

Praxis der Naturwissenschaften Biologie in der Schule

Aulis Verlag Deubner · Köln und Leipzig



Uranglasierte Fliesen



R. J. Schwankner, A. Rohmann, R. Laubinger, A. Bettermann, S. Müller, M. Eigenstetter und F. Vilser

1 Uran-Glasuren

Folgend der ersten Beschreibung des Elements $Z = 92$ Uran durch *M. H. Klaproth* erschienen zwischen 1789 und dem Entdeckungsjahr der radiogenetischen Urantochter Radium (1898) mehr als 850 Publikationen über Uran und seine Anwendungen. Ein nicht unwesentlicher Teil davon befasst sich mit der Gewinnung und Produktion von farbintensiven Muffel-, Auf- und Unterglasur-, Scharffeuer- und Lüsterfarben für die Porzellan- und Keramikmanufaktur [1].

Klaproth hatte die in spätrömischer Zeit wohl schon bekannte Farbkraft ausgewählter Verbindungen des Aktinoidenelements Uran wiederentdeckt [2]. Im angesprochenen Anwendungsbereich kommen nicht-stöchiometrische Uranoxidstufen zum Einsatz, deren chromatische Palette eine Bandbreite von rot (Urantrioxid) über gelb, braun bis schwarz (Urاندioxid) aufweist [3]. Diese kann einerseits durch gezielte Brennbedingungen (z. B. Reduktionsbrand), andererseits durch Zusatz von Schwermetallen wie Blei (Tomaten-, Korallenrot), Zink (grün) oder Bor (besondere Gelbtöne) erweitert werden. Insbesondere im grenzüberschreitenden Verkehr stößt man auch heute noch auf uranglasierte Wand- und Bodenfliesen.

Unabhängig davon gibt es zahlreiche Anwendungen des im Tages- und UVA-Licht fluoreszierenden, linear gebauten Uranyl-Kations (UO_2^{2+}), enthalten in zahlreichen Gegenständen des täglichen Gebrauchs insbesondere Glasmatrices (Abb. 1) [4, 5].

2 Radiometrische Charakterisierung

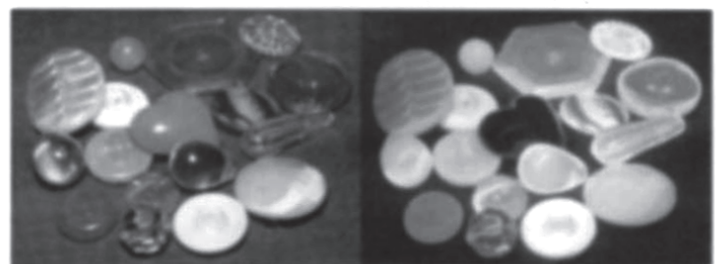
2.1 Uran-, Radiumzerfallsreihe

Die Inspektion zahlreicher uranglasierter Fliesen mit Hilfe von hochauflösender Nuklearspektrometrie ergibt folgendes Bild.

Durchgängig zeigt sich ein hoher Dekontaminationsfaktor bei den verwendeten Farbkörpern von dem radiologisch relevanten Tochternuklid ^{226}Ra Radium, welches herstellungsbedingt (z. B. bei schwefelsaurer Laugung des Uranerzes) überwiegend im Rückstand verbleibt und somit nicht im Produkt aufscheint. Bedingt durch die radiogenetischen Verhältnisse in der Uran-Radium-Zerfallsserie bildet sich ^{226}Ra Radium (und damit auch dessen Folgeprodukte) praktisch während Einsatz und Gebrauch nicht in messbarem Maße nach. Dementsprechend ist auch keine ^{222}Rn Radon-Exhalation urankolorierter Fliesen nachweisbar. Die Bestrahlungssituation durch derartige Objekte ist überwiegend durch Beta-Emission der kurzlebigen Urantöchter ^{234}Th Thorium und $^{234\text{m}}\text{Pa}$ Protactinium geprägt, da sich die intensiv gammaemittierenden Radon-Folgeprodukte noch nicht nachgebildet haben. Je nach Einbringung der kolorierenden Uranmasse als Auf- oder Unterglasurbemalung ist eine geringe Alpha-Emissionsrate an der Fliesen-Oberfläche detektierbar [3–5].

