs/cell\\_efficiency\\_explanatory\\_notes.pdf](http://www.nrel.gov/ncpv/pdfs/cell_efficiency_explanatory_notes.pdf). Version: 2015
- [238] GREEN, Martin A. ; EMERY, Keith ; HISHIKAWA, Yoshihiro ; WARTHA, Wilhelm ; DUNLOP, Ewan D.: Solar cell efficiency tables (version 46). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23 (2015), Nr. 7, S. 805–812. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2637>. – DOI 10.1002/pip.2637. – ISSN 10627995
- [239] SHOCKLEY, William ; QUEISSER, Hans J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. In: *Journal of Applied Physics* 32

- (1961), Nr. 3, S. 510. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1736034>. – DOI 10.1063/1.1736034. – ISSN 00218979
- [240] RICHTER, Armin ; HERMLE, Martin ; GLUNZ, Stefan W.: Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2013), Nr. 4, S. 1184–1191. <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2270351>. – DOI 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351. – ISSN 2156–3381
- [241] WIEHL, Norbert: *Untersuchungen des Lösungsverhaltens der 3d-Metalle Cr, Fe, Co, Ni und Cu in Silizium mit Hilfe der Neutronenaktivierung*. Köln, Universität zu Köln, Inaugural-Dissertation, 1982
- [242] PENG, Jinqing ; LU, Lin ; YANG, Hongxing: Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19 (2013), S. 255–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.035>. – DOI 10.1016/j.rser.2012.11.035. – ISSN 13640321
- [243] WEISSBACH, D. ; RUPRECHT, G. ; HUKE, A. ; CZERSKI, K. ; GOTTLIEB, S. ; HUSSEIN, A.: Energy intensities, EROIs (energy returned on invested), and energy payback times of electricity generating power plants. In: *Energy* 52 (2013), S. 210–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.029>. – DOI 10.1016/j.energy.2013.01.029. – ISSN 03605442
- [244] DUNLOP, E. D. ; HALTON, D. ; OSSENBRINK, H. A.: 20 years of life and more: where is the end of life of a PV module? In: *Conference Record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 3-7 Jan. 2005, S. 1593–1596
- [245] NDIAYE, Ababacar ; CHARKI, Abdérafi ; KOBİ, Abdessamad ; KÉBÉ, Cheikh M. ; NDIAYE, Pape A. ; SAMBOU, Vincent: Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review. In: *Solar Energy* 96 (2013), S. 140–151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.07.005>. – DOI 10.1016/j.solener.2013.07.005. – ISSN 0038092X
- [246] SCHEIL, Erich: Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 34 (1942), Nr. 3, S. 70–72

- [247] WELTER, K.: *Qualitative Voruntersuchungen zur Entwicklung einer aktivierungsanalytischen Methode für die Bestimmung der Phosphorkonzentration in n-Typ Solarsilicium*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Masterarbeit, 2015
- [248] KUDEJOVA, P. ; MEIERHOFER, G. ; ZEITELHACK, K. ; JOLIE, J. ; SCHULZE, R. ; TÜRLER, A. ; MATERNA, T.: The new PGAA and PGAI facility at the research reactor FRM II in Garching near Munich. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 278 (2008), Nr. 3, S. 691–695. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-008-1506-9>. – DOI 10.1007/s10967-008-1506-9. – ISSN 0236-5731
- [249] RÉVAY, Zs. ; KUDĚJOVÁ, P. ; KLESZCZ, K. ; SÖLLRADL, S. ; GENREITH, Christoph: In-beam activation analysis facility at MLZ, Garching. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 799 (2015), S. 114–123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2015.07.063>. – DOI 10.1016/j.nima.2015.07.063. – ISSN 0168-9002
- [250] HAMPEL, Jonathan: *Neutronenaktivierungsanalyse an Silicium und Siliciumcarbid*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Diplomarbeit, 2008
- [251] HAMPEL, Jonathan ; EHRENREICH, Philipp ; WIEHL, Norbert ; KRATZ, Jens V. ; REBER, Stefan: HCl gas gettering of low-cost silicon. In: *physica status solidi (a)* 210 (2013), Nr. 4, S. 767–770. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201200885>. – DOI 10.1002/pssa.201200885. – ISSN 18626300
- [252] KUDEJOVA, P. ; RÉVAY, Z. ; KLESZCZ, K. ; GENREITH, C. ; ROSSBACH, M. ; SCHWENGER, R. ; ZUBER, K.: High-flux PGAA for milligram-weight samples. In: *EPJ Web of Conferences* 93 (2015), S. 08002. <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20159308002>. – DOI 10.1051/epjconf/20159308002. – ISSN 2100-014X
- [253] CHADWICK, M. B. ; HERMAN, M. ; OBLOŽINSKÝ, P. ; DUNN, M. E. ; DANON, Y. ; KAHLER, A. C. ; SMITH, D. L. ; PRITYCHENKO, B. ; ARBANAS, G. ; ARCILLA, R. ; BREWER, R. ; BROWN, D. A. ; CAPOTE,

