

Uran in Düngemitteln

Sylvia Kratz

Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde (FAL)

„Uran in Düngemitteln“

1. Einleitung
2. Der Weg des Urans ins Rohphosphat
3. Herstellungsprozess von P-Düngern
4. Urangelhalte und –frachten verschiedener Düngemittel
5. Möglichkeiten der Uranextraktion aus Phosphorsäure
6. Landbauliche Strategien zur Minderung des Uraneintrages in die Umwelt durch Düngung

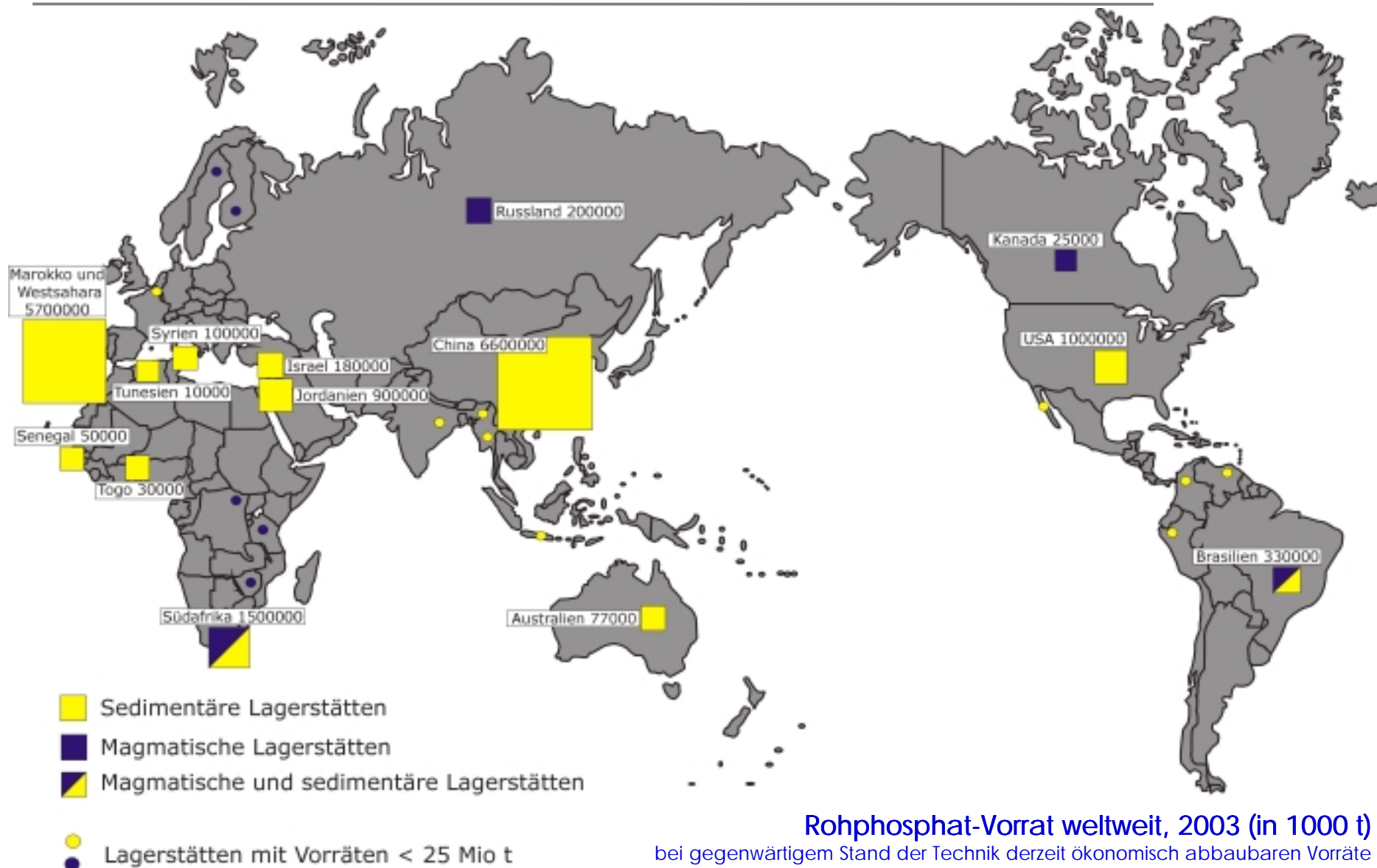
Einleitung

Mineralische Phosphordüngemittel werden zu 87% aus sedimentären Rohphosphaten hergestellt (Van Kauwenbergh, 1997).

