



Bachelorarbeit

Radiochemische Untersuchung von Düngemitteln und Klärschlämmen

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von

Fabian Roemer

Köln, Januar 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung.....	4
1.1	Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland und deren umwelttechnische Bedeutung	5
1.2	Entwicklung der Düngemittelversorgung und der Düngemittelqualität	6
2	Radiochemische Analyse von Düngemitteln, Klärschlämmen und Klärschlammaschen.....	6
2.1	Düngemittelproben.....	7
2.2	Klärschlämme, Klärschlammaschen	8
2.3	Klärschlämme, Klärschlammaschen – Aufbereitung der Proben	9
2.4	Screening der Proben	11
2.5	Messverfahren.....	11
2.5.1	Effizienzkalibrierung des Detektors für die γ -Messung	11
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Düngemittel.....	13
3.1.1	Beispielhafte Berechnung der spezifischen Aktivität für den Peak 1460,14 keV für K-40	14
3.1.2	Ergebnis für Compo NovaTec Blaukorn, 406 g, 20 h Messzeit	16
3.1.3	Ergebnis für gpi 5+8+5, 319 g, 20 h Messzeit.....	18
3.1.4	Ergebnis für Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g, 20 h Messzeit.....	19
3.1.5	Ergebnis für Gardenline Rasendünger, 302 g, 20 h Messzeit.....	20
3.2	Klärschlämme und Klärschlammaschen	22
3.2.1	Ergebnis für Klärschlamm KS S Ind, 204 g, 20 h Messzeit	22
3.2.2	Ergebnis für Klärschlamm KS J Land, 195 g, 20 h Messzeit.....	24
3.2.3	Ergebnis für Klärschlammasche KA D, 203 g, 20 h Messzeit	25
3.2.4	Ergebnis für Klärschlammasche KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, 20 h Messzeit	26
3.2.5	Ergebnis für Klärschlammasche KA S Ind, 77 g aus 204 g Klärschlamm, 20 h Messzeit	28
3.3	Extraktionsmethoden für Nuklide aus Dünger und Klärschlamm	30
3.3.1	TOPO-Extraktionsverfahren nach Bouwer.....	30
3.3.2	Extraktion von Be-7 aus Klärschlamm.....	32
3.4	Messung der Extraktionsprodukte.....	33
3.4.1	Extraktion mit TOPO.....	33
3.4.2	Be-7 Extraktion.....	35
3.5	Identifikation anderer Radionuklide	35
3.5.1	Herkunft der nicht-actinoiden Nuklide im Klärschlamm	37
3.5.2	Beurteilung der nicht-actinoiden Aktivität	38

3.5.3	Vorkommen von I-131 in Klärschlämmen	39
3.5.4	Vorkommen von Be-7 in Klärschlämmen	40
3.6	Vergleich des Radionuklidgehalte in Klärschlämmen, Klärschlammaschen und Dünger	41
4	Zusammenfassung und Ausblick	42
5	Literaturverzeichnis	44
6	Abbildungsverzeichnis	46
	Eidesstattliche Erklärung.....	48

1 Einleitung und Problemstellung

Geschlossene Rohstoffkreisläufe und die damit sichere Versorgung mit grundlegenden Rohstoffen werden bei gleichbleibendem Ressourcenverbrauch zukünftig eine immense Bedeutung haben, um Wohlstand und Innovationsfähigkeit weiterhin zu gewährleisten. Einer dieser wichtigen Rohstoffe ist Phosphor (P) bzw. dessen Phosphate. Diese werden hauptsächlich als Düngemittel verwendet. Allerdings ist die Phosphat-Versorgung Europas nach derzeitigem Stand nicht sichergestellt. Bei einem weltweit steigenden Bedarf (Abb. 1) haben die derzeitig erkundeten Vorkommen eine Ressourcenreichweite von 50 - 100 Jahren, wobei die Qualität stark abnehmend ist [Cordell et al.]. Eine zunehmende Belastung mit Cadmium [Scheidig], Thorium, Uran [Römer et al. I] und anderen Schwermetallen [Wentao et al.] ist festzustellen. Zudem befinden sich die bedeutenden Phosphat-Lagerstätten in Ländern mit hohem Eigeninteresse oder Ländern mit enormem politischem Konfliktpotenzial (Abb. 2). Dieser wichtige Rohstoff für Industrie und Landwirtschaft wird deshalb in der Zukunft vermutlich vermehrt aus sekundären Quellen gewonnen werden müssen. Es ist zu erwarten, dass insbesondere Klärschlämmen (KS) und Rezyklaten aus Klärschlammaschen (KA) eine größere Bedeutung zukommen werden, da diese großen Vorkommen u.a. an Phosphor-Verbindungen enthalten. Nach der Novellierung der Klärschlammverordnung im Frühjahr 2017, nach der Klärschlämme mit mehr als 20 mg P/kg Trockensubstanz wiederverwertet werden müssen (Klärschlammverordnung § 3, Absatz 1 & 2), sollte nun eine genaue Analyse der vorliegenden Qualitäten des Sekundärkreislaufs erfolgen.

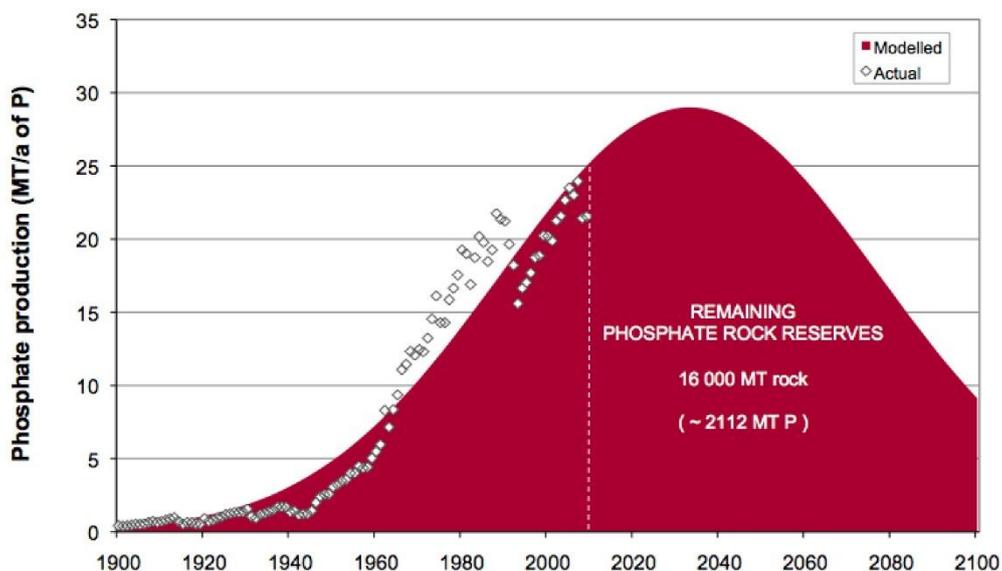


Abb. 1 Weltweiter Rohphosphatabbau seit 1900 und geschätzte Reserven in Megatonnen [Cordell et al.].

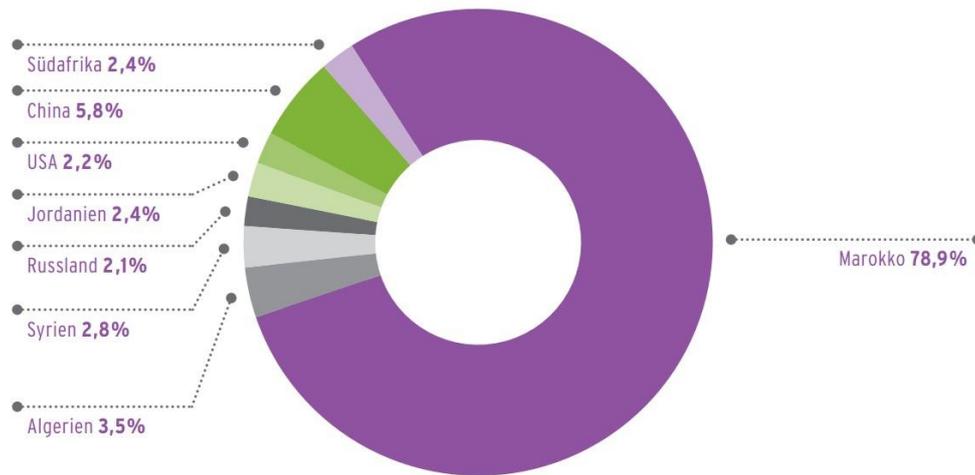


Abb. 2 Weltweite Phosphatreserven, insgesamt ca. 71.000 Mio. t [UBA I].

1.1 Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland und deren umwelttechnische Bedeutung

Gerade Klärschlämme sind oft Schadstoffsinken und bedürfen schon beim Prozess der Klärung einer besonderen Beachtung. Viele umweltrelevante Aspekte der enthaltenen Schadstoffe und deren Kombination sind schwer einschätzbar oder unbekannt. So können sich in diesen Schlämmen Krankheitserreger sowie Rückstände von organischen Verbindungen, Medikamenten und Schwermetallen befinden, sodass eine Nutzung, bspw. eine direkte Austragung zur Düngung, Auswirkungen auf die Umwelt haben kann. Praktisch sind damit eine Vielzahl an Problemen verbunden, wie Antibiotika-Resistenzen durch Medikamentenrückstände, Auslösung von Epidemien durch Austragung pathogener Bakterien oder die Akkumulation von Schwermetallen und Radionukliden auf Feldern und damit einhergehend in den landwirtschaftlichen Produkten [Römer et al. II].

Nach der Neuregelung der Klärschlamm Entsorgung werden die Klärschlamm-/Klärschlammaschenbestandteile stärker in den Fokus rücken. Für die Gewinnung von Rohstoffen wird dann eine sogenannte Monoklärschlammverbrennung notwendig werden, da diese hohe Rückgewinnungsquoten (von bis zu 90 % des P-Gehalts) ermöglicht. Die entsprechenden Verbrennungsanlagen sind im Gegensatz zur P-Fällung flexibel einsetzbar, gewährleisten die Zerstörung der organischen Schadstoffe und ermöglichen den Energiegewinn durch Verbrennung. Getrockneter Klärschlamm besitzt einen Heizwert von etwa 9 - 13 MJ/kg TS und ist damit vergleichbar mit Braunkohle oder trockenem Holz [UBA II]. Dies macht ihn zu einem gefragten Brennersatzstoff in Kohlekraftwerken, Asphalt- und Zementwerken und der Metallverhüttung. In den letzten beiden Fällen kann er sogar als

mineralischer Rohstoff eingesetzt werden und kann zur Schonung der Sand- und Eisenerzreserven beitragen. Etwaige Rohstoffe können dann allerdings größtenteils nicht zurückgewonnen werden. Den Phosphatgehalten, insbesondere aber auch der Schwermetallanreicherung, müssen in allen Fällen Rechnung getragen werden, da gesetzliche Grenzwerte sowohl für die Verbrennung als auch für die Weiterverwendung der Flugaschen und der Zementgrundstoffe gelten [Bergs].

1.2 Entwicklung der Düngemittelversorgung und der Düngemittelqualität

Industrieller Dünger setzt sich aus den drei Grundkomponenten Kalium, meist als K_2O , Phosphor, meist als P_2O_5/PO_4^{2-} und Stickstoff, meist als NH_4^+/NO_3^- zusammen. Die kritische Ressource dabei ist das Rohphosphat, da die Vorkommen in absehbarer Zeit zur Neige gehen und nicht mehr in akzeptabler Qualität zur Verfügung stehen. Manche Schätzungen gehen davon aus, dass die natürlichen Phosphat-Reserven noch vor den Erdöl-Reserven aufgebraucht sein werden [U.S. Geological Survey]. Die zunehmende Belastung der Rohphosphate durch Schwermetalle, vor allem Cadmium mit bis zu 147 mg/kg P [Scheidig] und Radionuklide, primär durch Uran mit bis zu 687 mg/kg P [Römer et al.] führt schon jetzt dazu, dass es weltweit nur eine Phosphat-Mine gibt, die die europäischen Grenzwerte einhält.

Bei der Entstehung der Phosphat-Vorkommen kommt es oft zu Einlagerungen von Schwermetall-Ionen. Zum einen waren die Vorkommen teils oberflächenexponiert und durch die Auswaschung des Regenwassers wurden dabei die Kationen des Apatits (Hydroxyl-Carbonat-Fluor-Calciumphosphat) im Laufe der Zeit durch Fremdatome wie Uran oder Thorium substituiert. Zum anderen kann es zu Kationenaustausch an sekundären Tonmineralien und Fällungen von Schwermetallsulfiden unter reduzierenden Bedingungen kommen [Kratz et al.].

2 Radiochemische Analyse von Düngemitteln, Klärschlämmen und Klärschlammaschen

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Bestimmung der Radionuklide in Klärschlämmen/-aschen und Düngemitteln, da deren Verwendungszwecke sich zeitnah überschneiden werden. Dazu soll nach Möglichkeit eine Aktivitätsermittlung erfolgen. Zunächst werden dafür die Radionuklide quantitativ direkt bestimmt (γ -Spektrometrie). Außerdem wird geprüft, inwieweit Extraktionsverfahren eine radiochemische Analyse verbessern oder beschleunigen können (α -/ γ -Spektrometrie).

2.1 Düngemittelproben

Insgesamt wurden vier Düngemittelproben untersucht. Bei den Düngemitteln handelt es sich um handelsüblichen Mineraldünger der Marken Compo NovaTec Blaukorn, Compo Koniferen Langzeit-Dünger, gpi 5+8+5 Blaukorn und Gardenline Rasendünger (siehe Abb. 3 & Tab. 1).



Abb. 3 Düngemittel im Marinelli-Becher, Compo NovaTec Blaukorn (o. l.), Compo Koniferen Langzeitdünger (o. r.), gpi 5+8+5 (u. l.), Gardenline Rasendünger (u. r.).

Tab. 1 Düngemittel und deren Zusammensetzung.