Bzgl. der Isotopenzusammensetzung ist anzumerken, dass nach dem 2. Weltkrieg oft auch abgereichertes Uran zum Einsatz kommt, d. h., dass die Farbkörper bzgl. $^{235,234}\text{U}$ Uran gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis bis zu 50 % reduziert auftreten [5].

Abb. 1: Mit Uranoxidstufen rot-orange bis braun glasierte Keramikknöpfe (vgl. herzförmiges Objekt) zeigen im Gegensatz zu Uranglas-Knöpfen keine Fluoreszenz im UVA-Licht. (Urangehalt der Glasmatrices 1000–7000 ppm; ^{235}U Uran-Isotopenanteil: 0,3 ... 0,7 %).



2.2 Flächenhafte Aktivitätsverteilung

Selbstverständlich ist es möglich, und dies war auch der Weg der Entdeckung der Radioaktivität, die flächenhafte Aktivitätsverteilung mit Hilfe von aufgedruckter photographischer Emulsion, also dem Verfahren der klassischen Autoradiographie, zu ermitteln. Mit Hilfe fortgeschrittener gasgespülter Flächendetektoren, welche Auflösungen im Bereich von 0,4 mm problemlos erreichen, gibt es den experimentellen Zugang, derartige Studien mit elektronischer Autoradiographie auszuführen. Dieses ursprünglich für den Bereich der Untersuchung von Dünnschichtchromatogrammen und Elektrophoresegelele entwickelte Nachweisverfahren, lässt sich hinsichtlich Probenspektrum, wie wir an zahlreichen Beispielen belegen konnten, um anorganische Festkörper erweitern [6, 7].

Burgsandstein, welcher Urangehalte zwischen 240 und 900 ppm (alle radiogenetischen Folgeprodukte weitgehend im Gleichgewicht) aufweisen kann, zeigt so in der digitalen Autoradiographie deutlich die Bezirke hoher bzw. durch Einschlüsse reduzierter Emission von Korpuskularstrahlung (Abb. 2).

Bevor diese Technik auf urankolorierte Fliesen angewendet wurde, fanden auch Untersuchungen derartiger Objekte mit Hilfe eines mit Blende versehenen Proportionalzählrohrs statt, wobei bei diesen Linienscans die Probe definiert unter dem Detektor bewegt wurde (Abb. 3a) [6].

Die elektronische Autoradiographie ermöglicht es sodann, jederzeit das entstehende Bild der Flächenaktivitätsverteilung in Realzeit zu verfolgen und zum geeigneten Zeitpunkt (ausreichender Kontrast) abzubrechen (Abb. 3b). Nachdem die Information bei typischen Fliesendimensionen in Form von rd. 250.000 Mikrozählrohr-Signalen digital vorliegt, kann dieselbe beliebig weiterverarbeitet werden. Die Ausgabe erfolgt entweder in Form einer Farbkodierung oder als Flächenaktivität markierter Regionen (regions of interest). So zeigt sich z.B. der deutlich geringere Farbauftrag der Untersuchungsfliese (Abb. 3a) im linken unteren Bereich 1 z.B. gegenüber dem Bereich 2 (Abb. 3b).