Marin-sedimentäre Phosphorite weisen generell höhere Schwermetallgehalte auf als Apatite magmatischen Ursprungs. Insbesondere sind sie auch reicher an Uran (El-Arabi & Khalifa, 2002; Makweba & Holm, 1993).

Diese Problematik ist bereits seit den 1960er Jahren bekannt (Romero-Guzman, 1995). Im Schatten der EU-weiten Diskussionen um Cd-Gehalte in Düngemitteln wurde dem Uran in Deutschland jedoch bis heute kaum Beachtung geschenkt.

„Uran in Düngemitteln“



Rohphosphat-Vorrat weltweit, 2003 (in 1000 t)

bei gegenwärtigem Stand der Technik derzeit ökonomisch abbaubaren Vorräte

Datenquelle: US Geological Survey, 2003

Der Weg des Urans ins Rohphosphat

- Entstehung mariner Phosphorite durch Sedimentation P-reicher Substrate im marinen Milieu
- Hauptbestandteile: verschiedene Formen des Apatits, wie Fluor-, Hydroxy- oder Carbonatapatit (Gupta & Singh, 2003)
- Anreicherung von Uran aus dem Meereswasser im Rohphosphat durch geochemische Prozesse während Deposition und Diagenese der Sedimente (Ali & Mohammed, 1999; Karhunen & Vermeulen, 2000)

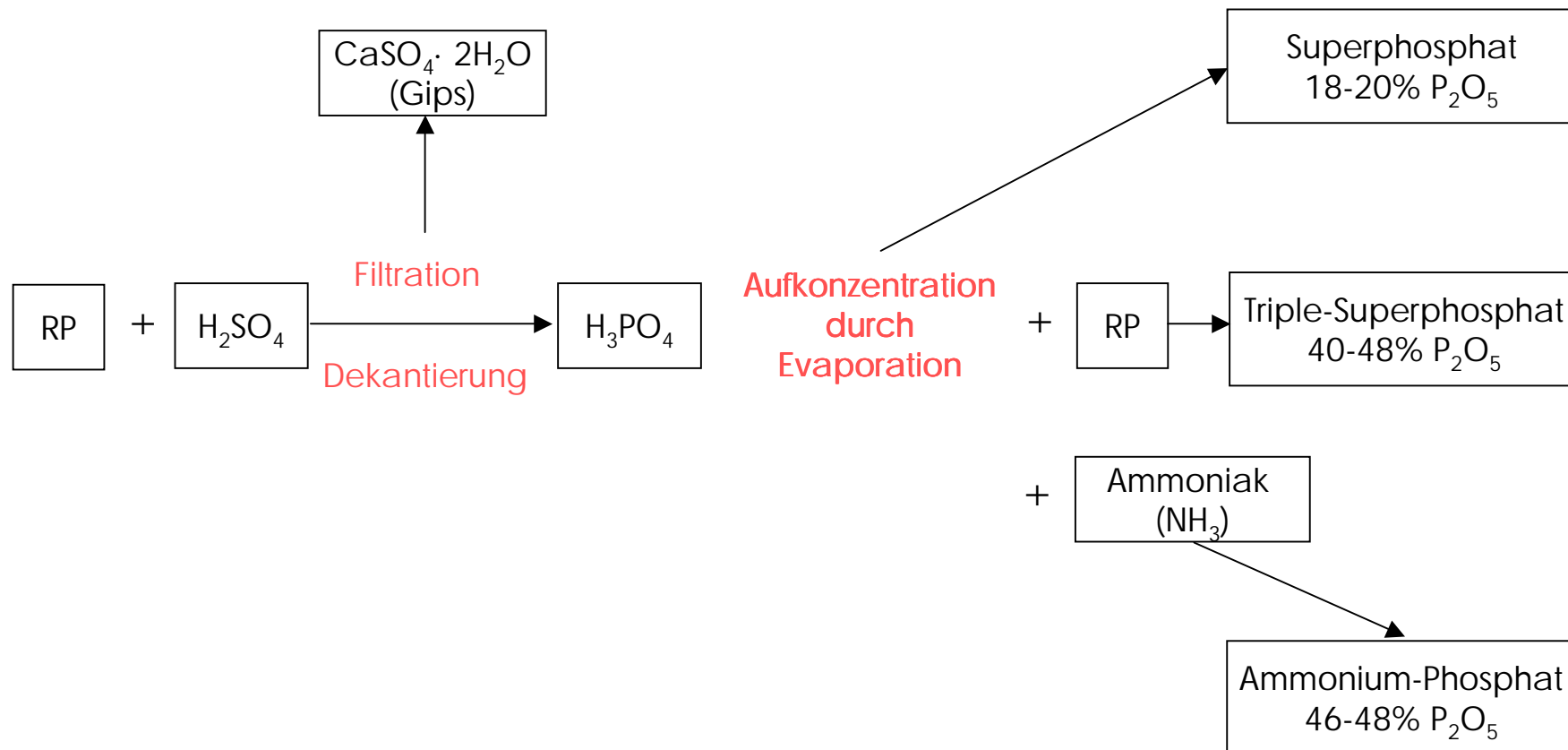
Bindungsformen (nach El-Arabi & Khalifa, 2002):