Bezeichnung	Hauptbestandteile (Gew. %)
Compo NovaTec Blaukorn	17 % K_2O , 7 % P_2O_5 , 8 % NH_4^+ , 6 % NO_3^- , 0,5 % Fe
Compo Koniferen Langzeit-Dünger	13,5 % K_2O , 6 % P_2O_5 , 9 % NH_4^+ , 6,5 % NO_3^- ,
gpi 5+8+5	8 % K_2O , 5 % P_2O_5 , 8 % N, 2 % MgO
Gardenline Rasendünger	13,5 % K_2O , 5 % P_2O_5 , 10,8 % NH_4^+ , 4,2 % NO_3^- , 5 % Harnstoff-Derivate, 2% MgO, 0,3 % Fe

Je nach Zweck und Hersteller variiert die Zusammensetzung, Korngröße und das Aussehen der Düngemittel. Es fällt auf, dass bei den Düngemitteln das abgefüllte Gewicht der Proben

bei gleichem Volumen variiert, weil sich die Packungsdichte und die Dichte der Kügelchen unterscheiden. Die Probe Compo Koniferen Dünger beinhaltet sogar zwei Sorten von Düngemittelkügelchen.

Im Gardenline Rasendünger wird in der Inhaltsangabe eine organische Verbindung, das Harnstoff-Derivat Isobutylidendiharnstoff aufgeführt.

Die Proben der Mineraldünger wurden direkt im Marinelli-Becher gewogen und gemessen.

2.2 Klärschlämme, Klärschlammaschen

Insgesamt wurden drei unterschiedliche Proben aus drei unterschiedlichen Kläranlagen untersucht. Es handelt sich um zwei Klärschlämme und eine Klärschlammasche (siehe Tab. 2).

Tab. 2 Klärschlamm- und Klärschlammaschenproben, Probenherkunft und Beprobungsdatum.

Bezeichnung	Herkunft (Entnahme)	Form
KS S Ind	Städtisch mit hohem Industrieanteil (13.10.2017, 10 Uhr)	Klärschlamm, stabilisiert, hygienisiert
KS J Land	Ländlicher Bereich (11.10.2017, 12 Uhr)	Klärschlamm, stabilisiert, hygienisiert
KA D	Städtischer Bereich mit Gewerbeanteil (11.10.2017, 12 Uhr)	Klärschlammasche aus Monoklärschlammverbrennung, technisch bedingt hoher Feuchtegehalt
KA S Ind	77 g Aschen aus 204 g Probe KS S Ind Veraschung: 03.11.2017, 17 Uhr	Klärschlammasche, Eigenherstellung
KA J Land	65 g Aschen aus 195 g Probe KS J Land Veraschung: 11.12.2017, 15 Uhr	Klärschlammasche, Eigenherstellung

Die Klärschlämme kommen aus drei unterschiedlichen Einzugsbereichen, folglich unterscheiden sich die Schmutzfrachten und die Zusammensetzung der Abwässer, sie haben also einen unterschiedlichen Einwohnerwert.

Die Proben wurden vor der Entnahme auf der Kläranlage stabilisiert und hygienisiert bzw. verbrannt. Es sind keine Inhaltsangaben und Voranalysen zu den Klärschlämmen bzw. der -asche bekannt.

2.3 Klärschlämme, Klärschlammaschen – Aufbereitung der Proben

Die zur Verfügung stehenden Klärschlämme wiesen einen Trockensubstanzgehalt von etwa 35 - 45 % auf. Sie wurden bei 50 °C mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der getrocknete Klärschlamm war nicht homogen und hatte zudem eine niedrigere Dichte als die pulverförmige Asche (vgl. Abb. 5). Zur Erhöhung der Homogenität wurde der getrocknete Klärschlamm gemörsert. Es wurde untersucht, ob es sich für die Vergleichbarkeit eignet, die Klärschlämme zu veraschen und den großen organischen Anteil zu entfernen. Es konnten so außerdem flüchtige Inhaltsstoffe identifiziert werden und Konzentrationsverhältnisse zur Klärschlammasche aus der Monoklärschlammverbrennung angeglichen werden. Es soll zudem der Geometriefehler der gammaspektroskopischen Messung verringert werden. Bei 850 - 950 °C wurde der getrocknete und zerbröselte Klärschlamm über 90 Min. verascht. Anschließend wurden die Rückstände gemörsert und erneut für 60 Min. erhitzt, sodass keine schwarzen Rückstände mehr vorhanden waren und ein weißlich bis gelb-oranges Pulver zurückblieb. Bei niedrigerer Ofentemperatur konnte eine enorme Geruchsentwicklung vernommen werden, eine höhere Temperatur führte zum Versintern der Asche. Die verwendete Brenntemperatur entspricht der Prozesstemperatur der gängigen Verbrennungsanlagen [UBA III]. Ein Silberspiegel auf dem Boden des Tiegels wies auf einen hohen Schwermetallgehalt hin. Dieser war aber nach dem zweiten Veraschungsschritt nicht mehr erkennbar. Abb. 4 zeigt schematisch die Aufarbeitungsschritte.

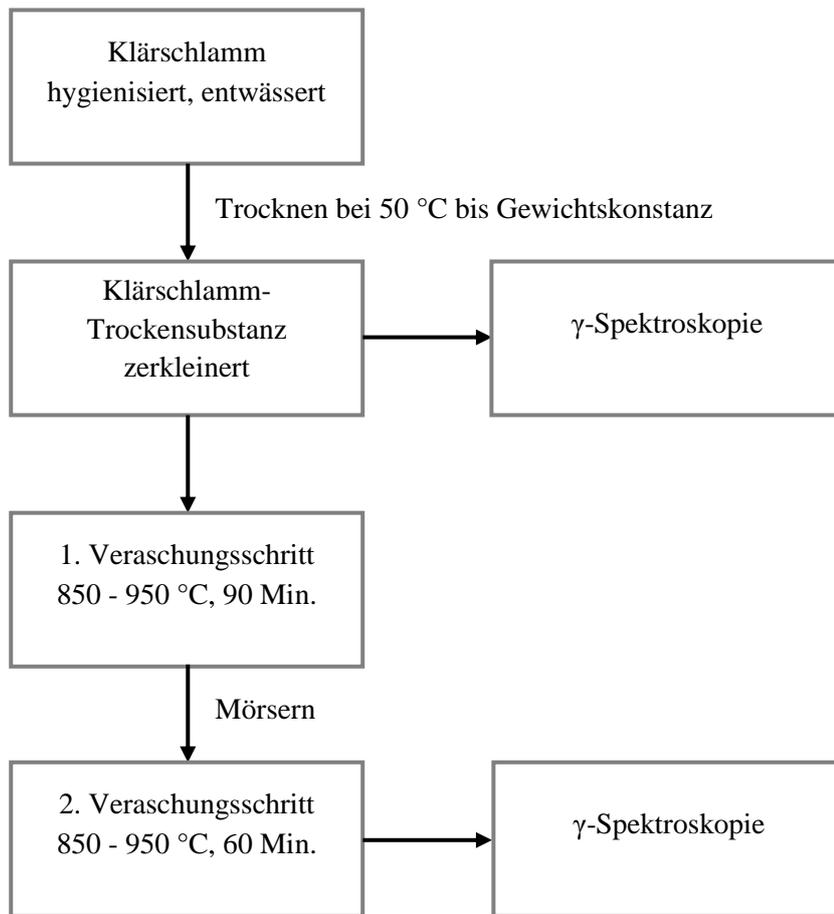


Abb. 4 Aufarbeitungsschema der Klärschlammproben.



Abb. 5 Klärschlamm in den verschiedenen Aufarbeitungsschritten: getrockneter Klärschlamm, nach erstem Veraschungsschritt, nach erstem Veraschungsschritt (gemörsert), Endprodukt nach zweiter Veraschung (v.l.).

2.4 Screening der Proben

Die verschiedenen Proben wurden zunächst in den Prozessschritten mit Gammastrahlenspektroskopie untersucht. In den Marinelli-Bechern wurden zunächst die Düngersorten unbehandelt gemessen, der getrocknete Klärschlamm wurde gemörsert und eine vergleichbare Masse eingefüllt. Die Klärschlämme wurden nach dem Veraschen wiederum gemessen, um die Entfernung etwaiger Radionuklide zu bestimmen. Bei geringen Restmengen war es nötig, auf die Marinelli-Becher zu verzichten und ein kleineres Gefäß zu verwenden.

2.5 Messverfahren

Für die Erfassung der Nuklide wurde ein Ge(Li)-Halbleiter-Detektor, die Bleiburg *Graz* der Abteilung Nuklearchemie verwendet. Die α -Messungen wurden mit einem α -Szintillationszähler durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Gammavision*.

2.5.1 Effizienzkalibrierung des Detektors für die γ -Messung

Um bei der Messauswertung Einflussfaktoren, wie die Detektoreffizienz und die Messgeometrie zu berücksichtigen, wird für gammastrahlenspektroskopische Messungen ein Effizienzfaktor angegeben, der die Nachweiswahrscheinlichkeit eines Gammaquants für eine jeweilige Energie angibt.

Die Effizienz ergibt sich aus:

$$\varepsilon = \frac{cps}{A_t \cdot I_g} \quad (1)$$

ε Effizienz [%]

cps Counts pro Sekunde (Nettozählrate) [s^{-1}]

A_t Aktivität zum Messzeitpunkt [Bq]

I_g relative Emissionswahrscheinlichkeit [%]

Als Messstandards wurden drei zertifizierte Standards (IAEA-RGK1, IAEA-RGU1, IAEA-RGTh1) der International Atomic Energy Agency (IAEA) verwendet und für jeweils 20 Minuten gemessen. Alle Standards liegen in einem Marinelli-Becher, also in der gleichen Geometrie vor.

Tab. 3 Effizienzbestimmung mittels ausgewählter Energien der Standards IAEA-RGK1, IAEA-RGU1, IAEA-RGTh1.

Energie E [keV]	Nuklid	Aktivität Probe A [Bq]	Rel. Emissions- wahrscheinlichkeit I_y	Effizienz \mathcal{E}
92,6	Th-234	3876	5,58 %	1,3 %
186,2	U-235	3876	3,59 %	1,38 %
238,8	Pb-212	3250	43,30 %	2,25 %
242,6	Pb-214	3876	7,43 %	2,30 %
295,8	Pb-214	3876	19,30 %	2,02 %
350,2	Pb-214	3876	37,60 %	1,73 %
609,6	Bi-214	3876	46,10 %	0,99 %
769,1	Bi-214	3876	4,94 %	1,20 %
969,9	Bi-212	3250	15,80 %	0,48 %
1121,0	Bi-214	3876	15,10 %	0,59 %
1460,8	K-40	1155	11,00 %	0,05 %
1662,0	Bi-214	3876	1,15 %	0,42 %
1765,0	Bi-214	3876	15,40 %	0,46 %
2204,6	Bi-214	3876	5,08 %	0,33 %

In Abb. 6 wurden die Effizienzwerte der Signale, die mit Hilfe der Standardpräparate ermittelt wurden, gegen die Energie aufgetragen und eine Trendlinie hinzugefügt, welche im weiteren Verlauf zur Effizienzkalibrierung verwendet wird.

Für jede Messgeometrie wurde zweckmäßigerweise die Effizienz experimentell bestimmt. Theoretisch ließe sich diese auch durch eine Monte-Carlo-Simulation bestimmen.

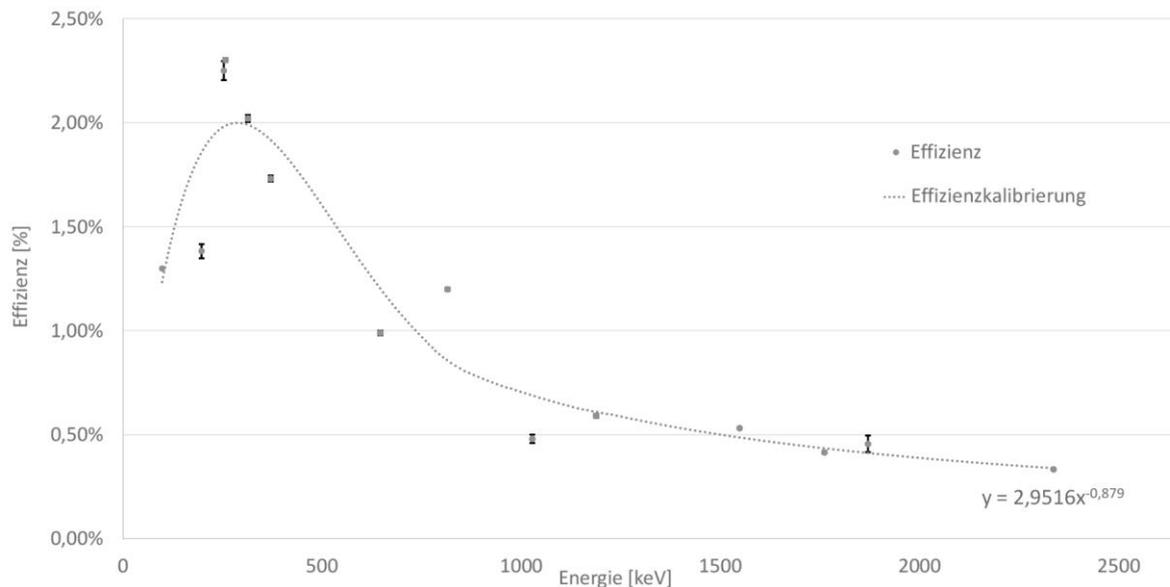


Abb. 6 Effizienzkurve für die Messung Graz.

Die Effizienz hat für ca. 240 keV eine maximale Effizienz von 2,0 %. Der Verlauf lässt sich dadurch erklären, dass die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung mit höherer Energie sinkt und das Gammaquant durch den Detektor ohne Energieabgabe durchdringt. Bei niedriger Energie überwiegt die Absorption in der Probe, dem Detektorfenster oder dem Bereich zwischen Probe und Detektor.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Messung der Aktivität wurde ein Ge(Li)-Halbleiter-Detektor verwendet. Alle Spektren befinden sich im Anhang.

3.1 Düngemittel

Zunächst wird die Vorgehensweise bei der Auswertung zur Nuklididentifizierung und Aktivitätsbestimmung geschildert.

Die Peaks wurden zuerst einem Nuklid zugeordnet (vgl. Abb. 6), die Counts mit Fehler abgelesen und die spezifischen Aktivitäten berechnet.