R. ; CARLSON, A. D. ; CHO, Y. S. ; DERRIEN, H. ; GUBER, K. ; HALE, G. M. ; HOBLIT, S. ; HOLLOWAY, S. ; JOHNSON, T. D. ; KAWANO, T. ; KIEDROWSKI, B. C. ; KIM, H. ; KUNIEDA, S. ; LARSON, N. M. ; LEAL, L. ; LESTONE, J. P. ; LITTLE, R. C. ; MCCUTCHAN, E. A. ; MACFARLANE, R. E. ; MACINNES, M. ; MATTOON, C. M. ; MCKNIGHT, R. D. ; MUGHABGHAB, S. F. ; NOBRE, G.P.A. ; PALMIOTTI, G. ; PALUMBO, A. ; PIGNI, M. T. ; PRONYAEV, V. G. ; SAYER, R. O. ; SONZOGNI, A. A. ; SUMMERS, N. C. ; TALOU, P. ; THOMPSON, I. J. ; TRKOV, A. ; VOGT, R. L. ; VAN DER MARCK, S. C. ; WALLNER, A. ; WHITE, M. C. ; WIARDA, D. ; YOUNG, P. G.: ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. In: *Nuclear Data Sheets* 112 (2011), Nr. 12, S. 2887–2996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nds.2011.11.002>. – DOI 10.1016/j.nds.2011.11.002. – ISSN 00903752

- [254] BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY (Hrsg.): *Nudat 2*. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>
- [255] *Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)*. Curtin University of Technology, Curtin University, 2013
- [256] RÉVAY, Zsolt: Calculation of uncertainties in prompt gamma activation analysis. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 564 (2006), Nr. 2, S. 688–697. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2006.04.016>. – DOI 10.1016/j.nima.2006.04.016. – ISSN 0168–9002
- [257] LÜDEMANN, Ralf: Hydrogen passivation of multicrystalline silicon solar cells. In: *Materials Science and Engineering: B* 58 (1999), Nr. 1-2, S. 86–90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00288-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00288-8). – DOI 10.1016/S0921-5107(98)00288-8. – ISSN 09215107
- [258] MARTINUZZI, S.: Hydrogen passivation of defects in multicrystalline silicon solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003), Nr. 3, S. 343–353. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2003.08.015>. – DOI 10.1016/j.solmat.2003.08.015. – ISSN 09270248



- [259] ZBIB, M. B. ; NORTON, M. G. ; BAHR, D. F.: Effect of solute hydrogen on toughness of feedstock polycrystalline silicon for solar cell applications. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 9, S. 756–759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.07.032>. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2012.07.032. – ISSN 13596462
- [260] MAGILL, Joseph: *Karlsruher Nuklidkarte*. 8. Aufl. Lage, Lippe and Eggenstein-Leopoldshafen : Haberbeck and Nucleonica GmbH, 2012. – ISBN 9783000383922
- [261] BARTH, Rolf F. ; SOLOWAY, Albert H. ; FAIRCHILD, Ralph G.: Boron Neutron Capture Therapy for Cancer. In: *Scientific American* 263 (1990), Nr. 4, S. 100–107. <http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican1090-100>. – DOI 10.1038/scientificamerican1090-100. – ISSN 0036-8733
- [262] MOLNÁR, G. L. ; RÉVAY, Zs. ; BELGYA, T. ; FIRESTONE, R. B.: The new prompt gamma-ray catalogue for PGAA. In: *Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine* 53 (2000), Nr. 4-5, S. 527–533. – ISSN 0969-8043
- [263] MAGARA, M. ; YONEZAWA, C.: Decomposition of prompt gamma-ray spectra including the Doppler-broadened peak for boron determination. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 411 (1998), Nr. 1, S. 130–136. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00303-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00303-9). – DOI 10.1016/S0168-9002(98)00303-9. – ISSN 0168-9002
- [264] FIRESTONE, R. B. ; ZERKIN, V.: *IAEA - Database for Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*. <https://www-nds.iaea.org/pgaa/>. Version: 06.11.2014
- [265] SZENTMIKLÓSI, L. ; GMÉLING, K. ; RÉVAY, Zs.: Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450–490 keV region of PGAA spectra. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 271 (2007), Nr. 2,