- als U^{4+} , substituiert aufgrund eines sehr ähnlichen Ionenradius im Kristallgitter des Apatit für Ca^{2+}
- als U^{6+} bzw. Uranylion $(UO_2)^{2+}$, und zwar entweder fixiert an das Phosphation, in der Form eines sekundären Phosphatminerals wie bspw. Phosphuranylite $Ca(UO_2)(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$,
oder adsorbiert an das Phosphatmineral

„Uran in Düngemitteln“

Herstellung von P-Düngern aus Rohphosphat (RP)

„wet process phosphoric acid“

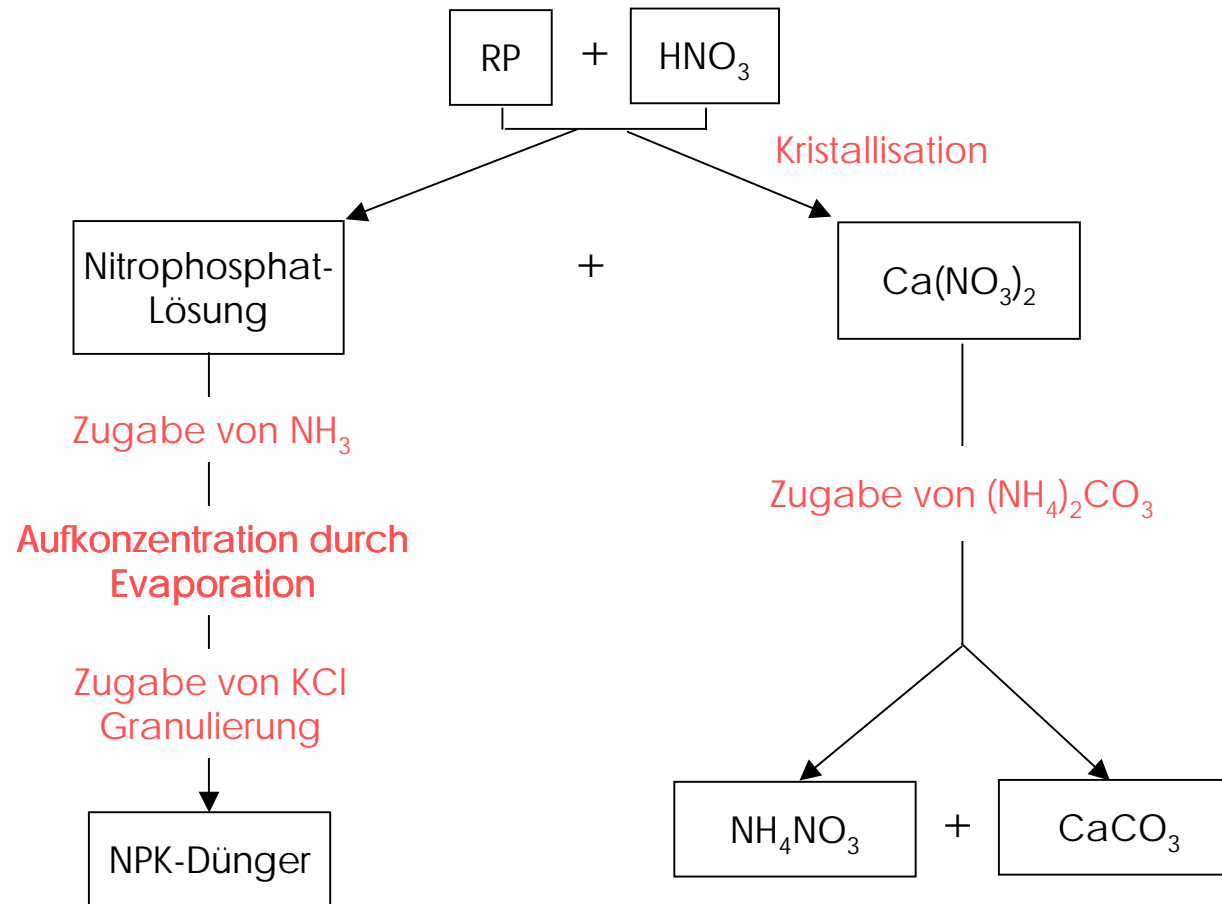


verändert nach Romero-Guzman (1995) und Pantelica et al. (1997)

„Uran in Düngemitteln“

Herstellung von P-Düngern aus Rohphosphat (RP)

„nitrophosphate process“



verändert nach Pantelica et al. (1997) und Gupta & Singh (2003)

„Uran in Düngemitteln“

Urangehalte in mineralischen Düngemitteln [mg kg⁻¹]

	<i>Median</i>	<i>MW</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Anzahl Werte</i>