Die spezifische Aktivität ergibt sich aus:

$$A_{spez.} = \frac{cps \cdot \varepsilon \cdot I_g}{m_{probe}} \quad (2)$$

ε Effizienz [%]

cps Counts pro Sekunde (Nettozählrate) [s^{-1}]

$A_{spez.}$ spezifische Aktivität zum Messzeitpunkt [Bq/kg]

I_g relative Emissionswahrscheinlichkeit [%]

3.1.1 Beispielhafte Berechnung der spezifischen Aktivität für den Peak 1460,14 keV für K-40

Die Auswertung fand mit dem Programm *Gammavision* statt. Diese ergab beispielsweise für die Probe Compo NovaTec Blaukorn eine Nettointensität von 31300 mit einem Fehler von ± 270 für die K-40-Linie. Die Effizienz beträgt 0,49 % bei einer Energie von 1460,14 keV (vgl. Abb. 6). Demnach ergibt sich eine Bruttozählrate von 6.401.290. Bei einer relativen Intensität von 11,0 % bedeutet das eine Intensität von 58.190.000. Bei der Messung über 20 Stunden $\hat{=}$ 72000 Sekunden (live) ist das insgesamt eine Aktivität von 810 Bq zum Messzeitpunkt. Es wurden 406 g Probe gemessen, sodass sich eine spezifische Aktivität von 2200 Bq/kg Klärschlamm ergibt.

Für die Auswertung der Spektren wurde bei den Düngemitteln neben einer Untergrundmessung auch ein Kaliumchlorid-Spektrum abgezogen, sodass der Compton-Untergrund aus dem Spektrum weitgehend eliminiert wird. Nach dem Abzug des Kaliumchlorid-Spektrums waren die einzelnen Peaks der Energien unterhalb von 1460 keV besser zu erkennen.

Zur Übersicht über die säkularen Gleichgewichte der Zerfallsreihen wurde zu jeder Probe ein Profil der spezifischen Aktivitäten erstellt.

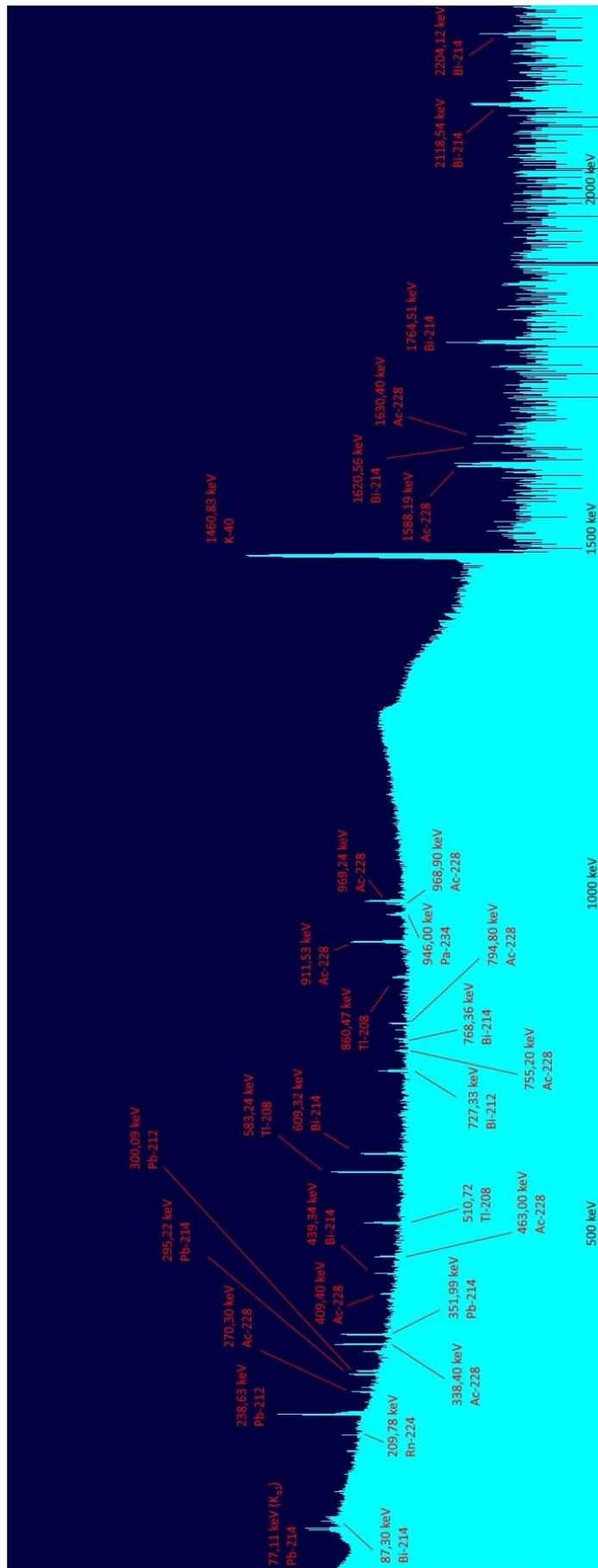


Abb. 7 Gamma-Spektrum von 406 g Compo Blaukorn, stripped, Nuklididentifizierung.

Für die Düngerproben wurden folgende Werte ermittelt:

3.1.2 Ergebnis für Compo NovaTec Blaukorn, 406 g, 20 h Messzeit

Tab. 4 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	14 ± 2	U-238
Ra-226	12 ± 3	U-238
Pb-214	10 ± 0	U-238
Bi-214	11 ± 2	U-238
Ac-228	36 ± 3	Th-232
Pb-212	41 ± 3	Th-232
Bi-212	30 ± 7	Th-232
Tl-208	16 ± 1	Th-232
K-40	5400 ± 20	-

In Tab. 4 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 8 und Abb. 9 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Düngemittel Compo NovaTec Blaukorn.

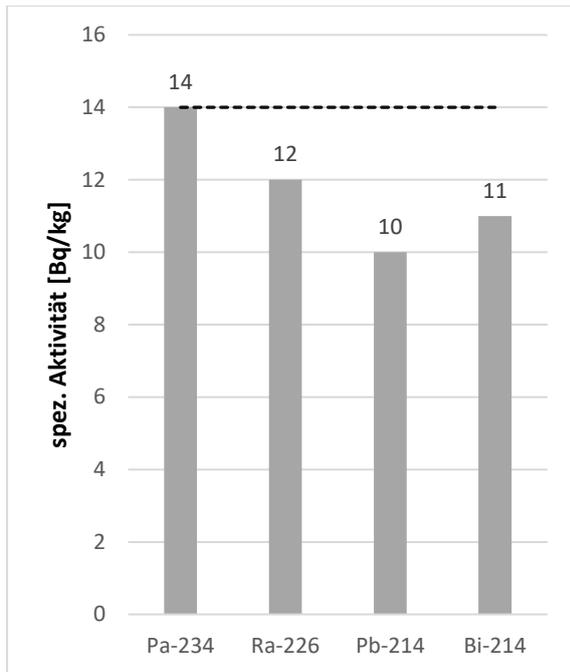


Abb. 8 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g
Zerfallsreihe U-238.

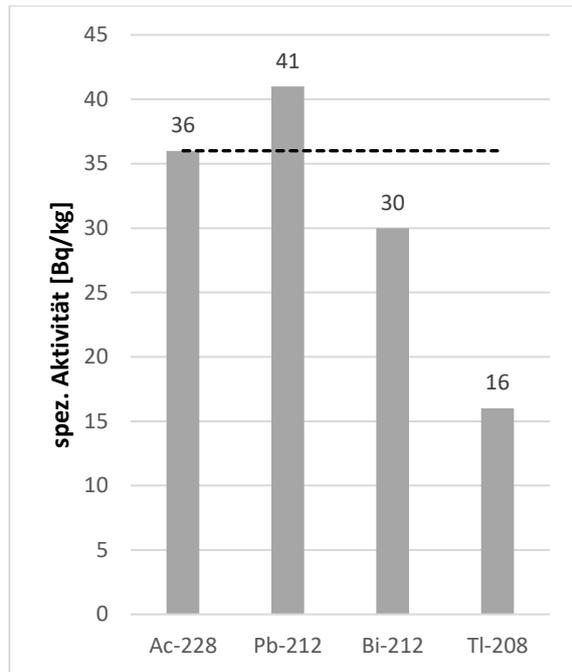


Abb. 9 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g
Zerfallsreihe Th-232.

Der hohe Kaliumanteil im Dünger führt dazu, dass K-40 die höchste Aktivität besitzt. Es sind zudem Zerfallsprodukte der Zerfallsreihe von Th-232 und U-238 vorhanden. Erstes ist in ca. dreifach höher spezifischer Aktivität vorhanden. Das säkulare Gleichgewicht von U-238 und Th-232 und den jeweiligen Tochternukliden scheint in der Probe zu bestehen, was sich aus Abb. 8 und 9 ergibt. Bei der Thorium-Zerfallsreihe ist zu beachten, dass die spezifische Aktivität von Tl-208 im Vergleich zu den anderen Nukliden vermindert ist. Unter der Berücksichtigung des zweiteiligen Zerfalls des Mutternuklids Bi-212 (siehe Abb. 10) steht auch Tl-208 im säkularen Gleichgewicht. Die hohe Aktivität der U-238-Tochternuklide erlaubt es, Aktivitäten von Pa-234 und Ra-226 zu bestimmen, deren Signale aufgrund ihrer geringen relativen Emissionswahrscheinlichkeit schwer zu messen sind.

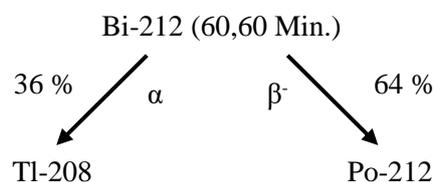


Abb. 10 Zerfallsschema von Bi-212 zu Tl-208 und Po-212.

3.1.3 Ergebnis für gpi 5+8+5, 319 g, 20 h Messzeit

Tab. 5 gpi 5+8+5, 319 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	18 ± 2	U-238
Bi-214	17 ± 1	U-238
Pb-214	21 ± 1	U-238
Ac-228	6 ± 0,5	Th-232
Pb-212	6 ± 0,1	Th-232
Tl-208	2 ± 0,1	Th-232
K-40	4000 ± 19	-

In Tab. 5 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 11 und Abb. 12 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Düngemittel gpi 5+8+5.

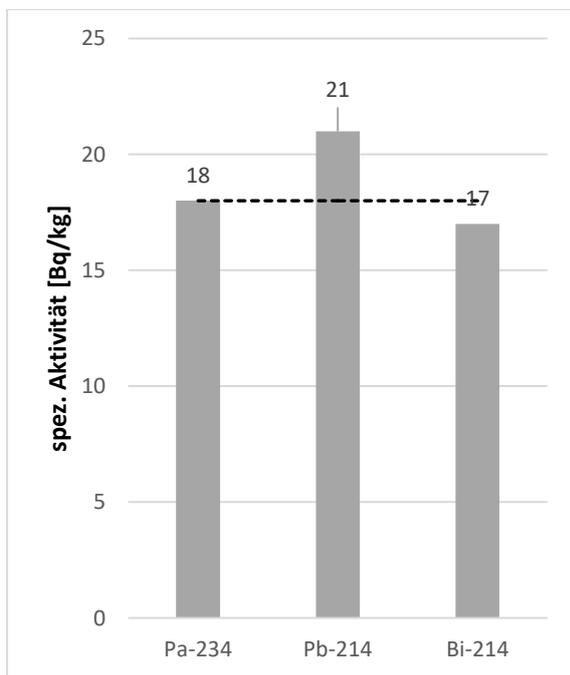


Abb. 11 gpi 5+8+5, 319 g
Zerfallsreihe U-238.

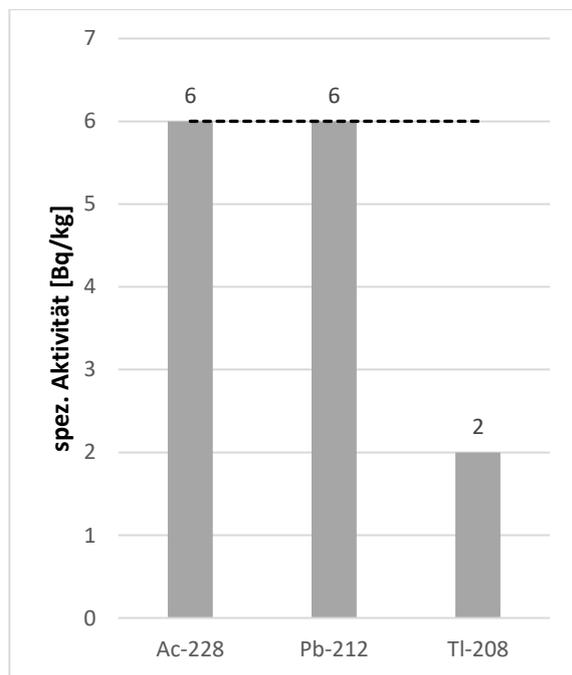


Abb. 12 gpi 5+8+5, 319 g
Zerfallsreihe Th-232.

Im 8+5+8-Dünger sind alle Hauptbestandteile in geringerer Menge vorhanden. Entsprechend niedriger sind alle spezifischen Aktivitäten der vorhandenen Nuklide, wobei hier das U-238 und die Zerfallsprodukte deutlich überwiegen. Beide säkularen Gleichgewichte sind eingestellt, wobei das Tl-208 aufgrund von zwei Zerfallsmöglichkeiten des Mutternuklids

(siehe Abb. 10) in der spezifischen Aktivität vermindert ist. Ra-226 und Bi-212 können aufgrund der niedrigen Intensitäten in dieser Probe nicht gemessen werden.

3.1.4 Ergebnis für Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g, 20 h Messzeit

Tab. 6 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	28 ± 3	U-238
Bi-214	26 ± 3	U-238
Pb-214	27 ± 4	U-238
Ac-228	46 ± 3	Th-232
Bi-212	47 ± 3	Th-232
Pb-212	42 ± 2	Th-232
Tl-208	29 ± 3	Th-232
K-40	6300 ± 18	-

In Tab. 6 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 13 und Abb. 14 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Düngemittel Compo Koniferen-Langzeitdünger.

