

# Düngemittel

## Zur natürlichen Radioaktivität von Mineraldüngern

V. Wishevsky, R. J. Schwankner und I. Gundelach

### 1 Einleitung

Mineraldünger enthalten aufgrund der Omnipräsenz der Radioelemente Kalium, Uran und Thorium folgende Radioisotope:  $^{40}\text{K}$  Kalium,  $^{238}\text{U}$  Uran,  $^{232}\text{Th}$  Thorium sowie weitere Glieder der  $4n+2$ - bzw.  $4n$ -Zerfallsreihen. Da das Element Kalium ein essentieller Bestandteil von vielen Düngemitteln ist und nicht ersetzt werden kann, ist die Radioaktivität des  $^{40}\text{K}$  Kalium als eine Art „notwendiges Übel“ in Kauf zu nehmen. Ebenso wird die naturgegebene Aktivität einiger Phosphatdünger-Sorten (basierend auf den Elementen  $^{238}\text{U}$  Uran,  $^{232}\text{Th}$  Thorium und ihren Zerfallsprodukten) dem Boden zugeführt, da eine selektive chemische Abtrennung der Radioelemente unwirtschaftlich wäre. Phosphatminerale werden hauptsächlich als Phosphorquelle für die Düngemittelchemie genutzt. Die Weltjahresförderung betrug 1977 bereits  $1,3 \cdot 10^{11}$  kg; die Hauptproduzenten sind USA, UdSSR und Marokko [2]. Die wichtigsten Produzenten der Phosphaterze sind in Tab. 1 aufgelistet, wobei auch die durchschnittliche Aktivitätskonzentration dieser Erze (aus natürlichen Radionukliden herrührend) in dieser Tabelle aufgeschlüsselt ist [1]. *Sedimentäre Phosphate*, die z. B. in Florida und Marokko vorkommen, tendieren zu relativ hohen Aktivitätskonzentrationen an natürlichem Uran (typischerweise ca. 1500 Bq/kg) im Gleichgewicht mit den Tochterprodukten, wohingegen Erze *magmatischen* Ursprungs (z. B. Apatit von der Kola-Halbinsel in der UdSSR) niedrige Urangelhalte in der Größenordnung von ca. 70 Bq/kg aufweisen.

Tab. 1: Weltweite Förderung von Phosphatmineralien (1977); (die Aktivitätsangabe für den Gehalt an natürlichen Radionukliden erfolgte in Bq/kg, nach [2], verändert)

Land	Produktion von vermarkteten Mineralien		Aktivitätsverteilung (in Bq/kg)			
	$10^9$ kg	% der Weltproduktion	$^{238}\text{U}$ Uran	$^{226}\text{Ra}$ Radium	$^{232}\text{Th}$ Thorium	$^{40}\text{K}$ Kalium
Welt	125,7	100				
China	4,1	3,3	150	150	25	
Israel	1,2	1,0	1500—1700			
Jordanien	1,8	1,4	1300—1850			
Marokko	17,6	14,0	1500—1700	1500—1700	20—30	0—200
Nauru	1,1	0,9	810	850	7	
Senegal	1,8	1,4	1300	1400	67	
Togo	2,9	2,3	1300	1200	110	$\leq 100$
Tunesien	3,6	2,9	590	520	92	
UdSSR	24,2	19,3	0—90	30—390	25—92	0—230
USA	47,3	37,6	150—4800	150—4800	10—78	0—48
Vietnam	1,5	1,2	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Weihnachtsinseln	1,3	1,0	330	300	7	

Die Weltjahresproduktion an mineralischen Phosphatdüngern, entsprechend etwa 70 % des geförderten Erzes, betrug 1977  $3 \cdot 10^{10}$  kg (bezogen auf Phosphorpentaoxid). Die von den natürlichen Radionukliden herrührenden Aktivitätskonzentrationen dieser Dünger sind in Tab. 2 zusammengefaßt [1].