<i>Mineralische Düngemittel mit P</i>					
Triple-Superphosphat	191	176	52,3	232	8
Superphosphat	85		56,3	172	6
Glühphosphat	85,4				1
Thomasphosphat	0,47				1
weicherdiges / gemahlene Rohphosphat	44,1	56,6	8,7	144	11
NP-Dünger	96	100	0,6	198	6 (+1 < NG)
PK-Dünger	89,3	86,7	29,3	160	7
NPK-Dünger	13,5	26,9	0,27	113	18 (+1 < NG)
org.-min. NPK-Dünger		14,4			1
Rohphosphat magmatisch (Ausgangsstoff)	12,6		1	350	20
Rohphosphat sedimentär (Ausgangsstoff)	75		8,41	390	91 (+2 < NG)
<i>Mineralische Düngemittel ohne P</i>					
N-Dünger	0,21	0,34	0,02	1,39	8 (+5 < NG)
K-Dünger	0,62	0,58	0,03	1,10	4 (+2 < NG)
NK-Dünger ((Kalisalpeter)	< NG				1
Mg-Dünger	1,14	1,14	0,04	2,24	2
S-Dünger			0,51	1,15	2
Kalkdünger	0,6		0,3	1	3

Quelle: eigene Analysen und Auszug aus FAL-Datenbank

„Uran in Düngemitteln“

Urangehalte in mineralischen Düngemitteln [mg kg⁻¹]