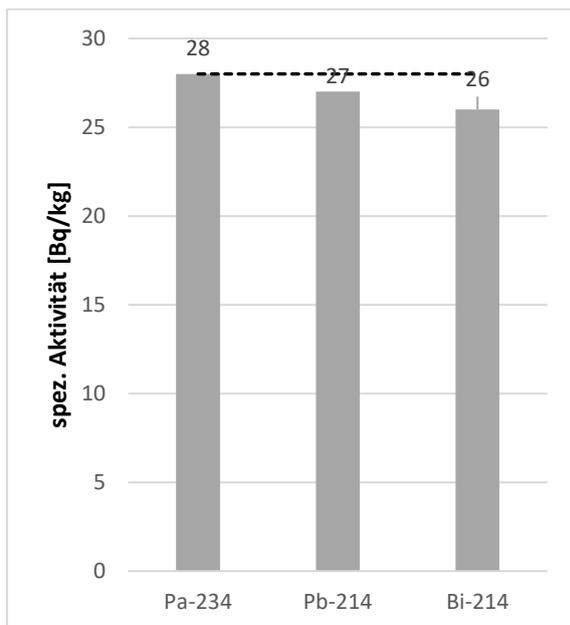


Abb. 13 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g
Zerfallsreihe U-238.

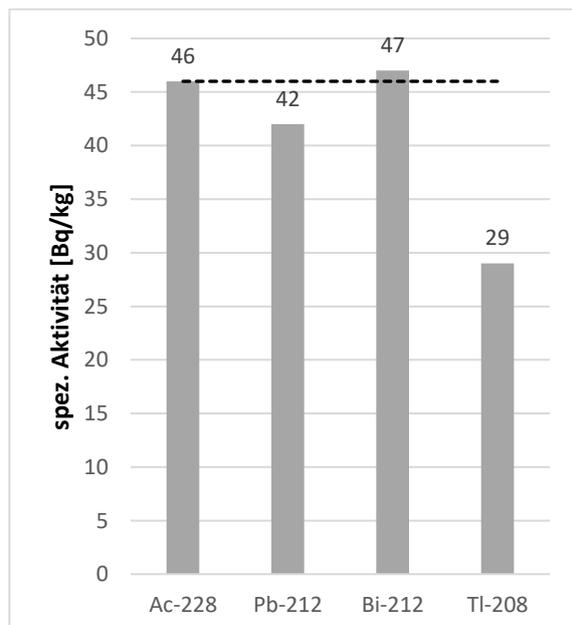


Abb. 14 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g
Zerfallsreihe Th-232.

Ähnlich der Probe Compo NovaTec Blaukorn (gleicher Hersteller) finden sich die Nuklide der Zerfallsreihen sowie Kalium-40 in dieser Probe wieder und die Uran-238-Zerfallsprodukte haben die gleiche spezifische Aktivität. Bei der K-40-Aktivität und den Th-232-Zerfallsprodukten sind bei dieser Probe allerdings erhöhte spezifische Aktivitäten zu messen. Der P-Anteil ist in beiden Düngern etwa gleich, der Kalium-Anteil bei Compo Koniferen-Langzeitdünger um 4 % niedriger, die spezifische Aktivität allerdings höher. Folglich führt eine der Düngerkomponenten zu einer Kalium- und Thorium-Eintragung. Weil diese aber über alle drei Hauptkomponenten oder auch Nebenbestandteile zustande kommen kann, kann ohne Kenntnis der Grundrohstoffzusammensetzung keine gesicherte Aussage über die Quelle gemacht werden. Die säkularen Gleichgewichte der Zerfallsreihen sind intakt. Ra-226 kann in dieser Probe aufgrund der niedrigen Intensität nicht gemessen werden.

3.1.5 Ergebnis für Gardenline Rasendünger, 302 g, 20 h Messzeit

Tab. 7 Gardenline Rasendünger, 302 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	$5 \pm 1,4$	U-238
Bi-214	$6 \pm 0,3$	U-238
Pb-214	$3 \pm 0,1$	U-238
Ac-228	$4 \pm 0,2$	Th-232
Bi-212	Nicht messbar	Th-232
Pb-212	Nicht messbar	Th-232
Tl-208	Nicht messbar	Th-232
K-40	2100 ± 12	-

In Tab. 7 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 15 zeigt das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Düngemittel Gardenline Rasendünger.

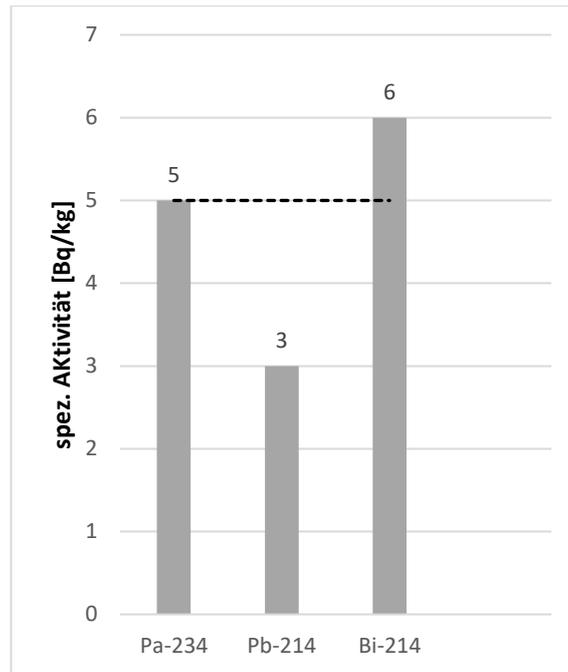


Abb. 15 Gardenline Rasendünger, 302 g
Zerfallsreihe U-238.

Obwohl der prozentual gleiche Anteil an Kalium wie in der Probe Compo NovaTec Blaukorn vorhanden sein sollte, wird dies durch die spezifische Aktivität von K-40 nicht widerspiegelt. Auch die spezifischen Aktivitäten der anderen Nuklide sind niedriger, obwohl vergleichbare P-Anteile in den Proben Compo Koniferen Langzeitdünger und gpi 5+8+5 vorliegen. Tochternuklide von Ac-228 können nicht gemessen werden, da die Aktivitäten vermutlich unterhalb der Messbarkeit liegen oder die Nuklide abgetrennt wurden.

Es lässt sich festhalten, dass sich in den Düngemitteln große Mengen K-40 befinden, da Kaliumsalze ein Hauptbestandteil sind. Dieser variiert je nach Verwendungszweck, was sich ebenfalls in den spezifischen Aktivitäten widerspiegelt. Darüber hinaus können Nuklide der Uran-Radium-, der Uran-Actinium- und der Thorium-Zerfallsreihe gemessen werden.

Die säkularen Gleichgewichte der Zerfallsreihen sind in den gemessenen Proben intakt. Folglich werden also alle Nuklide beim Herstellungsprozess der Dünger übertragen oder aber über lange Zeiträume kann sich das Gleichgewicht erneut einstellen.

3.2 Klärschlämme und Klärschlammaschen

Die Spektren der Klärschlämme und Klärschlammaschen sind diffuser als die der Düngemittel. Für die Auswertung wurde nur der Untergrund abgezogen.

Für die Klärschlamm- und Klärschlammaschenproben werden folgende Werte nach Gleichung (2) ermittelt:

3.2.1 Ergebnis für Klärschlamm KS S Ind, 204 g, 20 h Messzeit

Tab. 8 Probe KS S Ind, 204 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pb-214	15 ± 1	U-238
Bi-214	15 ± 2	U-238
Ac-228	35 ± 1	Th-232
Pb-212	28 ± 5	Th-232
Bi-212	25 ± 4	Th-232
Tl-208	6 ± 0,4	Th-232
K-40	200 ± 5	-
Be-7	900 ± 7	-
Cs-137	4 ± 0,1	-
I-131	21 ± 1	-

In Tab. 8 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 16 und Abb. 17 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Klärschlamm KS S Ind.

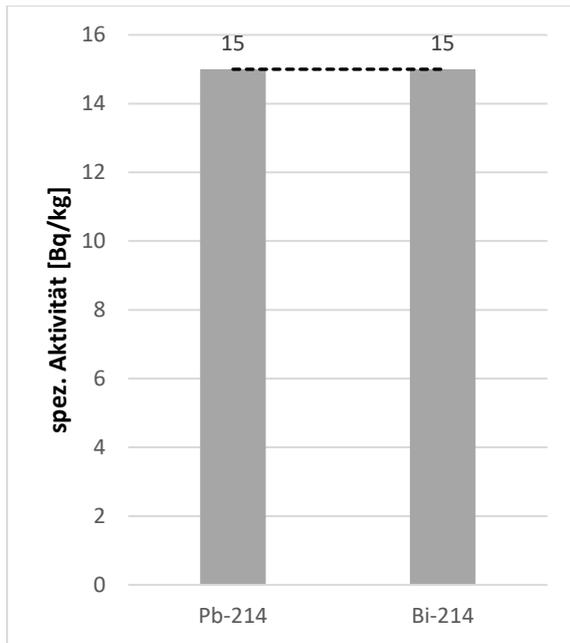


Abb. 16 Probe KS S Ind, 204 g
Zerfallsreihe U-238.

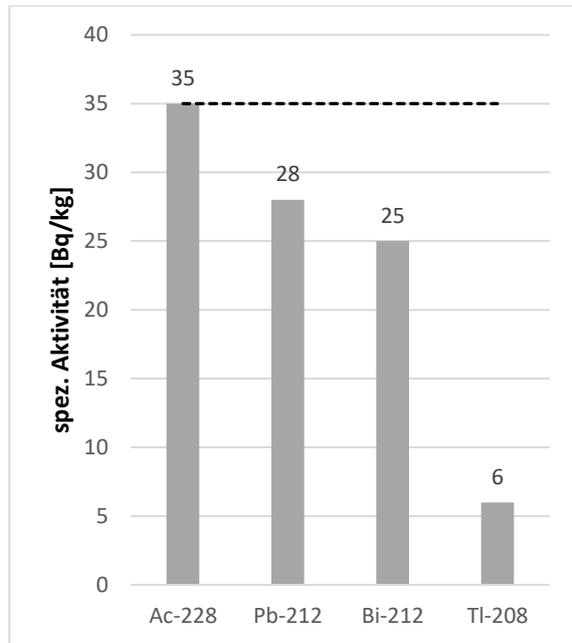


Abb. 17 Probe KS S Ind, 204 g
Zerfallsreihe Th-232.

Die höchste Aktivität im Klärschlamm konnte bei 477 keV gemessen werden. Diese Energie passt zu Be-7. Die Zuordnung wird im weiteren Verlauf verifiziert (siehe Kapitel 3.5). Außerdem wurde K-40 gemessen, welches ubiquitär vorkommt. Weitere Radionuklide stammen aus den Zerfallsreihen von Uran-238 und Thorium-232, wie sie auch in den zuvor untersuchten Düngemitteln vorkommen. Das Th-232-Gleichgewicht der Tochternuklide ist gestört und die spezifische Aktivität nimmt im Laufe der Zerfallsreihe auf ein Fünftel der primären spezifischen Aktivität ab. Es werden auch Signale für I-131 und Cs-137 gemessen, die nicht aus natürlichen Quellen stammen können.

3.2.2 Ergebnis für Klärschlamm KS J Land, 195 g, 20 h Messzeit

Tab. 9 Probe KS J Land, 195 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	Nicht messbar	U-238
Pb-214	23 ± 0	U-238
Bi-214	21 ± 1	U-238
Ac-228	48 ± 2	Th-232
Pb-212	23 ± 0	Th-232
Bi-212	Nicht messbar	Th-232
Tl-208	7 ± 0,3	Th-232
K-40	600 ± 5	-
Be-7	280 ± 4	-
Cs-137	4 ± 0,2	-
I-131	Nicht messbar	-

In Tab. 9 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 18 und Abb. 19 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe im Klärschlamm KS J Land.

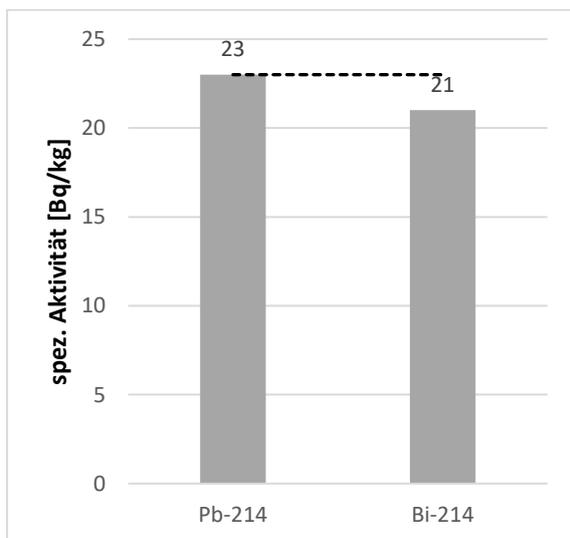


Abb. 18 Probe KS J Land, 195 g
Zerfallsreihe U-238.

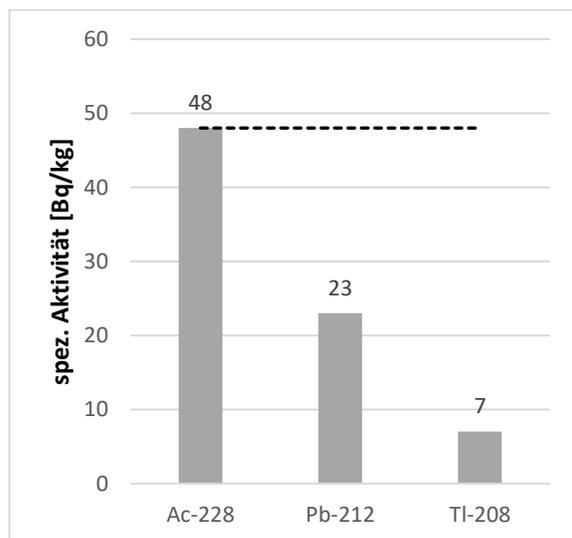


Abb. 19 Probe KS J Land, 195 g
Zerfallsreihe Th-232.

Diese Probe ist vergleichbar mit der Probe KS S Ind. Es finden sich Spuren von Nukliden der Zerfallsreihen, Cs-137 und Be-7. Letzteres liegt aber vergleichsweise zum KS S Ind in niedriger spezifischer Aktivität vor. Es kommt zu einer Störung im Gleichgewicht der Thorium-Zerfallsreihe und auf ein Absinken der spezifischen Aktivität von Ac-228 zu Tl-208 um 85 %.