Der durchschnittliche Verbrauch schwankt für landwirtschaftlich genutzte Flächen zwischen 0,9 kg Phosphorpentaoxid/ha auf dem afrikanischen Kontinent und 37,6 kg/ha in Europa [3]. In den USA wurden Werte zwischen 30 kg Phosphorpentaoxid/ha beim Getreide sowie bis zu 150 kg Phosphorpentaoxid/ha beim Kartoffel- und Tabakanbau verzeichnet [1].

Somit tragen mineralische Phosphatdünger meßbar, jedoch innerhalb der Schwankungsbreite der natürlichen Strahlenexposition, zur zivilisatorischen Exposition bei. Pfister und Pauli [4] schätzen die Bodenaktivitätszufuhr durch Phosphatdüngung für das Kulturjahr 1977/78 zu:

17 Bq/m<sup>2</sup>  $^{238}\text{U}$  Uran  
 11 Bq/m<sup>2</sup>  $^{226}\text{Ra}$  Radium  
 7 Bq/m<sup>2</sup>  $^{232}\text{Th}$  Thorium  
 150 Bq/m<sup>2</sup>  $^{40}\text{K}$  Kalium.

Geht man von einer Akkumulation von  $^{226}\text{Ra}$  Radium im Boden während der letzten 80 Jahre aus, so resultiert somit eine zivilisatorisch bedingte Exposition durch Mineraldüngung von ca.  $8 \cdot 10^{-10}$  Gy/h<sup>1</sup> bei einem mittleren natürlichen Untergrund von  $5 \cdot 10^{-8}$  Gy/h.

Auf die Bundesrepublik Deutschland entfallen gemäß Angaben der Strahlenschutzkommission [5] pro Jahr durch Düngung im Mittel

$2 \cdot 10^{12}$  Bq  $^{238}\text{U}$  Uran,  
 $1,3 \cdot 10^{12}$  Bq  $^{226}\text{Ra}$  Radium und  
 $2 \cdot 10^{13}$  Bq  $^{40}\text{K}$  Kalium.

Dies entspricht einem flächenbezogenen Aktivitätseintrag von

14 Bq/m<sup>2</sup>  $^{238}\text{U}$  Uran,  
 10 Bq/m<sup>2</sup>  $^{226}\text{Ra}$  Radium und  
 150 Bq/m<sup>2</sup>  $^{40}\text{K}$  Kalium.

### 2 Experimentelles

Versuch 1: Radioaktivität der käuflichen Düngemittel (Fa. BayWa AG, München)

Eine möglichst gleichmäßige Düngerschicht von ca. 15 mm wurde auf eine flache Meßschale ( $\varnothing = 7$  cm) gebracht und die Aktivität gemessen, wobei der Abstand zwischen dem

<sup>1</sup>) 1 Gy = 1 J/kg (Einheit der Energiedosis).

gut zentrierten Meßkopf und der Probenfläche 1 mm betrug. Sowohl für diesen wie für die nächsten Versuche wurden die Praktikumsgeräte der Fa. Leybold-Heraeus (Zählgerät P, Nr. 57545 und Endfensterzählrohr Nr. 55901) verwendet. Die einzelnen Messungen sollten, der geringen Meßraten wegen, in der Größenordnung von 30 Minuten liegen. Die Nullrate wurde bei gleicher Anordnung gemessen und von den Meßwerten abgezogen. Es empfiehlt sich, die gesamte Meßreihe möglichst ohne Unterbrechung durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Wie zu erwarten, zeigte das Kornkali (mit 40 %  $K_2O$ )<sup>2)</sup> die höchste Aktivität, während die anderen Dünger, etwa dem fallenden Kaliumanteil entsprechend, geringere Aktivitäten aufwiesen. Lediglich das Triplesuperphosphat mit ~0 % Kaliumoxid nahm scheinbar unerwartet den dritten Platz der Aktivitätsskala ein. Dies beruht auf der bereits konstatierten Tatsache, daß bei der Düngerherstellung aus Phosphatmineralien die Uran- und Thoriumbeimengungen (samt ihren Nachfolgeprodukten) nicht oder nicht ausreichend abgetrennt wurden (vgl. Tab. 1 und 2). Nach Angaben der Fa. BayWa AG werden die Grundsubstanzen für das Triplesuperphosphat aus dem südlichen Mittelmeerraum oder aus den USA bezogen, während die Phosphatkomponenten an-