3 Nicht-radioaktive Ersatzstoffe

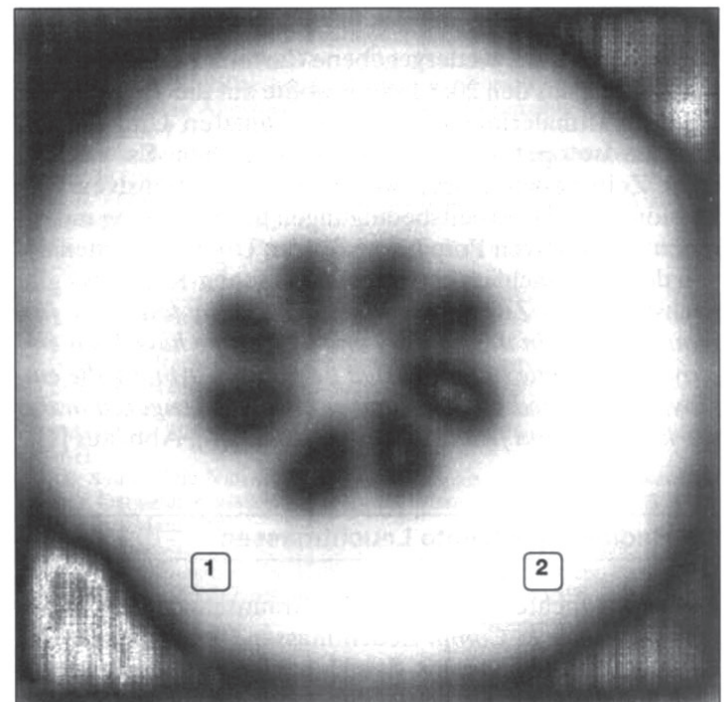
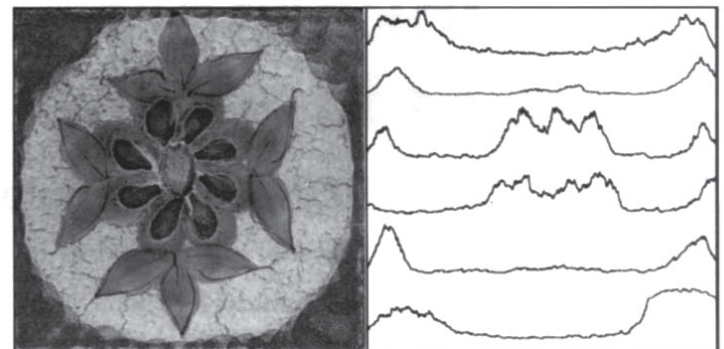
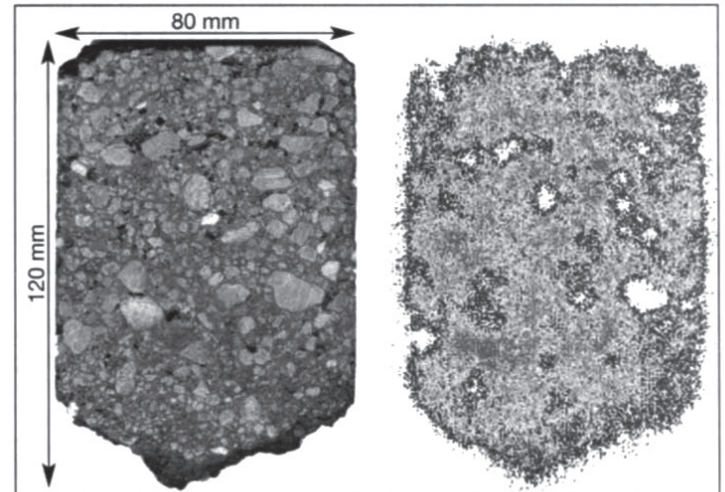
Die mit Tauch- bzw. Spritzverfahren aufgetragenen Glasurschichten weisen eine Dicke von 0,2...2 mm auf. Nach den Grundsätzen der internationalen Strahlenschutzkommission (ICRP) ist ein Rechtfertigungsgebot für die Anwendung radioaktiver Materialien gegeben. Im Falle von Fliesen und Kacheln ist von einer unnötigen Exposition zu sprechen, da bei den herstellungsbedingt üblichen Brennverfahren (rd. 600 °C) die gewünschte Färbung auch ohne Uranfarben erzielt werden können [8]. Allerdings sind für bestimmte Anwendungen (hochbrennende Farbkörper) noch keine inaktiven Ersatzstoffe bekannt geworden. Die gültige Strahlenschutzverordnung [9] verweist zudem weiterhin auf die Gültigkeit der Bestimmung, dass uranhaltige, glasierte, keramische Gegenstände oder Porzellanwaren weiter verwendet werden können, wenn der Farbauftrag bei Aufglasurbemalung nicht mehr als 0,1 Milligramm, oder bei Glasuren und Unterglasurbemalung die mittlere Flächenbelegung nicht mehr als 2 mg natürliches Uran (oder an $^{235,234}\text{U}$ Uran verarmtes Uran) je Quadratzentimeter beträgt.

Bei unseren Untersuchungen von rd. 100 einschlägigen Objekten ist das in Abb. 4 wiedergegebene besonders auffällig. Es belegt in eindrucksvoller Weise, dass hier **nebeneinander**

Abb. 2 (oben): Digitale Autoradiographie einer Schnittprobe von oberfränkischem Burgsandstein (Dichte = 4,4 g/cm³) mit einem Urangehalt von 240 ppm (A[²³⁸U]Uran = 3 Bq/g; A[²²⁶Ra]Radium = 2,8 Bq/g; A[²¹⁴Pb]Blei = 2,7 Bq/g).