3.2.3 Ergebnis für Klärschlammasche KA D, 203 g, 20 h Messzeit

Tab. 10 Probe KA D, 203 g.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg]	Zerfallsreihe
Pa-234	118 ± 6	U-238
Pb-214	76 ± 4	U-238
Bi-214	88 ± 3	U-238
U-235	13 ± 1	U-235
Ac-228	89 ± 5	Th-232
Pb-212	19 ± 1	Th-232
Bi-212	24 ± 2	Th-232
Tl-208	6 ± 2	Th-232
K-40	360 ± 6	-
Be-7	52 ± 2	-
Cs-137	1 ± 0,3	-
I-131	Nicht messbar	-

In Tab. 9 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb.18 und Abb.19 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe in der Klärschlammasche KS D.

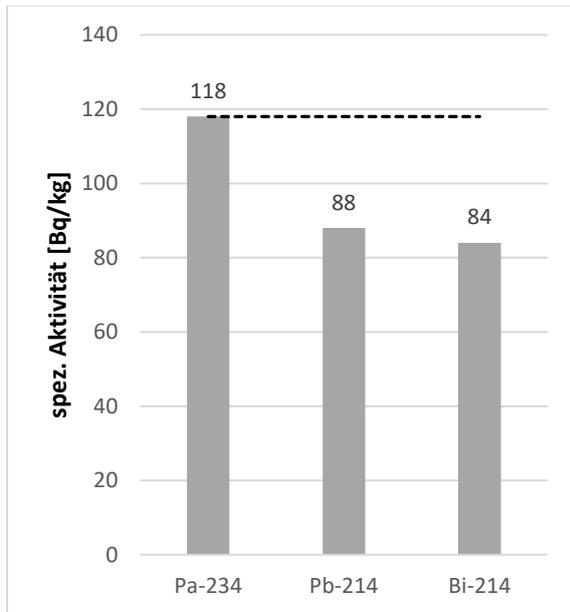


Abb. 20 Probe KA D, 203 g
Zerfallsreihe U-238.

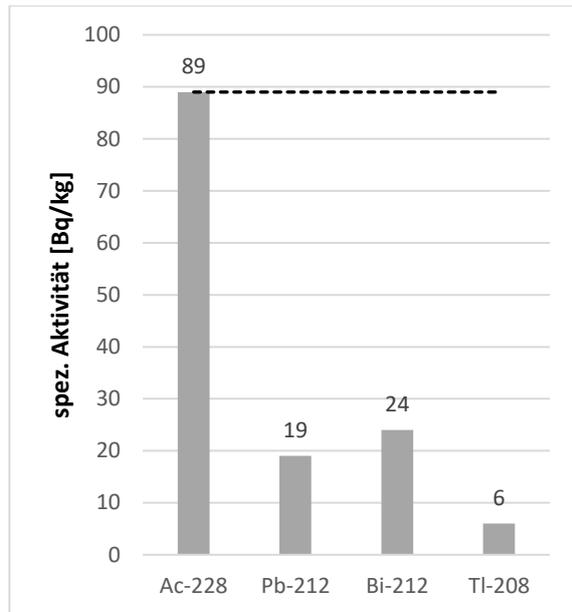


Abb. 21 Probe KA D, 203 g
Zerfallsreihe Th-232.

Diese Probe stammt aus einer großtechnischen Verbrennungsanlage, wobei durch die Entfernung des organischen Anteils und flüchtiger Anteile die spezifischen Aktivitäten radioaktiver (Schwer-)Metalle erhöht sind. Beides spiegelt sich in den Aktivitätsprofilen wider, da die oberen Nuklide der Zerfallsreihen höhere spezifische Aktivitäten aufweisen. Es kommt zu Schwankungen der spezifischen Aktivitätsverhältnisse in der Thorium-Zerfallsreihe. Die Klärschlammasche KA D wurde vor der Messung für mehrere Tage im Trockenschrank getrocknet und verblieb dort vergleichsweise lang, bis eine Trockene erreicht wurde. Das führt zum Ausgasen von Radon, welches vor den Blei-Isotopen im Gleichgewicht vorkommt und zu einer Störung desselbigen führt. Be-7 und Cs-137 können auch in dieser Probe gemessen werden. I-131 hingegen ist flüchtig und wird beim Verbrennungsprozess vollständig entfernt.

3.2.4 Ergebnis für Klärschlammasche KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, 20 h Messzeit

Aus der Klärschlammprobe KS J Gew wurde eine Klärschlammasche hergestellt. Bei der Veraschung gingen 67 % der Masse verloren.

Tab. 11 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg Asche]	Zerfallsreihe
Pa-234	Nicht messbar	U-238
Pb-214	68 ± 3	U-238
Bi-214	120 ± 3	U-238
U-235	13 ± 1	U-235
Ac-228	99 ± 3	Th-232
Pb-212	13 ± 1	Th-232
Bi-212	Nicht messbar	Th-232
Tl-208	31 ± 2	Th-232
K-40	1100 ± 6	-
Be-7	350 ± 2	-
Cs-137	1 ± 0,3	-
I-131	Nicht messbar	-

In Tab. 10 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb.20 und Abb.21 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe.

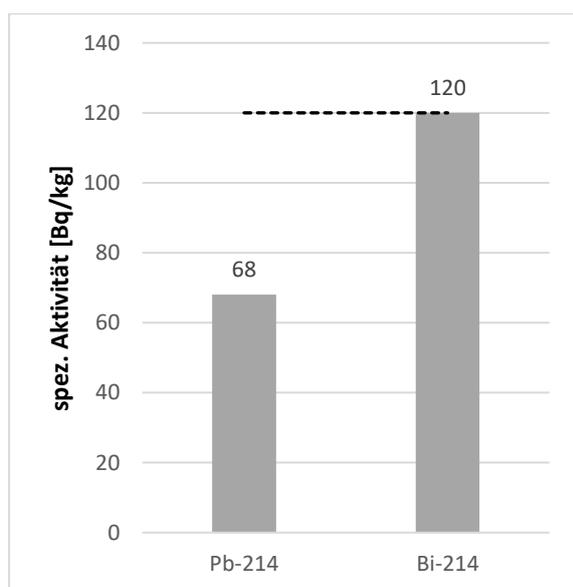


Abb. 22 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %, Zerfallsreihe U-238.

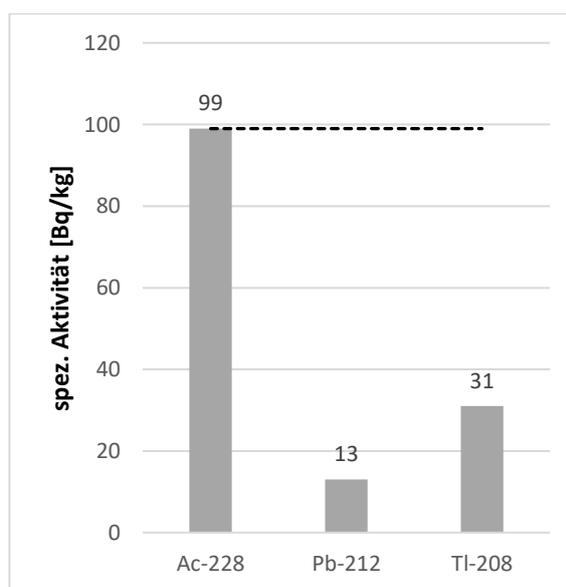


Abb. 23 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %, Zerfallsreihe Th-232.

Beim Veraschen wurde teilweise Cs-137 entfernt. Außer bei Pb-212 steigen bei allen Nukliden die spezifischen Aktivitäten an. Die Proportionen der Gleichgewichtsaktivitäten verschieben sich dabei, sodass das vorher ausgeglichene Aktivitätsverhältnis von Pb-214 und Bi-214 nun zu 1:2 umschlägt. Die Thorium-Tochternuklide stehen weiterhin nicht im Gleichgewicht, wobei auch das Verhältnis von Pb-212 und Tl-208 umgekehrt wird.

3.2.5 Ergebnis für Klärschlammasche KA S Ind, 77 g aus 204 g Klärschlamm, 20 h Messzeit

Aus der Klärschlammprobe KS S Ind wurde eine Klärschlammasche hergestellt. Bei der Veraschung der Probe KS J Gew gingen 62 % der Masse verloren.

Tab. 12 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %.

Nuklid	Spezifische Aktivität (gemittelt) [Bq/kg Asche]	Zerfallsreihe
Pa-234	Nicht messbar	U-238
Pb-214	11 ± 0	U-238
Bi-214	113 ± 5	U-238
Ac-228	62 ± 2	Th-232
Pb-212	33 ± 2	Th-232
Bi-212	Nicht messbar	Th-232
Tl-208	25 ± 2	Th-232
K-40	1100 ± 7	-
Be-7	1600 ± 6	-
Cs-137	Nicht messbar	-
I-131	Nicht messbar	-

In Tab. 12 sind die ermittelten spezifischen Aktivitäten eingetragen. Abb. 24 und Abb. 25 zeigen das Profil der spezifischen Aktivitäten der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihe in der Klärschlammasche KA S Ind.

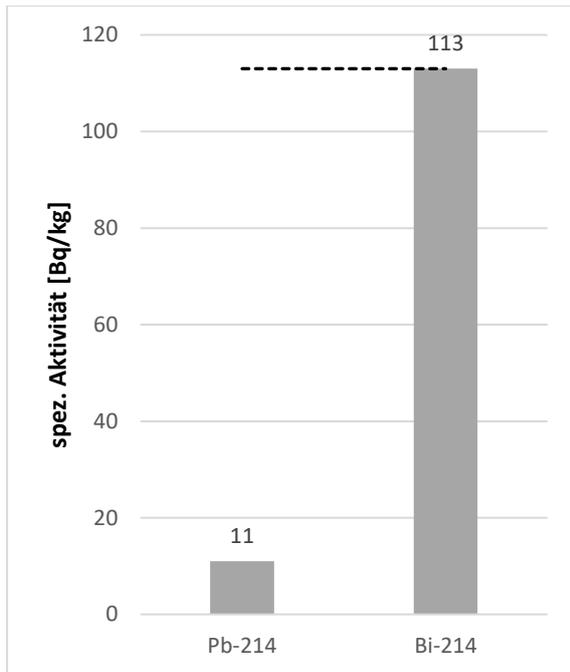


Abb. 24 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %, Zerfallsreihe U-238.

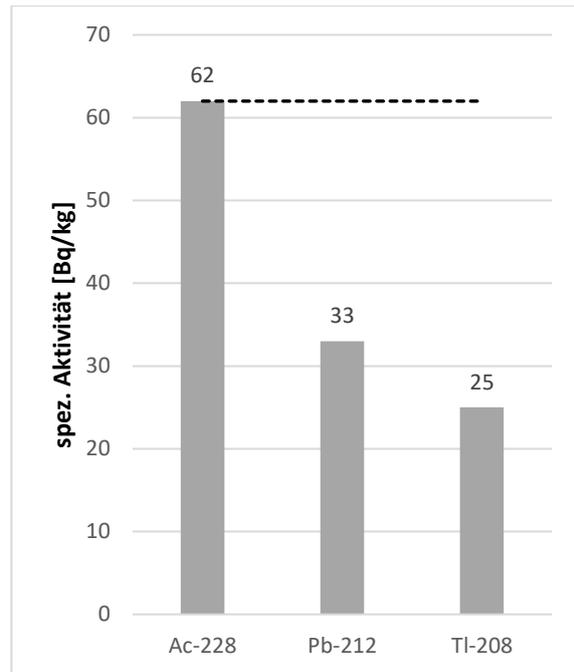


Abb. 25 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %, Zerfallsreihe Th-232.

Diese Probe weist die höchste spezifische Aktivität für Be-7 auf, weil die Beryllium-Konzentration des Klärschlammes noch erhöht wurde und Beryllium sich nicht verflüchtigt. Die spezifische Aktivität von Pb-214 sinkt, die spezifische Aktivität von Pb-212 steigt nur leicht an. Die Auswirkungen der Verbrennung scheinen auf diese Nuklide hier besonders stark zu sein. Erstaunlich ist auch, dass die spezifische Aktivität von Bi-214 des Tochternuklides von Pb-214 steigt, das Tochternuklid von Pb-212, Bi-212, allerdings nicht mehr messbar ist.

In den Klärschlämmen und Klärschlammaschen können eine Vielzahl von Nukliden gemessen werden. Es sind Zerfallsprodukte der Uran-Radium-Reihe (Bi-214, Pb-214) und der Thorium-Reihe (Ac-228, Pb-212, Tl-208) vorhanden. In der Klärschlammasche KA D kann zudem U-235 gemessen werden, welches durch die Konzentrierung des anorganischen Anteils im Spektrum sichtbar wird. Außerdem fallen andere Signale ins Auge, die Be-7, Cs-137 und I-131 zugeordnet werden und weitergehend untersucht werden. Zur Verifizierung der zugeordneten Nuklide werden mehrere Messungen mit einigen Tagen Abstand durchgeführt und Halbwertszeiten bestimmt (vgl. Kapitel 3.5). Die Verbrennung der Klärschlämme hat starke Auswirkungen auf die spezifische Aktivität der Blei-Isotope Pb-212 und Pb-214. Zurückzuführen ist der Aktivitätsrückgang hauptsächlich auf die Ausgasung der gasförmigen Radon-Nuklide, Rn-220 (bei Pb-212) und Rn-222 (bei Pb-214), deren Entweichen das Gleichgewicht stören.

3.3 Extraktionsmethoden für Nuklide aus Dünger und Klärschlamm

Möglicherweise kann durch gezielte Extraktion bestimmter Nuklide eine genauere analytische Aussage bezüglich der Aktivität und Menge erfolgen, sodass die folgenden Trennmethoden angewendet wurden. Dazu wurden folgende Verfahren getestet:

- TOPO-Extraktionsverfahren nach Bouwer
- Extraktion von Be-7 aus Klärschlamm

3.3.1 TOPO-Extraktionsverfahren nach Bouwer

Die Extraktion orientiert sich an der Methode nach [Bouwer et al.]. Eine schematische Auftragung befindet sich in Abb. 26.

