

DIE EIGENAKTIVITÄT VON BLEI

WALTER A. KOLB

Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Braunschweig und Berlin,
33 Braunschweig, BRD

Zusammenfassung—Angesichts der zunehmenden Bedeutung von Abschirmmaterial niedriger Eigenaktivität wurden einige Untersuchungen an Blei ausgeführt. Dabei sollten hauptsächlich zwei Fragen geklärt werden:

1. Der Ursprung des ^{210}Pb -Gehalts des handelsüblichen Bleis.
2. Die Möglichkeit, Blei niedriger Eigenaktivität herzustellen.

Im einzelnen wurden folgende Meßreihen durchgeführt:

- (a) Messung der β -Impulsrate gepreßter Erzkonzentratproben aus verschiedenen Ländern und Untersuchung daraus hergestellter Metallschmelzen,
- (b) Laufende Messung an Werkbleiprobe aus dem Schachtofen über einen Zeitraum von mehreren Wochen,
- (c) Messung von Bleiprobe aus dem einzelnen Raffinationsstufen,
- (d) Untersuchung über den Einfluß von Bleischrott und Zuschlagstoffen.

Die Ergebnisse zeigen, daß es prinzipiell möglich ist, durch Auswahl geeigneter Erzsorten Blei sehr geringer Eigenaktivität herzustellen. Bei handelsüblichem Blei rührt ein Teil der Aktivität von stets mitverhüttetem Bleischrott und anderen Zuschlagstoffen her, so daß das Verhüttungsverfahren eine ausschlaggebende Rolle spielen dürfte. So wurden die günstigsten Resultate bei schwedischem Elektroofenblei gefunden, obwohl das verhüttete Erz keine besonders geringe Eigenaktivität aufwies. Abschließend wird die an Bleiprobe üblicherweise gemessene β -Impulsrate mit der für die Praxis wichtigen γ -Impulsrate einer Bleiabschirmung verglichen.

In den letzten Jahren ist der Bedarf an Meßeinrichtungen zur Bestimmung sehr niedriger Aktivitäten sprunghaft angestiegen. Während sich die Anwendung derartiger Geräte noch in den 50er Jahren im allgemeinen auf die Kernphysik und die Altersbestimmung beschränkte, finden sich heute "low-level"-Zähler in zahlreichen Laboratorien, die sich z.B. mit Strahlenschutz (Untersuchung der Umweltaktivität), medizinischer Diagnostik, Hydrologie, Biologie, Geologie oder Meteoritenkunde beschäftigen. Die Weiterentwicklung der Meßtechnik konzentriert sich dabei vor allem auf die Reduzierung des Nulleffektes, der im wesentlichen von der kosmischen Strahlung, der Umgebungsstrahlung und der Eigenaktivität der verwendeten Bauelemente des Detektors und der Abschirmung abhängt. Wegen seiner hohen Dichte und Ordnungszahl sowie seines günstigen Preises ist zur Abschirmung der

Umgebungsstrahlung, die den größten Beitrag zum Nulleffekt liefert, Blei besonders gut geeignet, sofern seine Eigenaktivität vernachlässigbar klein ist.

Schon seit langem ist allerdings bekannt, daß diese Voraussetzung im allgemeinen nicht erfüllt ist. Außer den vier stabilen Bleisotopen kann das natürliche Blei ^{210}Pb —das RaD aus der ^{238}U -Zerfallsreihe—enthalten. Die sehr weiche β - und γ -Strahlung dieses Nuklids, trägt nur wenig zum Nulleffekt bei, umso mehr aber sein Folgeprodukt ^{210}Bi (Ra-E, $T_{1/2} = 5$ d), dessen energiereiche β -Strahlung (1,17 MeV) im Blei Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Da die Halbwertszeit des ^{210}Pb 22a beträgt, hat man in den Fällen, in denen nur relativ geringe Mengen zur Abschirmung benötigt wurden, altes Blei verwendet, dessen ^{210}Pb -Gehalt abgeklungen war.^(1, 2) Zeitweise stehen auch größere Mengen aus

Bergungen gesunkener Segelschiffe zur Verfügung.⁽³⁾

Daß man sich nicht nur auf das Alter allein verlassen kann, mögen indes Messungen zeigen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Aus dem Blei eines alten Daches wurde eine Scheibe von 50 mm Ø herausgedreht und in einem β -Antikoinzidenz-Zähler (Tracerlab CE-14, 2"Ø) gemessen.