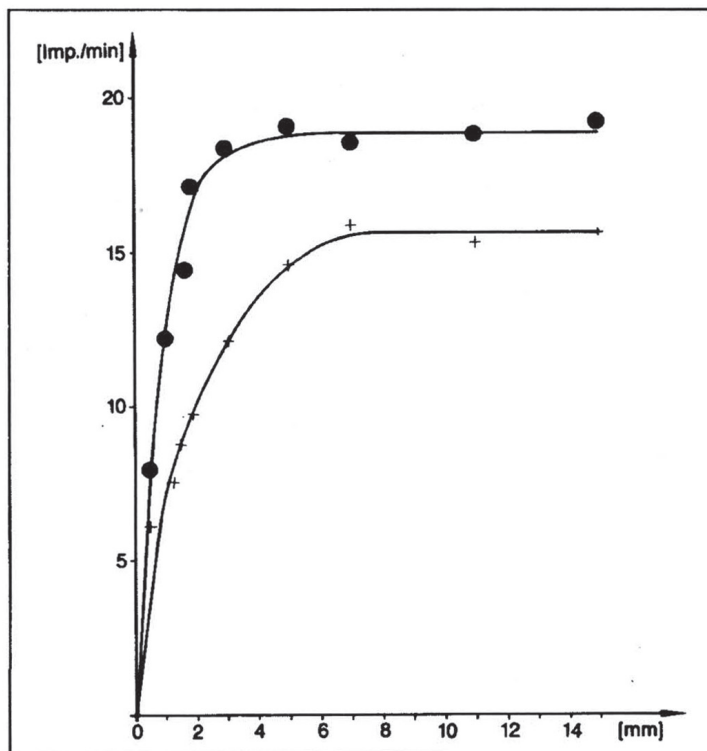


Abb. 1: Selbstabsorptionseffekt von Kornkali (●●●●●) und Triplesuperphosphat (+++++)

Tab. 2: Aktivitätskonzentration von natürlich vorkommenden Radionukliden in Phosphatdüngemitteln (Bq/kg), nach [1], verändert.

Düngertyp	Land	[ <sup>238</sup> U] Uran	[ <sup>230</sup> Th] Thorium	[ <sup>226</sup> Ra] Radium	[ <sup>210</sup> Pb] Blei	[ <sup>210</sup> Po] Polonium	[ <sup>232</sup> Th] Thorium	[ <sup>40</sup> K] Kalium
<b>Angereicherte Mineralien</b>								
Apatit	UdSSR			30	25	30	60	100
Phosphorit	UdSSR			390	380	480	25	230
Flotationskonzentrat	UdSSR			420	390	290	20	73
<b>Einkomponenten-P-Dünger</b>								
Superphosphat	Bundesrep.	529		520			15	140
Superphosphat	UdSSR			110	300	150	44	120
Superphosphat	USA	740	670	790			20	
Superphosphat	Belgien	1100		910			<25	<180
Triplesuperphosphat	Bundesrep.	800		230			44	52
Triplesuperphosphat	USA	2100	1800	780			48	
<b>PK-Dünger</b>	Bundesrep.	410		370			15	5900
<b>NP-Dünger</b>								
NP-Dünger	Bundesrep.	920		310			30	41
Ammoniumphosphat	UdSSR			100			48	
Nitrophosphat	UdSSR			850	870	920	10	
Nitroammoniumphosphat	UdSSR				15	15	30	
Monoammoniumphosphat	USA	2000	1800	20			63	
Diammoniumphosphat	USA	2300	2400	210			15	
<b>NPK-Dünger</b>								
NPK	Bundesrep.	440		270			15	5200
NPK	UdSSR			9	15	20	54	1200
NPK	Belgien	470		210			<15	5900
Thomasschlacke	Belgien	23		19				

derer untersuchter Dünger in erster Linie aus der Stahlindustrie (Bundesrepublik Deutschland, Beneluxländer) stammen und, wie auch dieser Versuch bestätigt, aufgrund ihrer Vorgeschichte praktisch aktivitätsfrei sind.