Zunächst wurden 25 g Dünger oder Klärschlammrückstand in ein Becherglas gefüllt und in 100 ml konz. Salzsäure (HCl) und 50 ml konz. Salpetersäure (HNO₃) gelöst. Für die Klärschlämme sollte ein besonders breites Becherglas verwendet werden, da eine enorme Schaumbildung auftreten kann. Die Lösung wurde für etwa vier Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat mit 10 ml 2 M HNO₃ versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 2 x 50 ml Dichlormethan (CH₂Cl₂) gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit Al(NO₃)₃ gesättigt und eine 0,2 M Tri-*n*-octylphosphinoxid-Lösung (TOPO) in Toluol mit dem halben Volumen der wässrigen Phase hinzugegeben. Die beiden Phasen wurden etwa eine Minute geschüttelt und für 10 Minuten wurde auf das Einstellen des Phasengleichgewichts gewartet. Die wässrige Phase wurde verworfen. Zum Entfernen von unerwünschten Salzen und überschüssiger Nitrate wurde die organische Phase mit 2 x 75 ml 0,5 M HNO₃ gewaschen. Anschließend wurde eine gesättigte Li₂CO₃-Lösung mit dem Volumen der organischen Phase hinzugegeben und für etwa 10 Minuten geschüttelt, um das Uran in die wässrige Phase zu überführen. Diese wurde abgetrennt und mit 2 x 75 ml CH₂Cl₂ gereinigt. Die wässrige Phase wurde dann eingeeengt und tropfenweise auf ein heißes Metallplättchen für die α -Szintillationsmessung aufgetragen.

Das Produkt der Düngemittlextraktion aus 50 g Compo NovaTec Blaukorn wurde als weiß-gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 2,040 g gewonnen.

Das Produkt der Klärschlammextraktion aus 25 g KS1 Ind wurde als weiß-oranger Feststoff in einer Ausbeute von 1,974 g gewonnen.

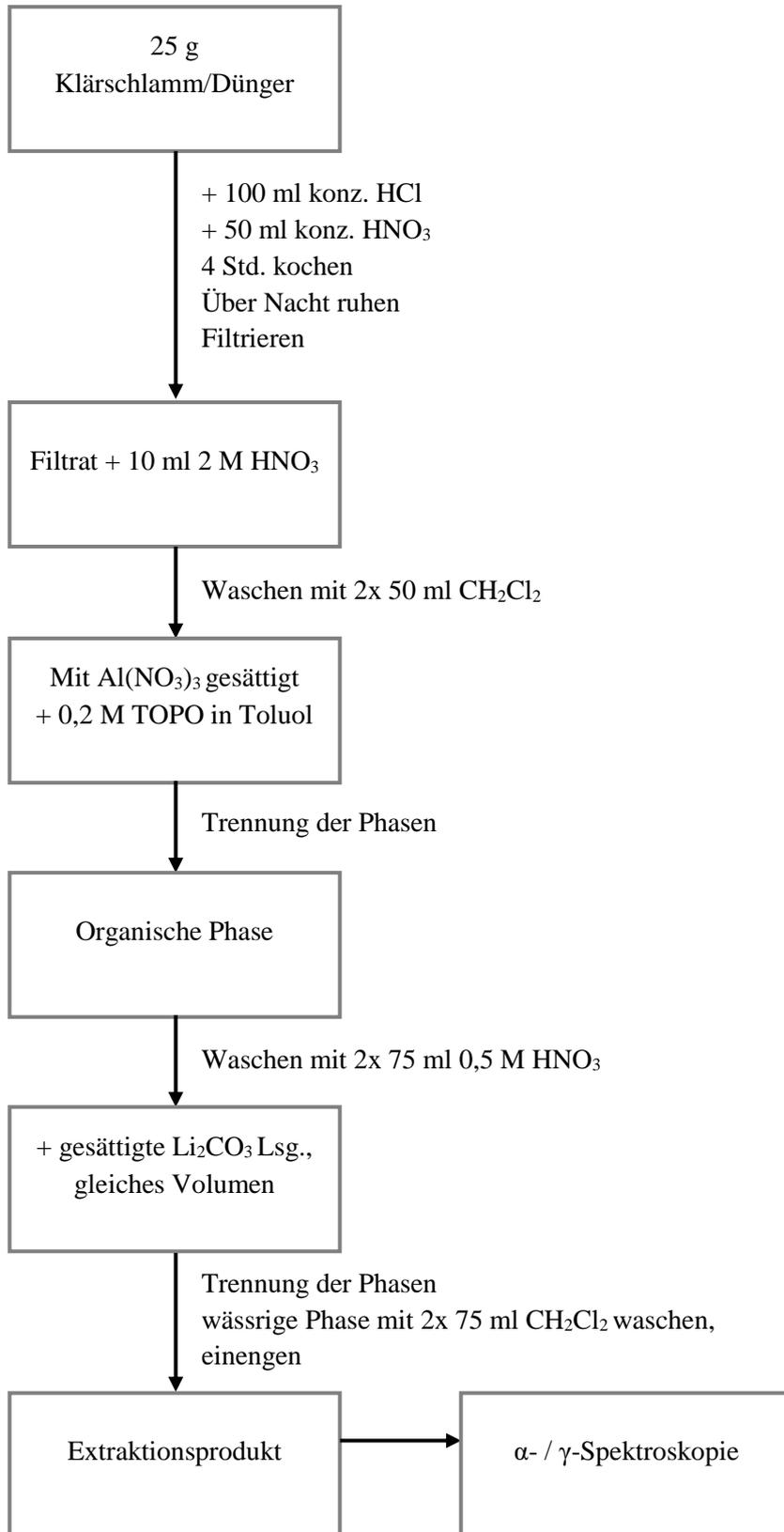


Abb. 26 Schematischer Aufbau der TOPO-Extraktion nach Bouwer.

3.3.2 Extraktion von Be-7 aus Klärschlamm

Um die hohe Aktivität von Be-7 im Klärschlamm genauer untersuchen zu können, wurde versucht dieses zu isolieren. Dazu wurden die Methoden der Beryllium-Extraktion aus Gestein [Wiesel] und der Gewinnung aus Regenwasser [Roberg] kombiniert und ein Entwurf für eine Beryllium-Extraktion aus Klärschlamm erstellt.

25 g Klärschlamm wurden mit 125 ml konz. Salzsäure (HCl) und 125 ml konz. Salpetersäure (HNO₃) aufgeschlossen. Das Gemisch wurde solange erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr aufstiegen und gefiltert. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 50 ml Dichlormethan gewaschen, um organische Verbindungen zu entfernen. Dabei ist auf die Abtrennung der Tensid-Phase zu achten. Anschließend wurden 10 mg Eisen-III-nitrat hinzugegeben und mit Natriumhydroxid der pH-Wert 10 eingestellt. Das Gemisch wurde zentrifugiert (2500x, 30 Min.), der Überstand dekantiert und der Niederschlag mit 20 ml halbkonz. HCl überführt. Dann wurde die Lösung mit 100 ml Tetrahydrofuran gewaschen und Natriumchlorid für eine Phasentrennung hinzugegeben. Außerdem wurde die Lösung mit 2 x 75 ml Diisopropylether gewaschen. Die Diisopropylether-Phasen wurden gesammelt und wiederum mit 100 ml halbkonz. HCl gewaschen. Alle wässrigen Phasen wurden vereint und erneut mit 200 ml Diisopropylether gewaschen. Vorsichtig wurde die wässrige Phase zunächst erhitzt und eingeeengt. Dabei ist zu beachten, dass sich Ether-Reste in der wässrigen Phase befinden können. Die restliche Lösung wurde eingedampft und mit MilliQ-Wasser aufgenommen, mit 50 ml Diisopropylether gewaschen, erneut zur Trockene eingeeengt und in 100 ml konz. HCl gelöst. Ein weißer Niederschlag wurde durch Filtrieren abgetrennt. Währenddessen wurde eine Säule mit Reservoir-Kugel (Länge 20 cm, Durchmesser 1,1 cm) mit dem Anionentauscher Dowex 1x8 in angesäuertem VE-Wasser vorbereitet und mit 20 ml konz. HCl konditioniert. Die wässrige Extraktionsphase wurde eingefüllt und über Nacht die Lösung über die Austauschersäule geführt. Es wurde dann mit 40 ml konz. HCl eluiert. Die braune Lösung wurde nun mit 25%-Ammoniaklösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Das Gemisch wurde zentrifugiert (2500x, 30 Min.) und der Überstand dekantiert. Der Niederschlag wurde mit 20 ml halbkonz. HCl überführt und zweimal umkristallisiert. Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Säule mit dem Kationentauscher Dowex 50x8 in angesäuertem VE-Wasser präpariert und mit 20 ml konz. HCl konditioniert. Erneut wurde die Lösung über Nacht über die Säule geführt und anschließend mit 40 ml konz. HCl eluiert. Das Eluat wurde eingeeengt und am Halbleiterdetektor gemessen.

3.4 Messung der Extraktionsprodukte

Für die Messung der Extraktionsprodukte wurden zwei Möglichkeiten genutzt. Es wurden die Extrakte gammaspektroskopisch und am α -Szintillationszähler gemessen. Für die zweite Messmethode wurden die Proben in einer Lösung aufgenommen und auf ein heißes Metallplättchen getropft. Der Rückstand wurde gewogen und über 72 Stunden gemessen.

3.4.1 Extraktion mit TOPO

Da lediglich geringe Mengen Produkt (Compo NovaTec Blaukorn: 2,040 g, KS S Ind 1,974 g) gewonnen wurden, die darüber hinaus noch mit Lithiumcarbonat verunreinigt sind, scheint die Quantifizierung mittels der α -Strahler aufgrund der Selbstabsorption in der Probe nicht möglich. Bei einer Messzeit von 72 Stunden können für das Extraktionsprodukt aus dem Dünger nur 209 Counts für 4203,7 keV (U-238) und 118 Counts für 4023,4 keV (Th-232) erfasst werden.

Für das Extraktionsprodukt aus dem Klärschlamm können nur 201 Counts für 4203,7 keV (U-238) und 88 Counts für 4023,4 keV (Th-232) erfasst werden. Das aufgenommene Spektrum zeigt, dass die Extraktionsmethode grundsätzlich funktioniert, sodass keine weiteren Signale neben den Uran-238- und Thorium-232-Peaks identifiziert werden.

Das Gammaskpektrum führt zu folgenden Aktivitäten für Compo NovaTec Blaukorn:

Tab. 13 Aktivitätswerte des TOPO-Extraktionsprodukt aus Compo NovaTec Blaukorn, 72 h Messzeit.

Nuklid	Aktivität [Bq]	Spez. Aktivität Dünger [Bq/kg]
Ac-228	$0,1 \pm 0,02$	$6 \pm 0,8$
Bi-214	$0,6 \pm 0,07$	24 ± 3
Tl-208	$0,2 \pm 0,04$	15 ± 2

Die Aktivitäten der Tochternuklide, die in Tab. 12 aufgeführt sind, erlauben hier keinen sicheren Rückschluss auf die extrahierten Uran- oder Thorium-Mengen, da die säkularen Gleichgewichte gestört sein können. Während der Extraktion können die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Tochternuklide nicht berücksichtigt werden.

Das Gammaskpektrum führt zu folgenden Aktivitäten für Klärschlamm S Ind:

Tab. 14 Aktivitätswerte des TOPO-Extraktionsprodukt aus Klärschlamm S Ind, 72 h Messzeit.

Nuklid	Aktivität [Bq]	Spez. Aktivität Dünger [Bq/kg]
Ac-228	$0,1 \pm 0,02$	$6 \pm 0,8$
Bi-214	$2 \pm 0,2$	80 ± 3
Tl-208	Nicht messbar	-

Die Extraktion scheint quantitativ nicht funktioniert zu haben, da die spezifischen Aktivitäten der gemessenen Tochternuklide nicht vereinbar mit den Messungen der Klärschlamm- und Düngemittelprobe. Maßgeblich für das Fehlschlagen werden Fe(III)-Ionen sein, da diese bei Anwesenheit von Phosphaten die Extraktion von Actinoiden und Lanthanoiden erheblich stören [Krea et al.] (vgl. Abb. 7). Der Übergang anderer Nuklide, die im γ -Spektrum gemessen werden können, wird wahrscheinlich durch die Adsorption an Li_2CO_3 verursacht.

Bei den Klärschlämmen ist die hohe Tensid- und Schaumbildner-Konzentration ein zusätzliches Problem. Trotz mehrmaligen Reinigens mit diversen organischen Lösemitteln, kommt es bei der Extraktion immer wieder zu Zwischenphasen, die die Abtrennung erschweren und damit zu Verlusten beitragen. Für analytische Zwecke ist es möglicherweise einfacher Klärschlammaschen zu verwenden, weil dann keine organischen Verbindungen mehr vorhanden sein sollten.

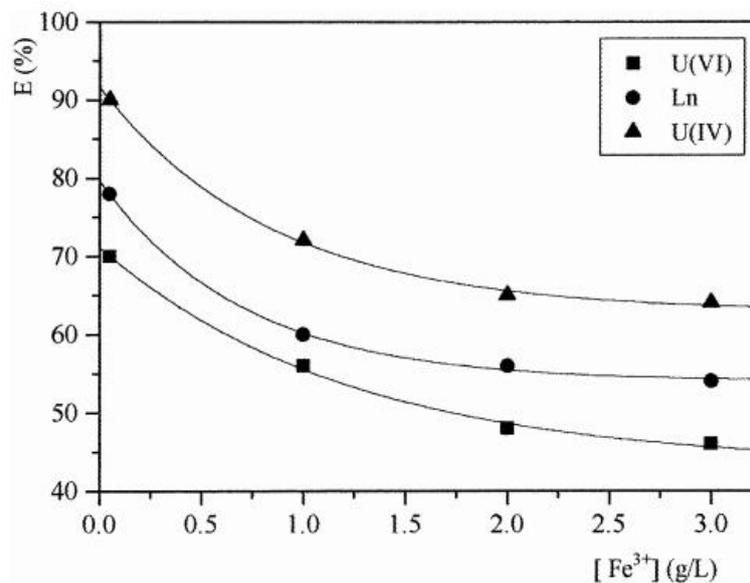


Abb. 27 Einfluss der Fe(III)-Ionenkonzentration auf die Extraktion von Uran(VI)-, Uran(IV)- und Lanthanoid-Ionen [Krea et al.].

