

CARACTERIZAÇÃO RADIOLÓGICA E MINERALÓGICA DE UM ATERRO DE FOSFOGESSO

RADIOLOGICAL AND COMPOSITIONAL ASSESSMENT OF A PHOSPHOGYPSUM STOCK PILE AREA

Madruga, M.J., Prudêncio, M.I., Corisco, J., Marques, R., Santos, M., Reis, M., Paiva, I., Dias, M.I.

Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10 (km 139,7), 2695-066 Bobadela, Portugal;

madruga@ctn.tecnico.ulisboa.pt

INTRODUÇÃO

Aterro de fosfogesso do Lavradio (~1,3 Mt), margem sul do estuário do Tejo



- Herança do passado industrial (CUF, Quimigal).
- Resíduo da produção de ácido fosfórico (1950 -1990) usado na produção de fertilizantes fosfatados.
- Teor elevado em materiais radioativos naturais (TENORM -Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material).

Fosfogessos: problema ambiental e fonte de recursos



Talude do aterro do Lavradio na frente estuarina

- Impacte ambiental depende das opções de tratamento.
- A investigação procura usos seguros e sustentáveis.
- Legislação e recomendações de instituições (IAEA, ICRP, IRPA, WHO) - segurança e qualidade do ambiente e do Homem

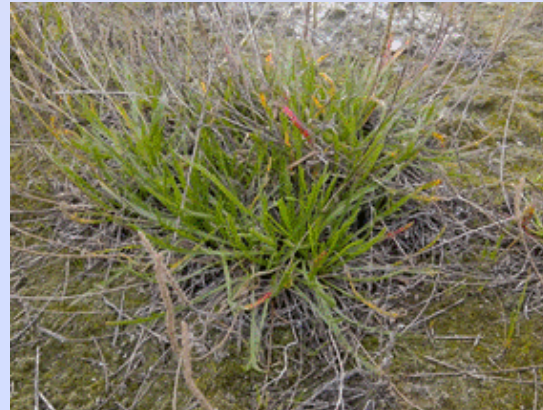
- Estudos em Portugal: incorporação em cimentos e aplicação de bactérias sulfato-reductoras para biotransformação.

OBJECTIVOS

- ✓ **Caracterização do depósito de fosfogesso: teor em radionuclidos, metais, terras raras e fases cristalinas.**

