

Movilidad de Isótopos de Radioelementos Naturales en Fosfoyeso

/ SILVIA M. PÉREZ-MORENO (1*), ELISA RODRÍGUEZ (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (2), MANUEL J. GÁZQUEZ (1), JUAN PEDRO BOLÍVAR (1)

(1) Departamento de Física aplicada, Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

El fosfoyeso es el principal residuo generado en la producción de ácido fosfórico, principal materia prima de los fertilizantes fosfatados, y procede del tratamiento químico con ácido sulfúrico a que se somete la roca fosfatada ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Dicha materia prima contiene altas concentraciones de impurezas (Si, Al, Fe y Ti), elementos traza (Sr, Cr, V, Zn, Y, Ni, Ba) y radionucleidos naturales (^{210}Po , e isótopos de U y Th), que tras el proceso industrial quedan presentes en el fosfoyeso (Bolívar et al., 2009). Se estima que, aproximadamente, por cada tonelada de ácido fosfórico producido, se generan de 4.5 a 5.5 toneladas de fosfoyesos.

En España, concretamente en Huelva, la producción de ácido fosfórico, y por consiguiente la generación de fosfoyesos, se inició en 1965, y se mantuvo activa durante unos 45 años (hasta diciembre de 2010). A lo largo de este tiempo, los fosfoyesos han sido almacenados en pilas que alcanzan unos 5 m de altura y cubren una superficie de aproximadamente 1000 ha. Se estima que se han depositado más de 100 Mt de fosfoyesos. Dichos depósitos se encuentran localizados en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, una zona estuarina de marismas saladas con un alto valor ecológico, declarada una Reserva de la Biosfera por la Unesco en 1983, y conocida como Ría de Huelva.

Una de las mayores preocupaciones que envuelve a la balsa de fosfoyesos es su impacto radiológico. Varios estudios (Rentería-Villalobosa et al., 2010) determinaron que los fosfoyesos, compuestos principalmente por sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se encuentran enriquecidos en isótopos de

la serie del uranio (^{210}Po , ^{238}U y ^{230}Th) procedentes de la roca fosfática usada como materia prima. La concentración típica de uranio de dicha roca varía entre 700 a 2600 Bq kg^{-1} (Mas et al., 2006), dependiendo de su origen, encontrándose en equilibrio secular con el resto de radioisótopos. Durante el proceso de producción del ácido fosfórico, dicho equilibrio se rompe, y cada radionúclido se distribuye de forma independiente atendiendo a su solubilidad. Se ha estimado que más del 95% del contenido total de ^{226}Ra y ^{210}Pb - ^{210}Po contenido en la roca fosfatada es transferido a los fosfoyesos, mientras que el uranio es transferido de forma muy variable entre un 5-20% (Bolívar et al., 1996).

El motivo de preocupación procede de la capacidad de lixiviación de los fosfoyesos, y por tanto la contaminación de las aguas del entorno de las balsas. Dado que sobre el 50% de los depósitos se encuentran sin restaurar, y por tanto abiertos al medio ambiente, pueden ser afectados por las variaciones de marea y precipitaciones, que provocan la disolución de los elementos contenidos en los fosfoyesos, de modo que pueden ser transferidos a las aguas y, finalmente a los seres vivos.

Los potenciales riesgos radiológicos y químicos del material dependen directamente de su capacidad para liberar contaminantes. En las

condiciones ambientales habituales en las que está expuesta la balsa de fosfoyesos, sólo una proporción del contenido total de los contaminantes serán móviles y/o biodisponibles. La movilidad y la toxicidad de elementos en el entorno dependen de la forma química a la que estén unidos a la fase sólida, es decir, a la especiación química de los residuos sólidos.

El propósito de este trabajo es aplicar el procedimiento optimizado de extracción secuencial "BCR" (Community Bureau of Reference), para evaluar la movilidad de los radioelementos naturales (Po, U y Th), contenidos en los fosfoyesos almacenados en los depósitos de Huelva.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para aplicar el procedimiento propuesto en este trabajo se ha seleccionado un punto de muestreo de la zona no restaurada, del que fueron tomadas 6 muestras en profundidad con una barrena hasta alcanzar el basamento de marisma, de 50 en 50 cm aproximadamente, siendo el espesor de cada muestra en torno a 5 cm, y unos 3 m el espesor del depósito en dicha zona.

El grado de movilidad de los radionucleidos en las muestras se estudió aplicando el procedimiento de extracción secuencial BCR (Sahuquillo et al., 1999), basado en tres etapas de

Fracción	Extractante	Condiciones operación	
F1	Soluble en agua/ácido	40 mL de 0.11M CH_3COOH	Agitación durante 16 h a TA (*).
F2	Reducible	40 mL de 0.5M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2)	Agitación durante 16 h a TA.
F3	Oxidable	10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2) + 10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2), añadir 50 mL de 1M NH_4OAc (pH 2)	Digestión durante 1h a TA (con agitación manual ocasionalmente). Digestión durante 1 h a 85 °C; digestión durante 1 h a 85 °C; y agitación durante 16 h a TA.
FR	Residual	10 mL de agua regia 3:1 (12M HCl + 15.8M HNO_3)	Digestión durante 16h a TA; Digestión a TE (*) durante 2 h.

Tabla 1. Extracción secuencial BCR. (TA(*): Temperatura ambiente. TE(*): Temperatura de ebullición).

palabras clave: Fosfoyeso, Movilidad, Radionucleidos, BCR, Extracción secuencial.

key words: Phosphogypsum, Mobility, Radionuclide, BCR, Sequential extraction.

extracción (Tabla 1). Se ha tomado 1 g de cada muestra de fosfoyesos, seca y homogeneizada, para realizar las extracciones secuenciales de radionucleidos.