3.4.2 Be-7 Extraktion

Die Extraktion wurde mit 25 g Klärschlamm KS S Ind durchgeführt. Das Gammapektrum zeigt, dass keine klare Abtrennung des Be-7 erfolgt ist (vgl. Anhang). Es wird davon ausgegangen, dass entweder das Austauscherharz Dowex 1x8 (100 - 200 mesh) nicht ausreichend funktionstüchtig war oder im letzten Schritt nicht genug eluiert wurde. Auch können sich Störfaktoren wie eine hohe Fremdionen-Konzentration sowie die Tensid-Konzentration belastend auf den Versuchsverlauf auswirken.

Eine Wiederholung der Extraktion sollte mit frischen Proben durchgeführt werden, weil die Halbwertszeit von 53,12 Tagen zu einem raschen Sinken der Be-7-Aktivität führt.

3.5 Identifikation anderer Radionuklide

Neben (minoren) Actinoiden und Schwermetallen können weitere Signale im Gammapektrum identifiziert werden.

Der Vergleich mit den Literaturwerten der Energien mit der Datenbank *LBNL Nuclear Data Search* liefert Hinweise auf Be-7 (477,9 keV), I-131 (364,5 keV & 637,4 keV), Cs-137 (662,0 keV) und K-40 (1460,8 keV).

Das Zerfallsgesetz kann zur Ermittlung der Halbwertszeit genutzt werden. Die erste Messung wird als Anfangsaktivität genutzt.

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$$\ln(N(t)) = \ln(N(0)) - \lambda t$$

$$\ln(I(t)) = \ln(I(0)) - \lambda t \mid \text{mit } N \propto I$$

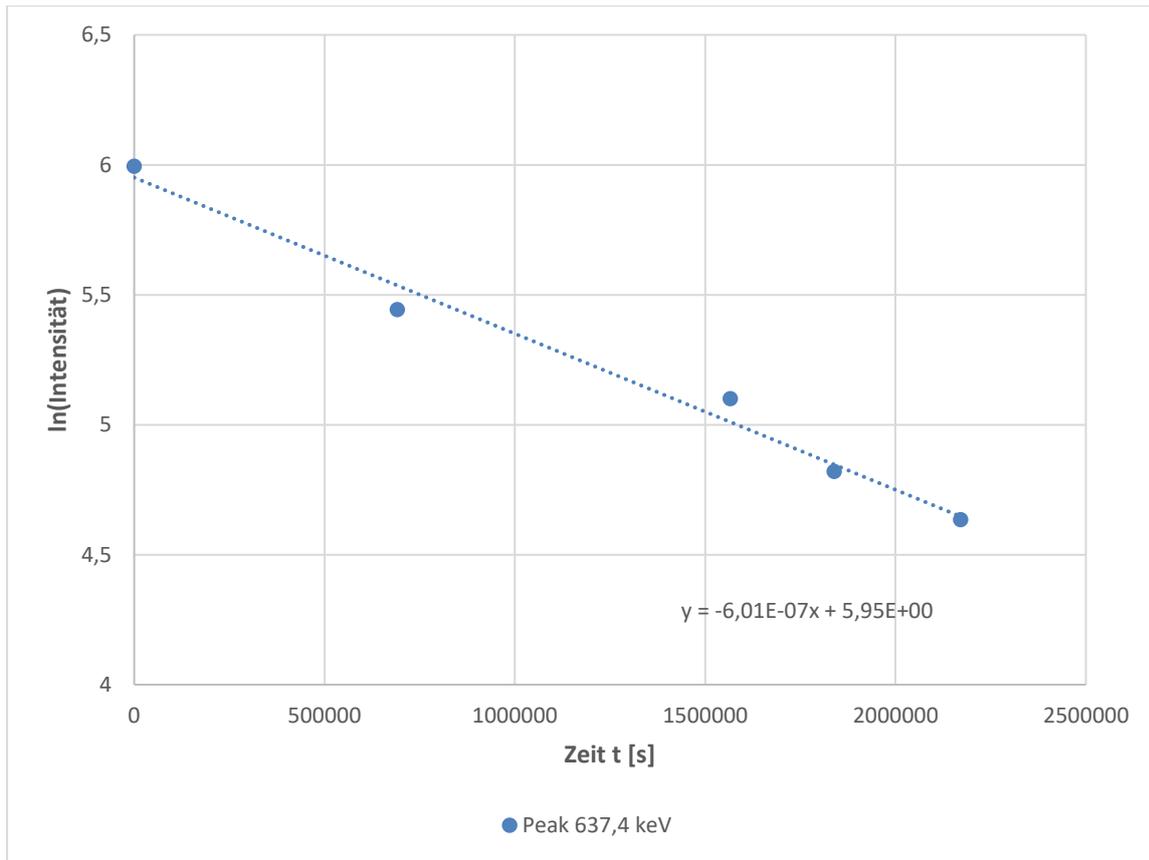


Abb. 28 Halbwertszeitbestimmung von Peak 477,9 keV.

Die Intensitäten des Peaks bei 477,9 keV werden halblogarithmisch aufgetragen (Abb. 28). Für den Peak 477,9 keV kann eine Halbwertszeit von 52,4 Tagen bestimmt werden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1,53 \cdot 10^{-7}} s = 4530000 s \cong 52,4 d$$

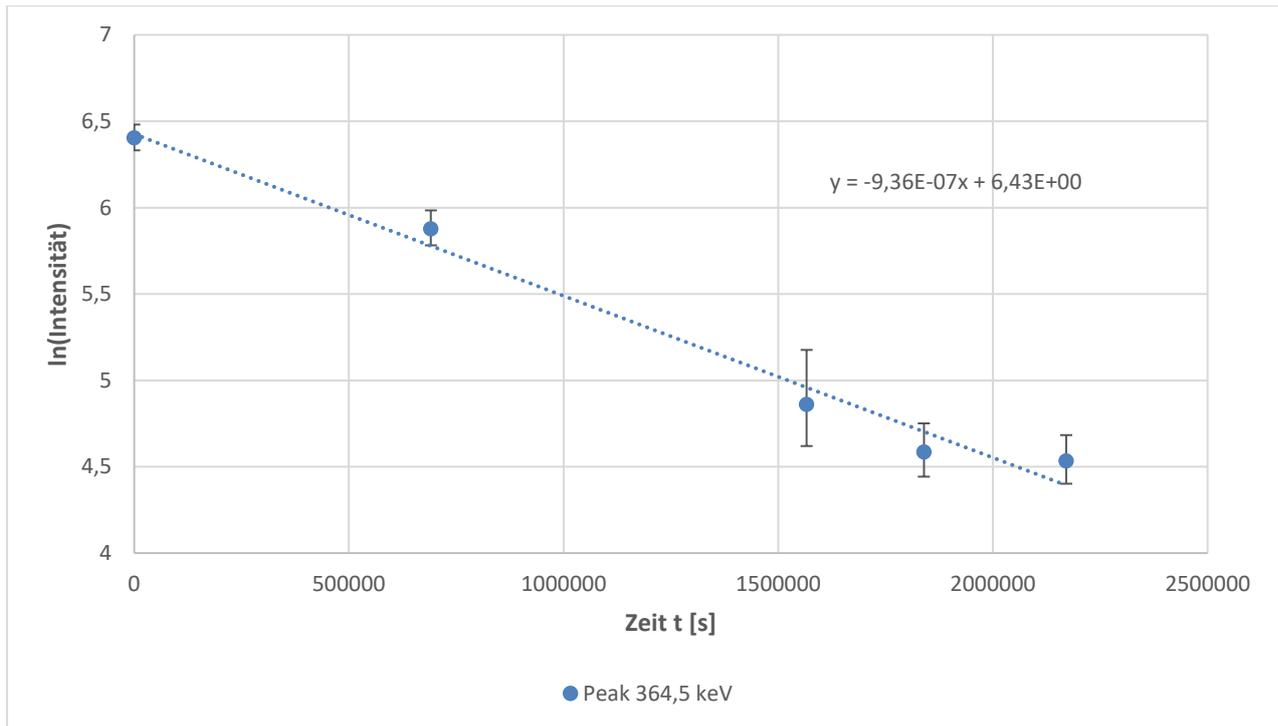


Abb. 29 Halbwertszeitbestimmung von Peak 364,5 keV.

Die Intensitäten des Peaks bei 364,5 keV werden halblogarithmisch aufgetragen (Abb. 29). Für den Peak 364,5 keV kann eine Halbwertszeit von 8,6 Tagen bestimmt werden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{9,36 \cdot 10^{-7}} s = 741000 s \cong 8,6 d$$

Bedingt durch den vorhandenen Untergrund kommt es zu geringen Abweichungen bei den ermittelten Halbwertszeiten, die dennoch ein klares Argument für Be-7 (HWZ: 53,12 Tage) und I-131 (HWZ: 8,07 Tage) in den Klärschlämmen sind. Tochternuklide aus den Uran- und Thorium-Zerfallsreihen stehen im säkularen Gleichgewicht mit ihren Mutternukliden, sodass eine gleichbleibende Aktivität bei den untersuchten Signalen festzustellen sein müsste.

Be-7 und I-131 können durch eine Halbwertszeitbestimmung identifiziert werden.

3.5.1 Herkunft der nicht-actinoiden Nuklide im Klärschlamm

Beryllium-7

Be-7 wird in der oberen Atmosphäre durch einfallende kosmische Strahlung aus Sauerstoff- und Stickstoff-Kernen durch Spallation produziert. Es entsteht deshalb kontinuierlich in geringen Mengen abhängig von äußeren Faktoren wie der Sonnenaktivität mit einer Halbwertszeit von 53,12 Tagen. Dieses sinkt auf die Erde herab und kann beispielsweise in Regenwasser gefunden und sogar extrahiert werden [Roberg]. Zudem wird es gelegentlich in

Tracer-Versuchen und industriellen Dichtigkeitsprüfungen eingesetzt, dafür wird es in Beschleunigern hergestellt.

Regenwasserhaltige Abwässer führen offenkundig zu einer Akkumulation von Be-7 in Klärschlamm. Das Isotop wurde in allen Klärschlämmen und -aschen mit unterschiedlicher spezifischer Aktivität (vgl. 7 - 11) gefunden. Beim technischen Veraschungsprozess scheint dieses aber entweder zum Teil verloren zu gehen oder die verbrannten Klärschlämme sind deutlich älter, da nur ein vermindertes Signal gemessen wurde.

Cäsium-137

Cs-137 ist ein Spaltprodukt von Kernbrennstoffen in Kernreaktoren, sowie Spalt- und Fusionswaffen. Es hat eine Halbwertszeit von 30,17 Jahren. In Europa wird es in messbaren Mengen in Böden, Pflanzen und Flüssen gefunden und es handelt sich größtenteils um Kontaminationen durch den Reaktorunfall in Tschernobyl im Jahre 1986. Damals wurden bis zu 100.000 Bq/m² an Cs-137 gemessen, wobei schon vorher 1000 Bq/m² durch Kernwaffentests abgelagert wurden [BfS].

Iod-131

Radioaktives Iod, wie I-131, wird für nuklearmedizinische Therapieverfahren, insbesondere zur Behandlung von Schilddrüsenkarzinomen verwendet. Es ist zudem ein Nuklid, welches Indizien für Reaktorunfälle oder Nukleartests liefert, da es ein Reaktornuklid ist. Es ist kein derartiges Ereignis an den Beprobungsorten eingetroffen ist. Aufgrund der Halbwertszeit von 8,02 Tagen muss es kurzfristig im Einzugsgebiet der Kläranlagen verwendet worden sein.

3.5.2 Beurteilung der nicht-actinoiden Aktivität

Auch nach der Novellierung der Klärschlammverordnung vom 24.05.2017 wird kein Grenzwert für radioaktive Stoffe festgelegt. Auch in der Düngemittelverordnung gibt es lediglich Schwermetallgrenzen und eine radiologische Betrachtung findet nicht statt. Zur Beurteilung der Proben muss deshalb die Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) herangezogen werden.

Anscheinend gibt es eine Korrelation zwischen Herkunftsort und Aktivität, da bei Probe KS S Ind jegliche Aktivitäten höher liegen als bei Probe KS J Gew. Neben der Exposition von künstlichen Radionukliden können hier auch Faktoren, wie die Größe des Einzugsgebiets, der Einwohnergleichwert, die geologische und topografische Beschaffenheit und weitere einen Einfluss haben.

3.5.3 Vorkommen von I-131 in Klärschlämmen

Für den Zeitpunkt der Probenentnahme können mit Gleichung (3) die folgenden Anfangsaktivitäten für I-131 bestimmt werden:

Tab. 15 Anfangsaktivitäten von I-131 in den Klärschlammproben.

Probe (Entnahme)	Spez. Anfangsaktivität I-131 [Bq/kg]
KS S Ind (13.10.2017, 10 Uhr)	23 ± 2
KS J Land (11.10.2017, 12 Uhr)	Nicht messbar

Nach der Strahlenschutzverordnung gelten für I-131 u.a. folgende Grenzwerte:

Tab. 16 Grenzwerte für I-131 nach der Strahlenschutzverordnung.

Freigrenze		Uneingeschränkte Freigabe	
Aktivität [Bq]	Spez. Aktivität [Bq/kg]	feste und flüssige Stoffe [Bq/kg]	feste und flüssige Stoffe bis zu 1000 t/a zur Beseitigung in Verbrennungsanlagen [Bq/kg]
10 ⁶	10 ⁵	2000	9000

Hinsichtlich der Entsorgung der Klärschlämme und des Phosphor-Recyclings sind alle Grenzwerte von Bedeutung. Bei den gewonnenen Proben wird die uneingeschränkte Freigabe der spezifischen Aktivität um das 10²-fache eingehalten. Es ist also hinsichtlich der I-131-Aktivität radiologisch unbedenklich. Sofern gleichbleibende I-131-Aktivität im Klärschlamm vorliegt, wäre die Aktivitätsfreigrenze bei ca. 50 t Klärschlamm KS S Ind erreicht.

3.5.4 Vorkommen von Be-7 in Klärschlämmen

Insgesamt können für den Zeitpunkt der Probenentnahme die folgenden Anfangsaktivitäten für Be-7 bestimmt werden:

Tab. 17 Anfangsaktivitäten von Be-7 in den Klärschlammproben.