	Median	MW	min	max	Anzahl Werte
Mineralische Düngemittel mit P					
Triple-Superphosphat	TSP: 191 (52,3 - 232)		52,3	232	8
Superphosphat			56,3	172	6
Glühphosphat	85,4				1
Thomasphosphat	0,17				1
weicherdiges / gemahlene Rohphosphat	NP: 96 (0,6 - 198)			144	11
NP-Dünger				198	6
					(+1 < NG)
PK-Dünger	89,3	86,7	20,2	160	7
NPK-Dünger	13,5	NPK: 13,5 (0,3 - 113)			18
					(+1 < NG)
org.-min. NPK-Dünger		14,4			1
Rohphosphat					
Rohphosphat					
<div style="border: 2px solid blue; border-radius: 15px; padding: 10px; background-color: #e0f7fa;"> <p>In P-haltigen Mineraldüngern ist der Urangehalt um den Faktor 10 - 100 höher als in P-freien Mineraldüngern.</p> </div>					
Mineralische Düngemittel ohne P					
N-Dünger	0,21	0,34	0,02	1,39	4
					(+5 < NG)
K-Dünger	N: 0,21 (0,02 - 1,39)		0,03	1,10	4
					(+2 < NG)
NK-Dünger ((Kalisalpeter)					1
Mg-Dünger	1,14	1,14	0,04	2,24	2
S-Dünger			0,51	1,15	2
Kalkdünger	0,6		0,3	1	3

Quelle: eigene Analysen und Auszug aus FAL-Datenbank

„Uran in Düngemitteln“

Urangehalte in organischen Düngemitteln [mg kg⁻¹ TM]

	<i>Median</i>	<i>MW</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Anzahl Werte</i>
<i>Wirtschaftsdünger aus verschiedenen Systemen der Broilermast (eigene Analysen)</i>					
Broilerkot (konventionelle Auslaufhaltung)	0,27	0,75	0,18	4,45	9
Broilerkot (ökologische Auslaufhaltung)	1,86	2,36	0,12	6,35	11
Broilermist (konventionelle Stallhaltung)	0,57	0,97	0,33	5	10
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	0,4	0,4	0,32	0,44	10
Broilermist (ökologische Auslaufhaltung)	1,16	2,39	0,15	5,78	13
<i>Wirtschaftsdünger aus ökologischer Tierhaltung (eigene Analysen)</i>					
Legehennenmist und -kot	1,98	3,17	0,05	11,6	16
Rindergülle	0,15	0,26	0,13	0,56	5
Rindermist	0,13	0,17	<NG	1,44	91
Schweinemist	0,22	1,02	<NG	4,06	23
Schafsmist	0,13	0,2	<NG	0,54	11
<i>Organische Düngemittel (Auszug aus FAL-Datenbank)</i>					
Rindergülle (Milchvieh)	0,95		0,1	3,5	20
Klärschlamm (Nassschlamm)	4				231
Klärschlamm (kalkstabilisiert)	32				54

„Uran in Düngemitteln“

Urangehalte in organischen Düngemitteln [mg kg⁻¹ TM]

	<i>Median</i>	<i>MW</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Anzahl Werte</i>
Wirtschaftsdünger aus verschiedenen Systemen der Br					
Broilerkot (konventionelle Auslaufhaltung)	0,27	0,75	0,18	4,45	9
Broilerkot (ökologische Auslaufhaltung)	1,86				
Broilermist (konventionelle Stallhaltung)	0,57				
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	0,4	0,4	0,32	0,44	10
Broilermist (ökologische Auslaufhaltung)	1,16	2,39	0,15	5,78	13
Wirtschaftsdünger aus ökolo					
Legehennenmist und -kot				11,6	16
Rindergülle	0,15	0,26	0,13	0,56	5
Rindermist				1,44	91
Schweinemist				4,06	23
Schafsmist	0,13	0,2	<NG	0,54	11
Organische Düngemittel (Auszug aus FAL-Datenbank)					
			0,1	3,5	20
					231
					54

Broilermist konventionell: 0,57 (0,33 - 5,0)

Broilermist ökologisch: 1,16 (0,15 - 5,78)

Rindergülle ökologisch: 0,15 (0,13 - 0,56)

Schweinemist ökologisch: 0,22 (<NG - 0,54)

Rindergülle konventionell: 0,95 (0,1 - 3,5)

Klärschlamm: 4 - 32

„Uran in Düngemitteln“

Urangehalte in organischen Düngemitteln [mg kg⁻¹ TM]