Abb. 3a (Mitte): Süditalienische, mit urantrioxidhaltiger Glasur kolorierte Fliese. Die Aktivitätsverteilung wurde mit Hilfe eines 2π-Dünnschichtscanners (Typ II, Berthold) in sechs Linien-Scans aufgezeichnet.

Abb. 3b (unten): Digitale Autoradiographie der Fliese von Abb. 3a. Expositionszeit: 24 h mit Instant Imager (2024, Canberra Packard). Die markierten Kompartimente wurden zur quantitativen Auswertung herangezogen; die Angaben zur Farbkodierung beziehen sich auf registrierte Ereignisse pro Zählkanal (Ø = 0,4 mm) in t_M = 24 h.



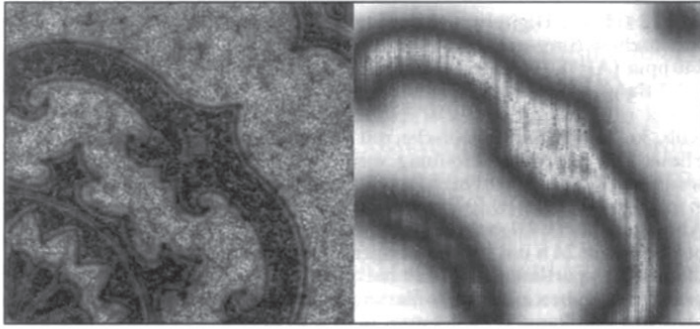


Abb. 4: Die Inspektion mit digitaler Autoradiographie belegt bei dieser uranglierten Fliese, dass hier zur Kolorierung offenkundig zwei unterschiedliche Pigmente eingesetzt wurden, von welchen sich nur eines als uranhaltig erweist: gegenüber der Aufnahme der Fliese fehlen im Autoradiogramm die mit nicht-radioaktivem Farbpigment wiedergegebenen Ornamente und Lamellen (s. auch Folie unten).

aktive und nicht-aktive kolorierende Farbmassen verwendet wurden. Der Farbunterschied ist bei visueller Inspektion gering, die elektronische Autoradiographie ist jedoch der augenfällige Beleg dafür, dass nicht-radioaktive Ersatzstoffe verfügbar sind.

Wir hoffen gezeigt zu haben, dass die Radioaktivität von Alltagsgegenständen bezüglich ihres Einsatzes Beachtung und Einschätzung verdient.

Literatur

- [1] G. Lieckfeld, D. Lienert, R.J. Schwankner, Die Frühgeschichte des Urans, *Die Geowissenschaften* **7**, 215–224 (1989)
- [2] F. Kirchheimer, *Das Uran und seine Geschichte*, Stuttgart 1963
- [3] G. Lieckfeld, D. Lienert, P. Schöffl, R.J. Schwankner, M. Steiner, Zur Farbkraft von Uranverbindungen, Teil I, *Urankeramik/Uranoxidstufen* (UO_x; x = 2...3), *MNU* **44**, 25–32 (1990)
- [4] K. Debertin (Hrsg.), *Radioaktivität – Entdeckung, Messung, Anwendung*, PTB-Texte Bd. 6, R. J. Schwankner, Elemente aus der Frühgeschichte der Radioaktivität, Braunschweig 1996, S. 1–41
- [5] R. J. Schwankner, R. Laubinger, F. Vilser, Uran im Glas, *Schriftenreihe des Bergbau- und Industriemuseums Ostbayern, Schloß Theuern*, Bd. 40, 11–29 (2000)
- [6] A. Bettermann, Zur Quantifizierung elektronischer Autoradiographie: Zweidimensionale Verteilung natürlicher Radionuklide, Diplomarbeit FH München, Fachgebiet Radiochemie, München 2000
- [7] R.J. Schwankner, A. Bettermann, J. Dorner, C. Feigl, R. Laubinger, F. Vilser, Zwei Anwendungen von Thorium, *MNU* **53**, 295–302 (2000)
- [8] H. Schmier, Uran in keramischen Gegenständen, in: A. Kaul (Hrsg.), *20 Jahre Strahlenhygiene im Bundesgesundheitsamt STH-Berichte*, S. 135–155 (12/1981)
- [9] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV), *BGBI I* (38), 1713–1847 (2001)

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Robert Schwankner, Fachhochschule München,
Radiometrisches Seminar, Karlstr. 6, 80333 München