Gammaskopisch ließ sich dieser Befund für das Triplesuperphosphat erhärten. Der radioaktive Anteil der 4n-Zerfallsreihe (Startnuklid: [<sup>232</sup>Th]Thorium) spielte dabei nur eine untergeordnete Rolle. Der Hauptanteil der Aktivität entfiel auf die Glieder der 4n+2-Zerfallsreihe (bis hin

Tab. 3: Im Handel befindliche Dünger (Fa. BayWa AG, München), welche für die Experimente herangezogen wurden, sowie die gemessenen Aktivitäten ( $t_M = 30$  min) bei einer Schichtdicke des Granulats von  $d = 15$  mm.

Handelsname	% $K_2O$	% $P_2O_5$	% N	% MgO	imp/min ( $d=15$ mm)
Triplesuperphosphat Art.-Nr. 162320	0	45	0	0	14,7
NPK-Dünger Art.-Nr. 015119	15	15	15	0	10,8
Nitrophoska Spezial Art.-Nr. 015070	17	12	12	2	13,3
Phosphatkali Art.-Nr. 017760	20	15	0	0	16,5
Kornkali Art.-Nr. 156756	40	0	0	5	18,9

<sup>2)</sup> In der Düngemittelindustrie werden Kalium- und Phosphoranteile in der Oxidform als Kaliumoxid ( $K_2O$ ) und Phosphorpentaoxid ( $P_2O_5$ ) angegeben.

zum [ $^{210}\text{Pb}$ ]Blei). So betrug die Aktivitätskonzentration von [ $^{234}\text{Th}$ ]Thorium 2340 Bq/kg. (Zum Vergleich die Kornkali-Probe: 11 800 Bq/kg, zu  $\sim 100\%$  aus [ $^{40}\text{K}$ ]Kalium stammend).

### Versuch 2: Selbstabsorptionseffekt bei Düngemitteln

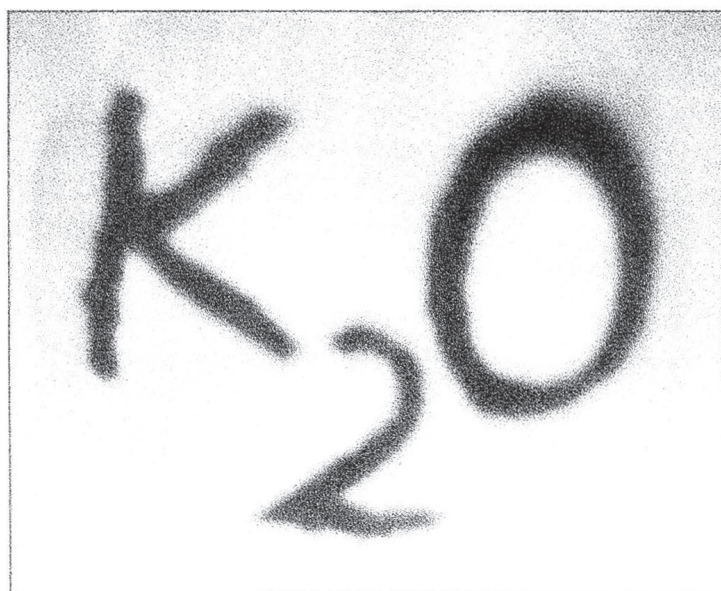
Die für diesen Versuch ausgewählten trockenen Dünger (Kornkali und Triplesuperphosphat) wurden in einem Mörser fein zerrieben, in ein durchsichtiges rundes Gefäß mit möglichst ebenem Boden (Becherglas, Petrischale) gebracht und gleichmäßig verteilt. Die gewünschte Schichtdicke konnte man mit Hilfe des an einigen Stellen der Gefäßwand angebrachten Millimeterpapiers einstellen. (Eine genauere Portionierung bei geringen Schichtdicken kann durch Wägungen des Düngers erreicht werden.) Der Abstand des gut zentrierten Zählrohres zu den Proben sollte jeweils 1 mm betragen (Hebebühne); die einzelnen Messungen müssen, der geringen Meßrate wegen, mindestens 30 Minuten dauern. Die Nullrate wurde dabei bei gleicher Geometrie bestimmt und von den Meßwerten abgezogen; während einer Meßreihe wurden keine längeren Pausen eingelegt. Der Verlauf ist in Abb. 1 wiedergegeben. Da es sich um verschiedene