	Median	MW	min	max	Anzahl Werte
<i>Wirtschaftsdünger aus verschiedenen Systemen der Br</i>					
Broilerkot (konventionelle Auslaufhaltung)	0,27	0,75	0,18	4,45	9
Broilerkot (ökologische Auslaufhaltung)	1,86				
Broilermist (konventionelle Stallhaltung)	0,57				
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	0,4	0,4	0,32	0,44	10

Broilermist konventionell: 0,57 (0,33 - 5,0)

Broilermist ökologisch: 1,16 (0,15 - 5,78)

P-haltige Wirtschaftsdünger weisen einen um den Faktor 10 - 100 niedrigeren Urangehalt auf als P-haltige Mineraldünger. Werden dem Tierfutter Rohphosphate zugesetzt, ist der U-Gehalt im Wirtschaftsdünger deutlich höher. Klärschlamm zeigt regelmäßig hohe Urangehalte.

Organische Düngemittel (Auszug aus FAL-Datenbank)

Rindergülle konventionell: 0,95 (0,1 - 3,5)

0,1 3,5 20
231
54

Klärschlamm: 4 - 32

„Uran in Düngemitteln“

Uranfrachten bei P-Düngung [mg U je kg P]

	<i>Median</i>	<i>MW</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Anzahl Werte</i>
<i>Mineralische Dünger (FAL-Datenbank und eigene Analysen)</i>					
Superphosphat	1006	1008	13,3	2177	5
Triple-Superphosphat	940	888	282	1154	8
weicherdiges RP/ RP gemahlen	460	557	79,8	1317	10
Glühphosphat		783			1
Thomasphosphat		10,7			1
NP-Dünger	694	616	6	985	6 (+1 < NG)
PK-Dünger	1000	1174	491	2787	7
NPK-Dünger	521	507	5,17	1076	18 (+1 < NG)
org.-min.NPK-Dünger		672			1
Rohphosphate, magmatisch	174	343	42,4	1349	12
Rohphosphate, sedimentär	584	681	125	3128	49
<i>Wirtschaftsdünger aus verschiedenen Systemen der Broilermast (eigene Analysen)</i>					
Broilerkot (konventionelle Auslaufhaltung)	20,5	75,4	7,19	438	9
Broilerkot (ökologische Auslaufhaltung)	132	164	9,8	371	11
Broilermist (konventionelle Stallhaltung)	40,1	74,9	25,9	403	10
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	24,6	25,1	19,6	28,8	10
Broilermist (ökologische Auslaufhaltung)	153	205	12	486	13
<i>Wirtschaftsdünger aus ökologischer Tierhaltung (eigene Analysen)</i>					
Legehennenmist und -kot	97	181	53,3	457	9
Rindergülle	32,7	39,1	16,8	82,6	5
Rindermist	27,9	38,9	4,71	184	83 (+8 < NG)
Schweinemist	29	89,7	4,91	308	20 (+1 < NG)
Schafsmist	32,1	40,9	7,92	106	10 (+1 < NG)
<i>Organische Düngemittel (FAL-Datenbank)</i>					
Rindergülle (Milchvieh)		174			20
Klärschlamm (Nassschlamm)		328			231
Klärschlamm (kalkstabilisiert)		2095			54

„Uran in Düngemitteln“

Uranfrachten bei P-Düngung [mg U je kg P]