Es zeigt sich deutlich, daß die Wetterseite eine Kontamination aufweist, die anscheinend durch ^{210}Pb -Anreicherung aus dem Niederschlag hervorgerufen wurde. Nach dem Umschmelzen solchen Altbleies braucht deshalb, wie weitere Messungen gezeigt haben, die Aktivität keineswegs vernachlässigbar klein zu sein. Auf die gleiche Weise dürften auch die relativ hohen Eigenaktivitäten von Altblei zu erklären sein, die Grinberg und Le Gallic⁽⁴⁾ gefunden haben.

Für die Abschirmung größerer Räume, wie sie z.B. für in vivo Untersuchungen am Menschen erforderlich sind, werden heute meistens Stahlabschirmungen verwendet, die aus "Vor-Atomzeitalter-Stahl" hergestellt sind. Neuer Stahl ist mehr oder weniger durch Co-60 oder auch durch Ru-103 und Ru-106⁽⁵⁾ kontaminiert, das aus Präparaten stammt, die zur Kontrolle des Abbrands in das Hochofenfutter eingebaut werden. Selbst Stahl aus Hochofen, deren Futter keine radioaktiven Präparate enthält, ist durch den verarbeiteten Schrott nicht frei von solchen radioaktiven Verunreinigungen.

Da sowohl die Beschaffung von genügend altem Blei (vor allem bei größeren Mengen) als auch von Vorkriegsstahl mit Schwierigkeiten und z.T. auch erheblichen Kosten verbunden ist, haben wir die Eigenaktivität von Blei systematisch untersucht und dabei die Frage

geprüft, inwieweit es möglich ist, Blei mit niedriger Eigenaktivität herzustellen.

BLEIERZE UND ERZKONZENTRATE

Alle oben zitierten Autoren beschränken sich, wie auch Paakkola und Steinert,⁽⁶⁾ auf die Untersuchung einzelner Metallproben bestimmter Lieferanten. Eigene Messungen hatten gezeigt, daß die Eigenaktivität von Bleiprobe desselben Herstellers sehr unterschiedlich sein kann. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß von vielen Bleihütten Erze sehr verschiedenen Ursprungs verhüttet werden. Aus diesem Grunde erschien es notwendig, zunächst Untersuchungen an Bleierzen und Erzkonzentraten vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden jeweils zwei pulverisierte repräsentative Proben des Materials, das vorwiegend als Erzkonzentrat vorlag, mit etwas Wachs zu Scheiben von 38 mm Durchmesser gepreßt. Die Dicke der Scheiben betrug mindestens 5 mm. Diese Scheiben wurden in dem bereits erwähnten Antikoinzidenzzähler gemessen. Der Durchmesser des Zählrohrfensters betrug 2", seine Flächendichte 0,9 mg/cm², der Nulleffekt lag zwischen 1,2 und 1,5 Imp/min und wurde laufend kontrolliert. Für jedes Material lagen Analysenwerte für Pb, Bi, Au, Cu, As, Zn, Sb, SiO₂, Fe, S und Ag vor. Die gemessenen Impulsraten wurden auf 100% normiert. Diese Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß die marokkanischen Erzkonzentrate Alzi und Ain Arkos eine relativ hohe, die peruanischen Erzkonzentrate Palca, Venturosa und Santa Rita eine relativ niedrige Eigenaktivität aufweisen. Die Aktivität eines in Tabelle 2 nicht aufgeführten nigerianischen Erzes lag unter der Nachweisgrenze.

Tabelle 1. Oberflächenkontamination zweier Bleiblechproben von einem alten Dach

Bezeichnung der Proben	Impulsrate/Fläche min ⁻¹ /dm ²		
	Wetterseite	Rückseite	nach Oberflächenbearbeitung
Nr. 6	43	7,1	1,0
Nr. 8	45	6,1	< 1

Tabelle 2. Auf die Fläche bezogene Impulsraten von gepreßten Erz- und Erzkonzentratproben aus verschiedenen Ländern; die angegebenen Werte sind auf einen Bleigehalt von 100% normiert