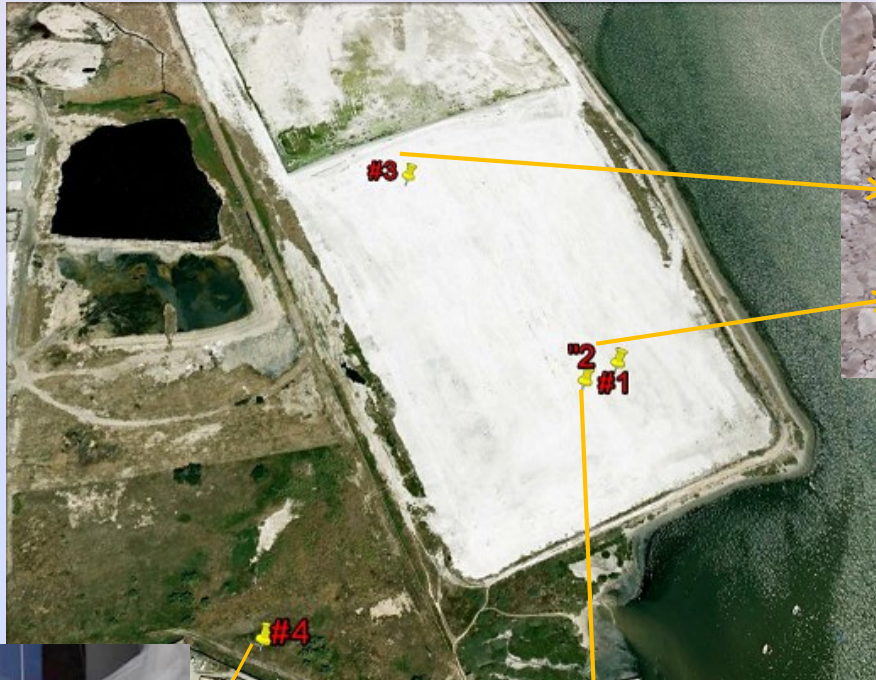


- ✓ **Influência sobre o povoamento vegetal residente no aterro**



- ✓ **Caracterização das áreas envolventes – análise de solos.**

**4 pontos de
colheita**



Terreno de fosfogesso



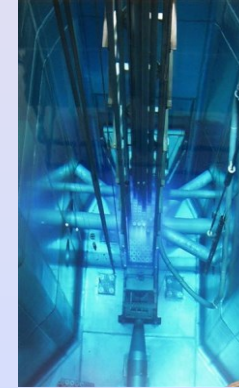
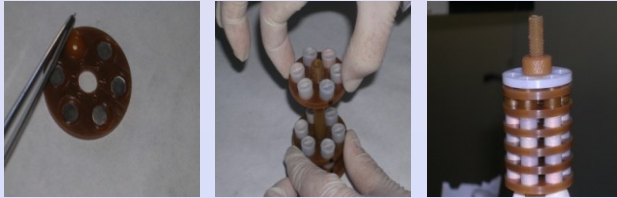
Solos da área envolvente



**Planta herbácea no
fosfogesso (fam.
Plantaginaceae)**

✓ **Análise química: Análise por activação com neutrões (AAN)**

- irradiação das amostras no Reactor Português de Investigação (CTN/IST)



- espectrometria gama para determinação da concentração total de 30 elementos químicos, incluindo terras raras* (Na, K, Fe, Sc*, Mn, Cr, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La*, Ce*, Nd*, Sm*, Eu*, Tb*, Dy*, Yb*, Lu*, Hf, Ta, W, Th e U)



✓ **Análise mineralógica: Difraccção de raios X (DRX)**

- agregados não orientados ($\phi < 1 \text{ mm}$)

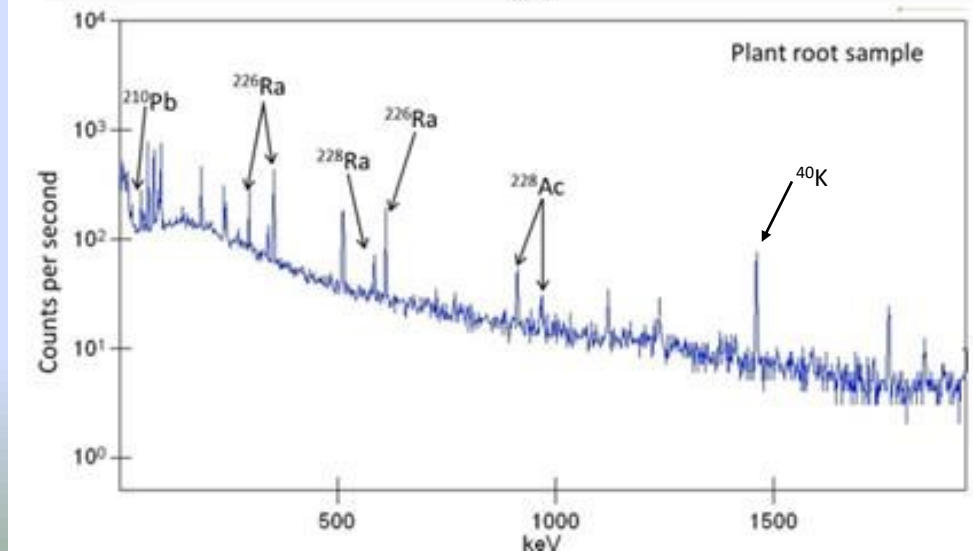
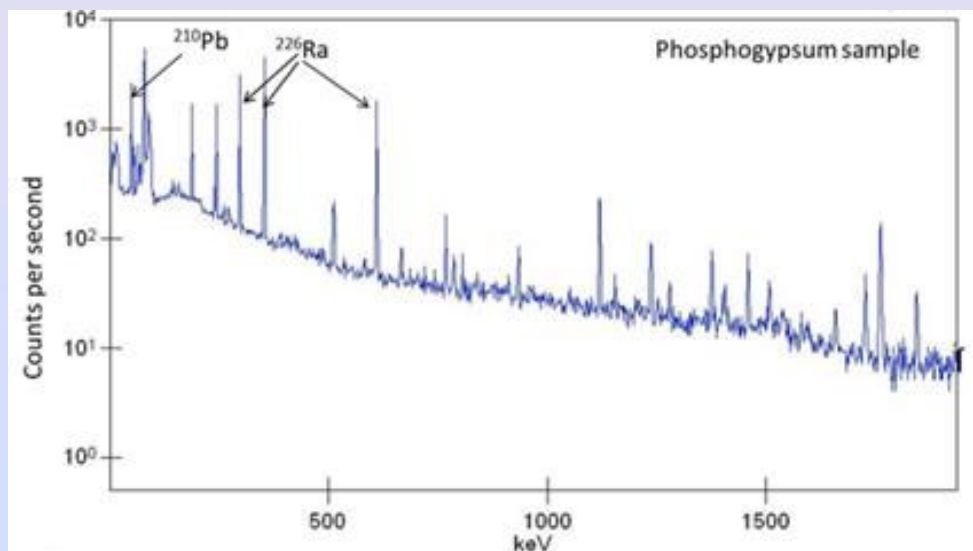