Probe (Entnahme)	Spez. Anfangsaktivität Be-7 [Bq/kg]
KS S Ind (13.10.2017, 10 Uhr)	1170 ± 12
KS J Land (11.10.2017, 12 Uhr)	350 ± 7

Nach der Strahlenschutzverordnung gelten für Be-7 u.a. folgende Grenzwerte:

Tab. 18 Grenzwerte für Be-7 nach der Strahlenschutzverordnung.

Freigrenze		Uneingeschränkte Freigabe	
Aktivität [Bq]	Spez. Aktivität [Bq/kg]	feste und flüssige Stoffe [Bq/kg]	feste und flüssige Stoffe bis zu 1000 t/a zur Beseitigung in Verbrennungsanlagen [Bq/kg]
10 ⁷	10 ⁶	30.000	40.000

Auch die Be-7-Aktivität in den Proben erfüllt alle Anforderungen nach der StrlSchV. Be-7 ist ein NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), also nicht von der StrlSchV geregelt, sofern kein künstlicher Eintrag stattfindet. In diesem Fall wäre die Aktivitätsfreigrenze bei ca. 10 t erreicht. Wie in den Versuchen gezeigt, wird Be-7 bei der Verbrennung akkumuliert. Hier könnten hohe Konzentrationen an Be-7 eine potenzielle radiologische Belastung aus Klärschlammaschen darstellen, was aber eine weitere Analyse benötigt. Möglicherweise besteht Handlungsbedarf für eine weitere Verwendung. Aufbauend auf dem Entwurf für die Be-Extraktion aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen (vgl. Kapitel 3.3.2) kann eine genauere Untersuchung der Be-7-Gehalte erfolgen.

3.6 Vergleich des Radionuklidgehalte in Klärschlämmen, Klärschlammaschen und Dünger

Im Vergleich der Düngemittel und der Klärschlamm- und Klärschlammaschenproben fällt auf, dass neben den Nukliden aus der Uran-Radium-, Uran-Actinium- und Thorium-Zerfallsreihe geologischen Ursprungs, das kosmogene Be-7 und das anthropogene I-131 und Cs-137 gefunden werden. Die spezifischen Aktivitäten für die Actinoiden sind dabei in den Klärschlammaschen am höchsten. Thorium und seine Zerfallsprodukte spielen dabei eine übergeordnete Rolle und tragen zum großen Teil zur Aktivität der Dünger, wie auch der Klärschlämme/-aschen, bei. Zu beachten ist dabei, dass bei der Veraschung eine starke Aufkonzentrierung der Schwermetalle und damit auch der radioaktiven Metalle einhergeht, sofern diese bei der Veraschung nicht verloren gehen. Zudem werden beim Phosphat-Recycling weitere Schritte zur Extraktion und Aufreinigung des Phosphates unternommen.

Sowohl bei den Düngemitteln wie auch bei den Klärschlämmen gibt es Einflussfaktoren auf die Aktivität. Entscheidend bei den spezifischen Aktivitäten der Düngemittel ist deren Verwendungszweck und damit deren Zusammensetzung sowie die Herkunft der Rohstoffe. Bei den Klärschlämmen sind es lokale Einflussfaktoren, die natürliche wie anthropogene Ursachen haben können.

Düngemittel, wie auch Klärschlämme und Klärschlammaschen sollten radiologisch kontinuierlich begutachtet werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Düngemittel, Klärschlämme und Klärschlammaschen radiochemisch untersucht, um eine Aussage darüber treffen zu können, welche radioaktiven Stoffe in Düngemitteln und Klärschlamm bzw. deren Aschen zu finden sind.

Es konnte festgestellt werden, dass sowohl in mineralischen Düngern wie in Klärschlämmen und Klärschlammaschen große Mengen der erwarteten Nuklide K-40, Uran- und Thorium-Isotope sowie deren Zerfallsprodukte enthalten sind. In Klärschlämmen bzw. deren Aschen können außerdem kosmogen gebildetes Be-7 und Rückstände von anthropogen erzeugtem I-131 und Cs-137 festgestellt werden. Bei der Verbrennung von Klärschlämmen kommt es zur Entfernung flüchtiger Radionuklide. Dies kann direkt bei I-131 und Cs-137 gemessen werden und bei Pb-212 und Pb-214 über die spezifischen Aktivitäten in den Aschen gemessen werden.

Des Weiteren wurde eine Extraktionsmethode für Actinoide erprobt. Die Methode mittels TOPO für Uran und Thorium konnte qualitativ durchgeführt werden. Eine Quantifizierung war anhand der Ergebnisse nicht möglich. Die Verfeinerung des Verfahrens und eine Extraktion ausgehend von den Klärschlammaschen sind interessante Ansätze für weitergehende Studien. Eine Verringerung der Messzeit könnte mit den Extraktionsmethoden nicht erreicht werden. Die Verwendung eines Marinelli-Bechers erweist sich allerdings als solide Methode, um schon nach 20 Stunden aussagekräftige Spektren aufzunehmen.

Um das Be-7 zu quantifizieren, wurde ein Trennungsgang für Be-7 aus Klärschlämmen entworfen und getestet. Die Vielzahl an Stoffen in den Klärschlämmen oder ein funktionsuntüchtiges Austauscherharz haben dazu geführt, dass keine saubere Abtrennung erfolgen konnte. Weil Be-7 auch nach dem Veraschungsprozess der Klärschlämme in der Probe größtenteils verbleibt, könnte eine Isolierung daraus einfacher gelingen. Zu beachten ist, dass Be-7 eine Halbwertszeit von 53,17 Tagen besitzt und die Be-7-Inhalte rasch abnehmen. So ist das Fehlen eines ausgeprägten Be-7-Signals im Spektrum der beprobten Klärschlammasche D Gew ist wahrscheinlich nicht durch den Verbrennungsprozess bedingt, sondern durch das Alter der Brennstoffe.

In Hinblick auf die Schwermetallanreicherung während der Verwendung von Klärschlämmen und Klärschlammaschen als Düngemittel ist festzustellen, dass die Klärschlammaschen mit 120 Bq/kg (KA J Land) und 113 Bq/kg (KA S Ind) die höchsten spezifischen Aktivitäten für die U-238-Zerfallsprodukte aufweisen. Diese Produkte sind zunächst unbedenklich. Wichtige Faktoren für eine radiologische Bewertung hinsichtlich der Verwertung von Klärschlammaschen als Düngemittel oder Düngemittelzuschlag werden die Austragungsmenge und Aufarbeitungsart dieser sein. Die Enden dieser Rohstoffketten sind deswegen radiologisch von besonderem Interesse und sollten weitergehend untersucht werden.

5 Literaturverzeichnis

[Bergs]

Bergs, C.G., *Neuerungen im Abfall- und Düngerecht – Auswirkungen auf die Verwertung und Beseitigung von Klärschlämmen*, **2010**.

[BfS]

Bundesamt für Strahlenschutz, *Strahlenthemen: Die Kontamination von Lebensmitteln nach der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl*, **2016**, S. 1.

[Bouwer et al.]

Bouwer, E.J., McKleen, J.W., McDowell, W.J., In: *Health Physics* 34, **1978**, S. 345.

[Cordell et al.]

Cordell, D., Drangert, J.-O., White, S. *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*, In: *Global Environmental Change*, 19, **2009**, S. 292 - 305.

[Kratz et al.]

Kratz, S., Schnug, E. *Schwermetalle in P-Düngern*, In: *Special Issue* 286, **2005**, S. 39.

[Krea et al.]

Krea, M., Khalaf, H., *Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture*, **2000**, S. 218.

[Roberg]

Roberg, R., *Herstellung und Charakterisierung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser*, **2016**.

[Römer et al. I]

Römer, W., Keller, H., *Vergleich der Kupfer-, Zink- und Cadmiumaufnahme durch Spinatwurzeln nach Applikation von Cu-, Zn- und Cd-Nitrat bzw. –Citrat in der Nährlösung. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraumes.*, **2000**, S. 42 - 48.

[Römer et al. II]

Römer, W., Gründler, M., Güthoff, F., *U-238, U-235, Th-232 und Ra-226 in einigen ausgewählten Rohphosphaten, Phosphatdüngern, Boden- sowie Pflanzenproben aus einem P-Düngungsversuch*, In: *Journal für Kulturpflanzen*, **2010**, S. 200 - 210.

[Scheidig]

Scheidig, K., *Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm*, In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall Nr.11, **2009**, S. 1138 - 1146.

[StrlSchV]

Anlage III (zu §§ 3, 8, 10, 18, 20, 29, 43, 44, 45, 50, 53, 65, 66, 68, 70, 71, 105, 106, 107, 117), *Freigrenzen, Freigabewerte für verschiedene Freigabearten, Werte der Oberflächenkontamination, Liste der Radionuklide im radioaktiven Gleichgewicht*, Tabelle 1.

[UBA I]

Umweltbundesamt, Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A. *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*, **2013**, S. 40.

[UBA II]

Umweltbundesamt, Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A. *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*, **2013**, S. 22.

[UBA II]

Umweltbundesamt, Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A. *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*, **2013**, S. 26.

[U.S. Geological Survey]

U.S. Department of the Interior, *U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries*, **2017**, S. 142.

[Wentao et al.]

Wentao, J., Weiping, C., Chang, A.C., Page, A.L., *Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review*, In: *Environmental Pollution*, **2012**, S. 44 - 53.

[Wiesel]

Wiesel, H., *Untersuchung des in-situ gebildeten kosmogenen Radionuklids ¹⁰Be zur Rekonstruktion der Bedeckungsgeschichte antarktischer Gesteinsproben*, **2011**, S. 41 - 44.

6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Weltweiter Rohphosphatabbau seit 1900 und geschätzte Reserven in Megatonnen [Cordell et al.].....	4
Abb. 2 Weltweite Phosphatreserven, insgesamt ca. 71.000 Mio. t [UBA I].....	5
Abb. 3 Düngemittel im Marinelli-Becher, Compo NovaTec Blaukorn (o. l.), Compo Koniferen Langzeitdünger (o. r.), gpi 5+8+5 (u. l.), Gardenline Rasendünger (u. r.).....	7
Tab. 1 Düngemittel und deren Zusammensetzung.....	7
Tab. 2 Klärschlamm- und Klärschlammaschenproben, Probenherkunft und Beprobungsdatum.	8
Abb. 4 Aufarbeitungsschema der Klärschlammproben.....	10
Abb. 5 Klärschlamm in den verschiedenen Aufarbeitungsschritten: getrockneter Klärschlamm, nach erstem Veraschungsschritt, nach erstem Veraschungsschritt (gemörsert), Endprodukt nach zweiter Veraschung (v.l.).....	10
Tab. 3 Effizienzbestimmung mittels ausgewählter Energien der Standards IAEA-RGK1, IAEA-RGU1, IAEA-RGTh1.....	12
Abb. 6 Effizienzkurve für die Messburg Graz.....	13
Abb. 7 Gamma-Spektrum von 406 g Compo Blaukorn, stripped, Nuklididentifizierung.....	15
Tab. 4 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g.....	16
Abb. 8 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g Zerfallsreihe U-238.....	17
Abb. 9 Compo NovaTec Blaukorn, 406 g Zerfallsreihe Th-232.....	17
Tab. 5 gpi 5+8+5, 319 g.....	18
Abb. 11 gpi 5+8+5, 319 g Zerfallsreihe U-238.....	18
Abb. 12 gpi 5+8+5, 319 g Zerfallsreihe Th-232.....	18
Tab. 6 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g.....	19
Abb. 13 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g Zerfallsreihe U-238.....	19
Abb. 14 Compo Koniferen-Langzeitdünger, 411 g Zerfallsreihe Th-232.....	19
Tab. 7 Gardenline Rasendünger, 302 g.....	20
Abb. 15 Gardenline Rasendünger, 302 g Zerfallsreihe U-238.....	21
Tab. 8 Probe KS S Ind, 204 g.....	22
Abb. 16 Probe KS S Ind, 204 g Zerfallsreihe U-238.....	23
Abb. 17 Probe KS S Ind, 204 g Zerfallsreihe Th-232.....	23
Tab. 9 Probe KS J Land, 195 g.....	24
Abb. 18 Probe KS J Land, 195 g Zerfallsreihe U-238.....	24
Abb. 19 Probe KS J Land, 195 g Zerfallsreihe Th-232.....	24
Tab. 10 Probe KA D, 203 g.....	25
Abb. 20 Probe KA D, 203 g Zerfallsreihe U-238.....	26
Abb. 21 Probe KA D, 203 g Zerfallsreihe Th-232.....	26
Tab. 11 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %.....	27
Abb. 22 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %, Zerfallsreihe U-238.....	27
Abb. 23 Probe KA J Gew, 65 g aus 195 g Klärschlamm, Glühverlust 67 %, Zerfallsreihe Th-232.....	27
Tab. 12 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %.....	28
Abb. 24 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %, Zerfallsreihe U-238.....	29
Abb. 25 Probe KA S Ind, 77 g Asche aus 204 g Klärschlamm, Glühverlust 62 %, Zerfallsreihe Th-232.....	29
Abb. 26 Schematischer Aufbau der TOPO-Extraktion nach Bouwer.....	31
Tab. 13 Aktivitätswerte des TOPO-Extraktionsprodukt aus Compo NovaTec Blaukorn, 72 h Messzeit.....	33

Tab. 14 Aktivitätswerte des TOPO-Extraktionsprodukt aus Klärschlamm S Ind, 72 h Messzeit.	34
Abb. 27 Einfluss der Fe(III)-Ionenkonzentration auf die Extraktion von Uran(VI)-, Uran(IV)- und Lanthanoid-Ionen [Krea et al.].	34
Abb. 28 Halbwertszeitbestimmung von Peak 477,9 keV.	36
Abb. 29 Halbwertszeitbestimmung von Peak 364,5 keV.	37
Tab. 15 Anfangsaktivitäten von I-131 in den Klärschlammproben.	39
Tab. 16 Grenzwerte für I-131 nach der Strahlenschutzverordnung.	39
Tab. 17 Anfangsaktivitäten von Be-7 in den Klärschlammproben.	40
Tab. 18 Grenzwerte für Be-7 nach der Strahlenschutzverordnung.	40

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Fabian Roemer, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

Radiochemische Untersuchung von Düngemitteln und Klärschlämmen

selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Köln, 5.1.2018