Material Nr.	Bezeichnung	Impulsrate/Fläche (min ⁻¹ /dm ²)	
		Probe 1	Probe 2
<i>Peru</i>			
671	Palca	5,3	7,1
1030	—	89	87
1424	Santa Rita	9,7	11,5
880	Raura	86	78
51	Milpo	64	63
673	Huampar	19	21
19	Rio Pallanga	71	71
1504	Venturosa	4,4	7,1
20	Condorama	55	51
599	—*	68	78
<i>Marokko</i>			
377	—*	25	27
1571	Alzi	293	255
1572	Ain Arkos	242	248
236	Aouli	28	29
<i>Schweden</i>			
33	Vassbo	12	11
1550	Stora Kopparberg	78	84
34	Saxberget	59	59
35	Stollberg	30	35
340	Garpenberg	89	86
<i>Bolivien</i>			
164	—*	138	155
<i>Deutschland</i>			
1	Bollerich	65	—
2	EB Grund	19	—
3	Rammelsberg	30	—
<i>Polen</i>	Durchschnittsproben	13	14

* Bei diesen Proben handelt es sich um Erze, bei allen anderen um Konzentrate.

Der Faktor zwischen den Extremwerten der Tabelle 2 ist > 50. Eine Korrelation zwischen der Eigenaktivität und bestimmten Spurenelementen, für die Analysenwerte vorlagen, konnte nicht festgestellt werden. Von der Sorte Palca wurden darüber hinaus verschiedene Lieferungen aus den Jahren 1964 und 1965 untersucht: von sieben Lieferungen zeigten sechs Nettoimpulsraten von weniger als 0,5 min⁻¹/dm²; lediglich bei einer betrug die Nettoimpulsrate

76 min⁻¹/dm². Hierbei liegt der Verdacht nahe, daß es sich um eine falsche Lieferangabe handelt, was nach Auskunft des Hüttenwerkes nicht ausgeschlossen ist.

LABORATORIUMSSCHMELZEN

Von einigen der in Tabelle 2 aufgeführten Erzkonzentraten wurden im Hüttenlaboratorium metallische Schmelzen hergestellt und daraus etwa 3 mm dicke Scheiben von 50 mm

Durchmesser gedreht. Diese Scheiben wurden ebenfalls im Antikoinzidenzzähler gemessen. Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die auf die Flächeneinheit bezogenen Impulsraten nur jeweils 10 bis 20% der an den Erzproben gemessenen betragen. Der größte Teil der im Erz enthaltenen radioaktiven Verunreinigungen wird demnach von der Schlacke aufgenommen.

Radiochemische Analysen an einigen Metallproben bestätigen, daß in überwiegenderem Maße ^{210}Pb und seine Folgeprodukte für die Eigenaktivität verantwortlich sind ⁽¹⁻³⁾ und ergaben einen Umrechnungsfaktor von 0,2 (pCi/g)/(min⁻¹/dm²) \pm 25% für die Bestimmung der spezifischen Aktivität aus der auf die Flächeneinheit bezogenen Impulsrate.

PROBEN AUS DEM HÜTTENWERK (SCHACHTOFENVERFAHREN)

Die Untersuchung von Laboratoriumsschmelzen hat gezeigt, daß es durchaus möglich ist, bei Auswahl geeigneter Erzsorten Blei mit der gewünschten niedrigen Eigenaktivität herzustellen. Technologisch treten in dieser Hinsicht jedoch einige Schwierigkeiten auf. Deshalb wurde zunächst die Möglichkeit geprüft, inwieweit man durch laufende Analyse des Werkbleis aus dem Schachtofen geeignete Chargen auswählen kann. Abb. 1 zeigt die über einem Zeitraum von mehreren Wochen an Proben aus dem Schachtofen gemessenen Impulsraten.

Die laufende Registrierung zeigt, daß von einem Tag zum anderen erhebliche Schwankungen auftreten können, deren Ursachen bisher nicht geklärt sind, da sie von zu vielen Faktoren