Cada una de las fracciones extraídas en el método de extracción secuencial (BCR modificado), ha sido sometida a un procedimiento radioquímico secuencial con tributilfosfato (TBP) y purificación con resina de intercambio iónico, donde se aislaron los isótopos de Po, U y Th. Tras el aislamiento, el U y Th fueron electrodepositados sobre discos de acero inoxidable, mientras que el Po fue auto-depositado en discos de plata. Posteriormente, utilizando detectores semiconductores (tipo PIPS) de Si de implantación iónica, EG & G Ortec, han sido medidas las concentraciones de actividad de los diferentes isótopos.

RESULTADOS

Las concentraciones totales de ^{210}Po (470-1000 mBq g $^{-1}$), ^{238}U (75-400 mBqg $^{-1}$) y ^{230}Th (400-1000 mBq g $^{-1}$) obtenidas por digestión ácida directa de las distintas muestras varían, y no se observa tendencia alguna con la profundidad. Este resultado es esperable si se tiene en cuenta que la composición del fosfoyeso sólo depende del tipo de roca fosfatada (materia prima del proceso industrial), modificaciones en el proceso industrial y del tiempo almacenado en la balsa, lo que hace que, la composición y propiedades iniciales del fosfoyeso almacenado sea muy variable en profundidad, según los resultados obtenidos en este trabajo, así como en extensión según otros estudios realizados (Mas et al., 2006).

Los resultados obtenidos, tras aplicar el procedimiento BCR, se han representado en las Fig. 1-3. En ellas se representa la cantidad de ^{210}Po , ^{238}U y ^{230}Th extraídos para cada fracción, con respecto al total recuperado (F1+F2+F3+FR).

El polonio presenta una cierta dispersión entre los porcentajes extraídos dependiendo de la muestra, pero estos no dependen de la profundidad a la que fueron tomadas. Según el promedio de las fracciones extraídas, el mayor porcentaje de polonio se encuentra en la fracción residual (58 ± 4 %), constituyendo las fracciones móviles un 42%.

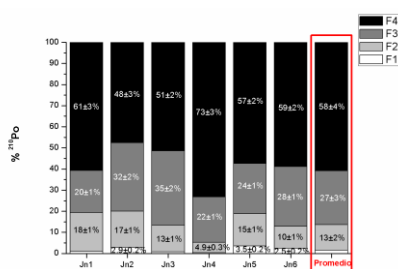


fig 1. Porcentajes de ^{210}Po extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.

Para el uranio, al igual que con el polonio, existe cierta dispersión entre los porcentajes extraídos dependiendo de la muestra, aunque dicho comportamiento no presenta ninguna tendencia con la profundidad. Se aprecia que el mayor porcentaje extraído de ^{238}U está contenido en la fracción 3 (45 ± 3 %), representando la fracción móvil (F1+F2+F3) aproximadamente un 72% de lo extraído. El resto (28 ± 4 %) queda en la fracción fija.

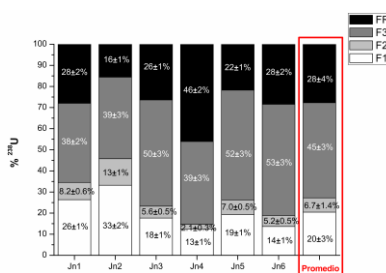


fig 2. Porcentajes de ^{238}U extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.

La distribución de torio en las fracciones es totalmente diferente al polonio y al uranio, tal y como se ha comentado antes. En este caso los resultados son muy uniformes para todas las muestras de fosfoyesos, pero tampoco presenta ninguna tendencia con la profundidad. Prácticamente la totalidad de ^{230}Th extraído queda en la fracción no móvil (98%), representando sólo el 2% la fracción móvil.

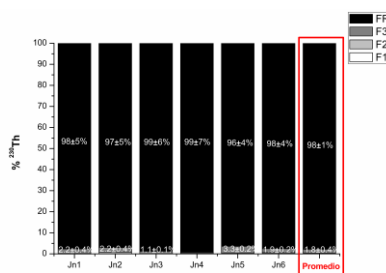


fig 3. Porcentajes de ^{230}Th extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este estudio indican que: (i) La movilidad del torio en fosfoyesos es muy baja. (ii) Por el contrario, el polonio y el uranio muestran una relativa movilidad. Por tanto, si se consideran las condiciones a las que están expuestas las balsas de fosfoyesos (inviernos lluviosos y veranos secos y cálidos), las fracciones más contaminantes para el medio ambiente son la intercambiable (F1) y la oxidable (F3), lo que implica que aproximadamente el 30% del contenido en Polonio y el 65% del contenido total de uranio podría liberarse al medio acuático en balsas sin restaurar. Si consideramos que en estos depósitos se almacenan sobre 1.2·10 6 t de fosfoyeso, existen unos 3.0·10 13 Bq de ^{210}Po y 2.6·10 13 Bq de ^{238}U potencialmente móviles.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

Bolívar J.P., Martín J.E., García-Tenorio R., Pérez-Moreno J.P., Mas J.L. (2009): Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Appl. Radiat. Isot.*, **67**, 345–356.

Rentería-Villalobosa M., Vioquea I., Manteroa J., Manjóna G. (2010): Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *J. Hazard. Mater.*, **181**, 193–203.

Bolívar J.P., García-Tenorio, R., García-Leon, M. (1996): On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **214**, 77-88.

Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M. (1999): Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Act.*, **382**, 317-327.

Mas J.L., San Miguel E.G., Bolívar J.P., Vaca F., Pérez-Moreno J.P. (2006): An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. *Sci. Total Environ.*, **364**, 55–66.