Substanzen und um Strahlungen unterschiedlicher Energien handelte, verlaufen die Selbstabsorptionskurven nicht identisch. Bei Schichtdicken von 5–7 mm wurde bereits der Sättigungswert erreicht. Hochprozentige Kaliumdünger können auch für einige andere Radioaktivitätsversuche (wie in [6] beschrieben) herangezogen werden.

### Versuch 3: Autoradiographie — „Dünger schreiben ihre Namen“

Jeweils etwa 500 g des Düngergranulats (hier: Triplesuperphosphat und Kornkali) wurden in ein dünnes PVC-Säckchen eingeschweißt. Aus einem ca. 2 mm dicken Bleiblech schnitt man die gewünschte Bezeichnung vorsichtig heraus. Schließlich wurden zwei Röntgenfilme passender Größe in schwarzes Papier eingewickelt. In eine entsprechend große Schachtel legte man zuunterst einen Röntgenfilm, darüber die ausgestanzte Bleiplatte, das Düngersäckchen, das Bleisymbol und obenauf den zweiten Röntgenfilm. Die Schachtel wurde verschlossen und während der gesamten Expositionszeit von 4–6 Monaten erschütterungsfrei aufbewahrt. Die dann entwickelten Filme zeigten jeweils die Positiv- bzw. Negativform des ausgeschnittenen Musters. Die so erhaltenen Abbildungen (TSP für Triplesuperphosphat und  $\text{K}_2\text{O}$  für Kornkali) sind in den Abb. 2a und 2b wiedergegeben. Je gleichmäßiger die Düngerschicht, desto besser ist die Abbildungsqualität; daher ist es ratsam, den Dünger vor dem Versuch (wie hier im Falle des TSP geschehen) fein zu zerreiben. Wir hoffen erneut gezeigt zu haben [6], daß Experimente mit omnipräsenten natürlichen Radionukliden unter minimalem experimentellem Aufwand zu einem besseren Verständnis der Thematik beitragen können.

Abb. 2a): Autoradiogramm ( $t_{\text{exp}} = 182$  d) von Triplesuperphosphat (s. Text); 2b) Autoradiogramm ( $t_{\text{exp}} = 158$  d) von Kornkali (s. Text). (Direct Exposure Film (Röntgen) DEF 2, Kodak)



**Danksagung.** Für die Aufnahme von Gammaspectren danken wir Herrn ORR Dr. Zeising, LfU München, Herrn M. Stoermer, Fa. BayWa AG München, schulden wir Dank für seine freundlichen Auskünfte über die Herkunft und Zusammensetzung der untersuchten Düngemittel.

### Literatur

- [1] *United Nations*, Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. New York 1982
- [2] *United Nations*, Statistical Yearbook 1978. New York 1979
- [3] Food and Agriculture Organization of the *United Nations*. Fertilizer Handbook. New York 1981
- [4] H. Pfister und H. Pauly, External radiation exposure due to natural radionuclides in phosphate fertilizers in the FRG. In: Seminar on the radiological burden of man from natural radioactivity in the countries of the European Community. CEC report V/2408/80 (1980)
- [5] SSK Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Bd. 7. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart—New York 1987
- [6] V. Wishnevsky, R. J. Schwankner, H.-J. Müller, B. Rieger und M. Eiwirth, Zur Radiochemie von [ $^{40}\text{K}$ ]Kalium. Praxis (Chemie) 34, 32–38 (1985)

### Anschriften der Verfasser:

Dr. Victor Wishnevsky, Dipl.-Chem. und Isolde Gundelach, Dipl.-Chem., Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Abteilung Radiochemie, Meiserstraße 1, 8000 München 2; Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Chem., Regierungsrat, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, 8000 München 81