abhängen können. Aus der Häufigkeitsverteilung ergibt sich eine mittlere Impulsrate von 16 min⁻¹/dm². 76% der Proben weisen eine Impulsrate zwischen 10 und 20 min⁻¹/dm² auf. Die Eigenaktivität ist also um eine Größenordnung höher als die ausgesuchter Laborschmelzen. Im Verlauf der Weiterverarbeitung (Entkupferung, Antimon-Raffination, Entsilberung und Entzinkung) zeigten sich keine signifikanten Änderungen der Eigenaktivität mehr, weshalb auf die Tabellierung der Ergebnisse von drei Meßreihen an dieser Stelle verzichtet werden kann. Im Gegensatz hierzu fanden Grinberg und Le Gallic ⁽⁴⁾ nach der Antimon-Raffination eine starke Reduzierung der Eigenaktivität. Sofern ihre Messungen kurze Zeit nach der Raffination vorgenommen wurden, ließe sich dieser Effekt durch die Mitabtrennung des ^{210}Bi erklären, das sich chemisch ähnlich wie Antimon verhält. (Unsere Proben wurden zu einem Zeitpunkt gemessen, nachdem sich ^{210}Bi im Gleichgewicht mit ^{210}Pb befinden mußte.)

Bei der Auswertung der am Schachtofenblei erhaltenen Meßergebnisse (Abb. 1) fällt die relativ hohe maximale Impulsrate von 36 min⁻¹/dm² auf. Die an der Laboratoriumsschmelze "Ain Arkos" (nach Tabelle 1 eines der Erzkonzentrate mit sehr hoher Aktivität) gemessene Impulsrate betrug dagegen nur 24 min⁻¹/dm². Die Aktivität des Schachtofenbleis kann demnach nicht allein aus den verarbeiteten Erzkonzentraten stammen. Wir haben deshalb je 10 Einzelproben von Akkumulatoren- und sonstigem Bleischrott, der den Erzkonzentraten zugemischt wird, sowie eine größere Anzahl

Tabelle 3. Vergleich zwischen der Eigenaktivität verschiedener Erzproben und daraus erschmolzener Metallproben

Probe	Nr.	Impulsrate/Fläche (min ⁻¹ /dm ²)		
		Erzkonzentrat*	Laborschmelze	Hüttenschmelze
Vassbo	33	12	2,1	—
Palca	671	6,2	0,5	4,5
Venturosa	1504	5,8	0,5	—
Ain Arkos	1572	245	24	—
Polen	—	14	1,3	—

* Impulsrate auf 100% Pb-Gehalt normiert.

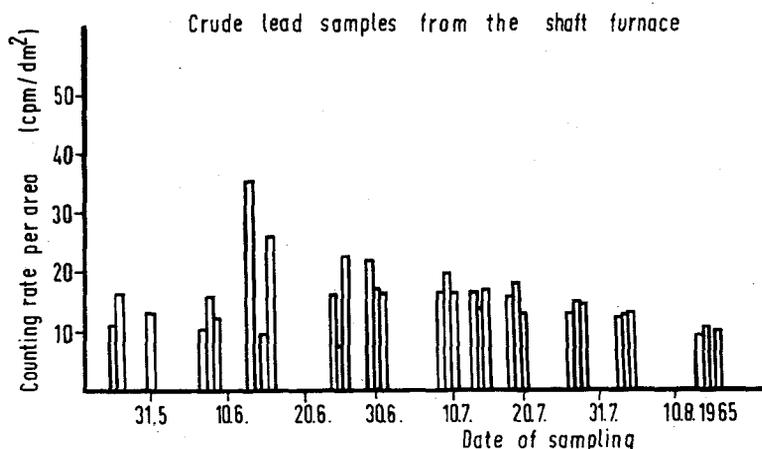


Abb. 1. An Werkbleiprobe gemessene Impulsraten, auf der Abszisse ist das Datum der Entnahme aus dem Schachtofen aufgetragen.

von Proben verschiedener Zuschlagsstoffe untersucht und die gemessenen Impulsraten in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Proben lagen als gegossene bzw. gepreßte Scheiben vor.

Die vorstehenden Meßergebnisse sollen lediglich zeigen, daß vor allem durch Schrotblei die Eigenaktivität des Hüttenbleis nicht unwesentlich erhöht werden kann. Für die an den Zuschlagsstoffen gemessenen Impulsraten können neben den ^{238}U -Folgeprodukten auch ^{40}K und die ^{232}Th -Folgeprodukte verantwortlich sein. Da eine quantitative Untersuchung wegen des häufigen Wechsels der Erzsorten bei kontinuierlichem Betrieb und der damit verbundenen

Mischvorgänge im Schachtofen kaum möglich erscheint, wurde auf weitere Analysen verzichtet.

Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß das als Nebenprodukt in der Zinkhütte gewonnene Blei eine besonders hohe Eigenaktivität aufwies. An zwei Proben aus dem Seigerofen der Feinzink-Anlage wurde eine Impulsrate von 280 bzw. 340 $\text{min}^{-1}/\text{dm}^2$ gemessen.

PROBEN AUS ANDEREN VERHÜTTUNGSVERFAHREN

Ähnliche Ergebnisse zeigten Messungen an Durchschnitts-Proben aus zwei anderen deutschen Bleihütten. In beiden Fällen war die

Tabelle 4. Auf die Fläche bezogene Impulsraten von Bleischrott und verschiedenen Zuschlagsstoffen

Material	Probenanzahl	Impulsrate/Fläche $\text{min}^{-1}/\text{dm}^2$
Akkublei	10	57 bis 140
sonstiger Bleischrott	10	40 bis 110
Eisenkonzentrate	3	120 bis 170
Kupfereisenstein	7	28 bis 38
Kalksteingrus	9	46 bis 66
Sand	2	50 und 61
Schlacken-Granalien	8	97 bis 110
Koks	2	37 und 46

Eigenaktivität des Hüttenbleis im Vergleich zur Aktivität der verarbeiteten Erzkonzentrate unerwartet hoch. Auch ein Versuch, aus dem aktivitätsarmen Erzkonzentrat "Palca" in einem kleinen Hüttenofen nach dem Tarnowitzverfahren ein reines Erzblei zu gewinnen, führte nicht zu dem erwarteten Ergebnis (siehe Tabelle 3, Spalte 5). Die Aktivität dieser Sonderschmelze war um eine Größenordnung höher als die der entsprechenden Laborschmelze. So lag es dann nahe, nach einem saubereren Verfahren zu suchen, wozu sich die in Nordschweden übliche Verhüttung im Elektroofen⁽⁶⁾ anbot. Bereits 1962 hatten wir an einer schwedischen Bleiprobe eine Impulsrate von $2,6 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$ gemessen. Auch Proben aus den folgenden Jahren zeigten ähnlich niedrige Werte. Die Impulsraten von 5 Proben einer Charge "B 65" lagen zwischen $1,4$ und $2,4 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$. Vergleicht man hiermit die auf 100% Pb-Gehalt normierte Impulsrate einer Probe des zugehörigen Erzkonzentrats "Laisvall 1965" mit $40 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$ so erkennt man, daß das andersartige Verhüttungsverfahren offenbar der Grund für die hinsichtlich der Eigenaktivität gute Qualität dieses Bleis sein muß.* Andererseits dürfte nach Tabelle 2 eine weitere Reduzierung der Eigenaktivität zu erreichen sein, wenn das Erzkonzentrat der Grube Vassbo ($12 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$) nach diesem Verfahren verarbeitet würde.

PRAKTISCHE AUSWIRKUNGEN

Abschließend soll noch kurz die Frage behandelt werden, welche Anforderungen hinsichtlich der Eigenaktivität einer Bleiabschirmung für empfindliche Strahlungsdetektoren gestellt werden müssen. In Abb. 2 sind zwei Nulleffekts-Spektren eines Szintillationszählers mit einem NaJ(Tl)-Bohrloch-Kristall (Durchmesser 10 cm, Höhe 10 cm, mit 5 cm dickem NaJ-Absorberlichtleiter) wiedergegeben. Im Inneren eines 15 cm dicken Eisengehäuses† befindet sich noch eine 4 mm dicke zylindrische

* Wie wir inzwischen erfahren haben, werden außer 10% Kalkstein und 1% Koks keine anderen Stoffe, insbesondere auch kein Bleischrott dem Bleikonzentrat zugesetzt⁽⁷⁾.

† hergestellt aus handelsüblichem Flachstahl, der geringfügig mit ^{60}Co kontaminiert ist.