	Median	MW	min	max	Anzahl Werte
Mineralische Dünger (FAL-Datenbank und eigene Analysen)					
Superphosphat	Superphosphat: 1006 (13,3 - 2117)				5
Triple-Superphosphat	Superphosphat: 1006 (13,3 - 2117)				8
weicherdiges RP/ RP gemahlen	460	557	79,6	1317	10
Glühphosphat		783			1
Thomasphosphat		10,7			1
NP-Dünger	694	616	6	995	6 (+1 < NG)
PK-Dünger	NPK: 521 (5,17 - 1076)				7
NPK-Dünger	NPK: 521 (5,17 - 1076)				18 (+1 < NG)
org.-min.NPK-Dünger		672			1
Rohphosphate, magmatisch	174	343	42,4	1349	12
Rohphosphate, sedimentär	584	681	125	3128	49
Wirtschaftsdünger aus verschiedenen Systemen der Broilermast (eigene Analysen)					
Broilerkot (konventionelle Auslaufhaltung)	Broilermist ökologisch: 153 (12 - 486)				9
Broilerkot (ökologische Auslaufhaltung)	Broilermist ökologisch: 153 (12 - 486)				11
Broilermist (konventionelle Stallhaltung)	40,1	74,9	25,9	403	10
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	Broilermist konventionell: 40,1 (25,9 - 403)				10
Broilermist (ökologische Auslaufhaltung)	Broilermist konventionell: 40,1 (25,9 - 403)				13
Wirtschaftsdünger aus ökologischer Tierhaltung (eigene Analysen)					
Legehennenmist und -kot	Rindergülle ökologisch: 39,1 (16,8 – 82,6)				9
Rindergülle	Rindergülle ökologisch: 39,1 (16,8 – 82,6)				5
Rindermist	Rindergülle ökologisch: 39,1 (16,8 – 82,6)				83 (+8 < NG)
Schweinemist	88	88,7	1,81	888	20 (+1 < NG)
Schafsmist	Rindergülle konventionell: 174				10 (+1 < NG)
Organische Düngemittel (FAL-Datenbank)					
Rindergülle (Milchvieh)	Klärschlamm: 328 - 2095				20
Klärschlamm (Nassschlamm)	Klärschlamm: 328 - 2095				231
Klärschlamm (kalkstabilisiert)	Klärschlamm: 328 - 2095				54

„Uran in Düngemitteln“

Uranfrachten bei P-Düngung [mg U je kg P]

	Median	MW	min	max	Anzahl Werte
Mineralische Dünger (FAL-Datenbank und eigene Analysen)					
Superphosphat	Superphosphat: 1006 (13,3 - 2117)				5
Triple-Superphosphat					8
weicherdiges RP/ RP gemahlen	480	557	19,8	1517	10
Glühphosphat					1
Thomasphosphat					1
NP-Dünger	604	616	6	885	6 (+1 < NG)
PK-Dünger	NPK: 521 (5,17 - 1076)				7
NPK-Dünger					18 (+1 < NG)
org.-min.NPK-Dünger					1
<p>Mit Klärschlamm werden ebenso wie mit mineralischer P-Düngung deutlich höhere Uranfrachten eingetragen als mit Wirtschaftsdüngern.</p>					
Broilermist (konventionelle Auslaufhaltung)	Broilermist konventionell: 40,1 (25,9 - 403)				10
Broilermist (ökologische Auslaufhaltung)					13
Wirtschaftsdünger aus ökologischer Tierhaltung (eigene Analysen)					
Legehennenmist und -kot	Rindergülle ökologisch: 39,1 (16,8 – 82,6)				9
Rindergülle					5
Rindermist					83 (+8 < NG)
Schweinemist	Rindergülle konventionell: 174				20 (+1 < NG)
Schafsmist					10 (+1 < NG)
Organische Düngemittel (FAL-Datenbank)					
Rindergülle (Milchvieh)	Klärschlamm: 328 - 2095				20
Klärschlamm (Nassschlamm)					231
Klärschlamm (kalkstabilisiert)					54

„Uran in Düngemitteln“

Uran: Frachten und Entzüge

Düngemittel	Uran-Fracht [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$] bei Düngung von 50 kg P_2O_5 (= 22 kg P) je ha und a
TSP	20,7
NP	17,3
PK	22,0
NPK	10,2
Rindergülle ökologisch	0,72
Rindergülle konventionell	3,8
Schweinemist ökologisch	0,64
Broilermist ökologisch	3,4
Broilermist konventionell	0,88
Klärschlamm (nass bzw. kalkstabilisiert)	7,2 bis 46,1

Kulturart	Uran-Entzug [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$] Schätzung auf Basis von Gefäßversuchen
Deutsches Weidelgras (<i>Lolium perenne</i>)	5,9