- S. 447–453. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-007-0229-7>. – DOI 10.1007/s10967-007-0229-7. – ISSN 0236–5731
- [266] JOLIE, J. ; BÖRNER, H. G. ; HOYLER, F. ; ROBINSON, S. ; DEWEY, M. S.: Extraction of lifetimes from Doppler broadened lineshapes of nuclear transitions. In: ROBINSON, S. J. (Hrsg.) ; COPNELL, J. (Hrsg.) ; JOLIE, J. (Hrsg.) ; STÖHLKER, U. (Hrsg.) ; RABEL, V. (Hrsg.): *Proceedings of the 6th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy, Leuven, Belgium, 1987*. IOP, London, 1987, S. 586–589
- [267] SAKAI, Yoichi ; YONEZAWA, Chushiro ; MAGARA, Masaaki ; SAWAHATA, Hiroyuki ; ITO, Yasuo: Measurement and analysis of the line shape of prompt gamma-rays from recoiling  ${}^7\text{Li}$  produced in the  ${}^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha){}^7\text{Li}$  reaction. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 353 (1994), Nr. 1-3, S. 699–701. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)91755-8](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(94)91755-8). – DOI 10.1016/0168-9002(94)91755-8. – ISSN 0168–9002
- [268] KUBO, Michael K. ; SAKAI, Yoichi: A Simple Derivation of the Formula of the Doppler Broadened 478 keV gamma-Ray Lineshape from  ${}^7\text{Li}$  and Its Analytical Application. In: *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* 1 (2000), Nr. 2, S. 83–85. <http://dx.doi.org/10.14494/jnrs2000.1.83>. – DOI 10.14494/jnrs2000.1.83. – ISSN 1345–4749
- [269] HULL, Robert (Hrsg.): *EMIS datareviews series*. Bd. no. 20: *Properties of crystalline silicon*. London : INSPEC IEE, 1999. – ISBN 9780852969335
- [270] SCHUBERT, M. C. ; SCHÖN, J. ; SCHINDLER, F. ; KWAPIL, W. ; ABDOLLAHINIA, A. ; MICHL, B. ; RIEPE, S. ; SCHMID, C. ; SCHUMANN, M. ; MEYER, S. ; WARTA, W.: Impact of Impurities From Crucible and Coating on mc-Silicon Quality—the Example of Iron and Cobalt. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2013), Nr. 4, S. 1250–1258. <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2279116>. – DOI 10.1109/JPHOTOV.2013.2279116. – ISSN 2156–3381
- [271] GEERLIGS, L. J. ; MANSHANDEN, P. ; WYERS, G. P. ; ØVRELID, E. J. ; RAANESS, O. S. ; WAERNES, A. N. ; WIERSMA, B.: Specification of

- solar grade silicon: how common impurities affect the cell efficiency of MC-Si solar cells. In: *Presented at the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* Bd. 6, 2005, S. 10
- [272] RIEPE, Stephan ; KRENCKEL, Patricia ; STIEGHORST, C. (Hrsg.) ; KARCHES, B.J.M. (Hrsg.): *Projektbesprechung Sommer 2015: mündlich, Besprechung*. 2015
- [273] FERREIRA, João ; PALAIS, Olivier ; PASQUINELLI, Marcel ; BARAKEL, Damien: *Is n-type multicrystalline silicon the best candidate for short-term high-efficiency lower-cost solar cells?* 2010
- [274] LICHTINGER, Josef: *Quantitative Untersuchungen der lokalen Lithiumkonzentration im menschlichen Gehirn und ihr Bezug zu affektiven Störungen*. München, Technische Universität München, Dissertation, 2015. <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20150625-1253671-1-5>
- [275] ZIEGLER, James F. ; ZIEGLER, M. D. ; BIERSACK, J. P.: SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (2010), Nr. 11-12, S. 1818–1823. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>. – DOI 10.1016/j.nimb.2010.02.091. – ISSN 0168583X
- [276] LICHTINGER, Josef ; STIEGHORST, C. (Hrsg.): *Besprechung der NIK-Ergebnisse: telefonisch und Mailkontakt*. 2015
- [277] NERI, Giulia: München, Technische Universität München, Masterarbeit, 2016
- [278] SUNBEAM GMBH: *The disruptive potential of thin and kerfless wafers : pv-magazine.* [http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/the-disruptive-potential-of-thin-and-kerfless-wafers-\\_100016427/86/?tx\\_ttnews%5BbackCat%5D=248&cHash=4cb9a5153dd6d10526f35c9ff676c161](http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/the-disruptive-potential-of-thin-and-kerfless-wafers-_100016427/86/?tx_ttnews%5BbackCat%5D=248&cHash=4cb9a5153dd6d10526f35c9ff676c161)

Hiermit versichere ich gemäß Paragraf 10 Absatz 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007, dass ich die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel (Literatur, Apparaturen, Material) in der Arbeit angegeben habe.

Christian Stieghorst,  
Freising, den 1. Mai 2016