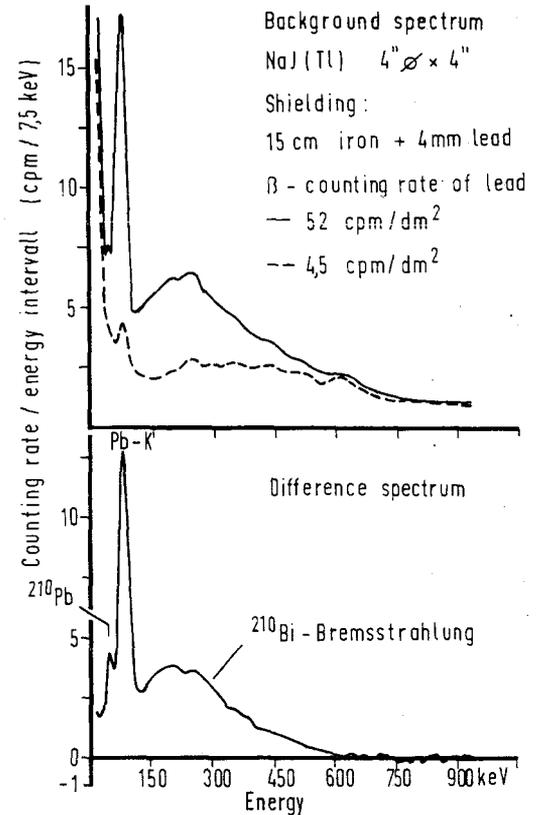


ABB. 2. oben: Nulleffekt eines Szintillations-spektrometers, Kristall: NaJ(Tl) $4'' \text{ } \varnothing \times 4''$; Abschirmung 15 cm Stahl + 4 mm Blei; β -Impulsrate des Bleis: ausgezogene Kurve $52 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$, gestrichelte Kurve $4,5 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$ unten: Durch Differenzbildung ergibt sich im wesentlichen das Spektrum der Eigenstrahlung der Abschirmung mit der höheren Eigenaktivität.

Bleiabschirmung (Durchmesser etwa 11 cm, Höhe 20 cm), die in einem Fall aus handelsüblichem Blei mittlerer Eigenaktivität (10 pCi/g), im anderen Fall aus einer Sonderschmelze des peruanischen Erzkonzentrats "Palca" ($0,9 \text{ pCi/g}$) hergestellt war.

Die Wahl des aktivitätsarmen Bleis hat eine Reduzierung des Nulleffekts in den Energiebereichen 60–105 keV, 40–500 keV und 40–960 keV auf 31%, 45% bzw. 56% bei der vorliegenden Anordnung zur Folge. Die auf die Fläche bezogene β -Impulsrate des Palca-Bleis ist in Tabelle 3 mit $4,5 \text{ min}^{-1}/\text{dm}^2$

angegeben. Dieser Wert, der einer spezifischen Aktivität von etwa 1 pCi/g entspricht, sollte bei Bleiabschirmungen für empfindliche Detektoren keinesfalls überschritten werden.

Das in Abb. 2 außerdem dargestellte Differenz-Spektrum, das näherungsweise als das Spektrum der Eigenstrahlung des handelsüblichen Bleis mittlerer Aktivität angesehen werden kann, stimmt gut mit dem von R. I. Weller und Mitarbeitern⁽²⁾ erstmals veröffentlichten überein und zeigt darüber hinaus die 47 keV- γ -Strahlung des ^{210}Pb .

Zum Schluß danke ich den Herren Hüttendirektoren Knackstedt, Goslar und Schöneemann, Nordenham sowie Herrn Professor Feiser, Oker und Herrn Dr. Kraume, Goslar für anregende Diskussionen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Siegert, Nordenham, der wesentlichen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit

hatte und dazu weit über 100 Proben zur Verfügung stellte.

LITERATUR

1. H. L. DE VRIES und G. W. BARDENSEN. *Physica* **19**, *Isotope* **12**, 987 (1953).
2. G. W. BARENDSEN. Ouderdomsbespaling met radioactive kool stof. Diss. Groningen, 1955.
3. R. I. WELER, E. C. ANDERSON und J. L. BARKER, JR. *Nature* **206**, 1211 (1965).
4. B. GRINBERG und Y. LE GALLIC. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes* **12**, 104 (1961).
5. O. PAAKKOLA und H.-J. STEINERT. *Atompraxis* **9**, 232 (1963).
6. H. I. ELVANDER. The Boliden lead process. Symposium on Pyrometallurgical Processes in Non-ferrous Metallurgy. Pittsburgh, 1965.
7. S. WALLDÉN. Bolidens Gruvaktiebolaget, Skelleftehamn, Private Mitteilung.