„Uran in Düngemitteln“

Beschluss der gemeinsamen Agrar- und Umweltministerkonferenz am 13. Juni 2001 in Potsdam:

„Wegen der besonderen Bedeutung der landwirtschaftlichen Böden für die Produktion gesunder Nahrungsmittel (ist) **aus Vorsorgegründen** sicher zu stellen, dass es durch Bewirtschaftungsmaßnahmen (insbesondere durch Aufbringung von Klärschlamm, Gülle und anderen Wirtschaftsdüngern, mineralischem Dünger und Kompost) zu **keiner Anreicherung von Schadstoffen** im Boden kommt.“

„Uran in Düngemitteln“

Versuch einer Umsetzung des Vorsorgeprinzips:

„Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden“ (UBA-Texte 59/01)

Maßstab: **Vorsorgewerte für Böden** der BBodSchV
Toleranzschwelle für Uran: 5 mg kg^{-1} (Cramer et al., 1981)

Handlungsoption „**Gleiches zu Gleichem**“:
Die Uran-Gehalte in Düngemitteln müssen sich an den Vorsorgewerten orientieren.

Handlungsoption „**Eintrag gleich Austrag**“:
Die zugeführten Uran-Frachten müssen sich im Gleichgewicht mit tolerierbaren Austrägen (Pflanzenentzügen) befinden.

Berechnung **nach Bodenart differenzierter Grenzwerte für die verschiedenen Düngemittel** (z.B. Mineraldünger, Rinder- und Schweinegülle, Klärschlamm)

Möglichkeiten zur Extraktion von Uran aus der Phosphorsäure

- 1. Fällung von U mit Ammoniumfluorid (NH_4F)**
mit Aceton als Dispergiermittel, unter Zugabe von Fe-Pulver zur Reduktion von U^{6+} zu U^{4+} (zur Herstellung eines „yellow cake“ muss Uran aus Fällprodukt mit verdünnter H_2SO_4 oder HNO_3 herausgelöst und aufgereinigt werden)
- 2. Extraktion von U mit Hilfe chelatbildender Harze**
(anschließende Elution und Fällung erforderlich, um „yellow cake“ zu produzieren)
- 3. Extraktion von U mit Hilfe flüssiger Membranen** (noch in der Entwicklungsphase)
- 4. Flotationsverfahren („froth flotation process“)**
Komplexbildung mit einem oberflächenaktiven Stoff (collector), dieser wird nach Zugabe von Luft oder gasförmigem N (Schaumbildung) durch Flotation separiert und nach Aufreinigung zu „yellow cake“ verarbeitet
- 5. Lösungsmittlextraktion** (erfolgreich im industriellen Maßstab praktiziert)
v.a. mit synergistischen Gemischen aus 2 LM (organische Phosphorsäure + Organophosphorverbindung), z.B. **DNPPA** (di nonyl phenyl phosphoric acid) + **TOPO** (tri n-octyl phosphine oxide), Extraktionsrate > 90%, zur Herstellung von „yellow cake“
Aufreinigung und Fällung erforderlich

„Uran in Düngemitteln“

- **Vorteil** der Extraktionsverfahren: Bei gegenwärtiger Verbrauchsrate könnte **U aus Phosphaten** den Weltbedarf noch für **440** Jahre decken und gleichzeitig den Uran-Eintrag in den Boden über Düngemittel entsprechend reduzieren.
- **U aus bekannten U-Ressourcen** reicht nur noch für **86** Jahre (Singh et al., 2001).
=> **Nachhaltiger Umgang mit Ressourcen.**
- **Nachteil:** Steigende **Preise** für P-haltige Mineraldünger.

Landbauliche Strategien zur Minderung des Uraneintrages in die Umwelt durch Düngung

- **Offene Deklaration der U-Gehalte** in P-haltigen Düngern und Futtermitteln mit Rohphosphatzusatz, damit
- der Landwirt durch **Wahl des Düngemittels** und **Begrenzung der Aufwandmengen** entsprechend dem P-Entzug der Pflanzen die U-Frachten gezielt steuern kann.
- **Effizientere Nutzung des Phosphates aus Wirtschaftsdüngern.**