✓ **Análise radioactiva – espectrometria gama**

Detectores HP Ge



Espectros de emissão de energia



Radionuclidos de interesse

Radionuclido	Energia (keV)
K-40	1460,82
Pb-210	46,50
Ra-226	295,22 (Pb-214)
	351,92 (Pb-214)
	609,31 (Bi-214)
Ra-228	338,32 (Ac-228)
	911,20 (Ac-228)
	968,96 (Pb-212)
U-235	143,77

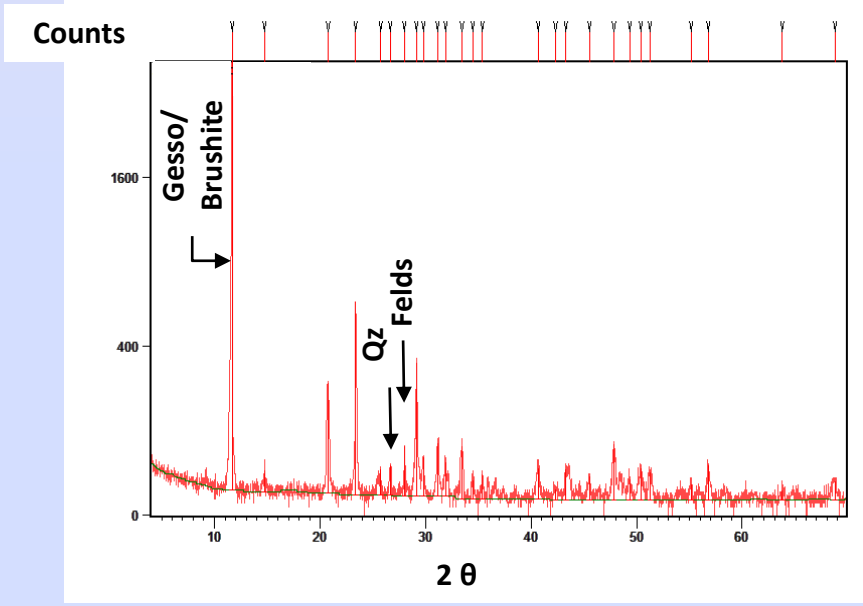
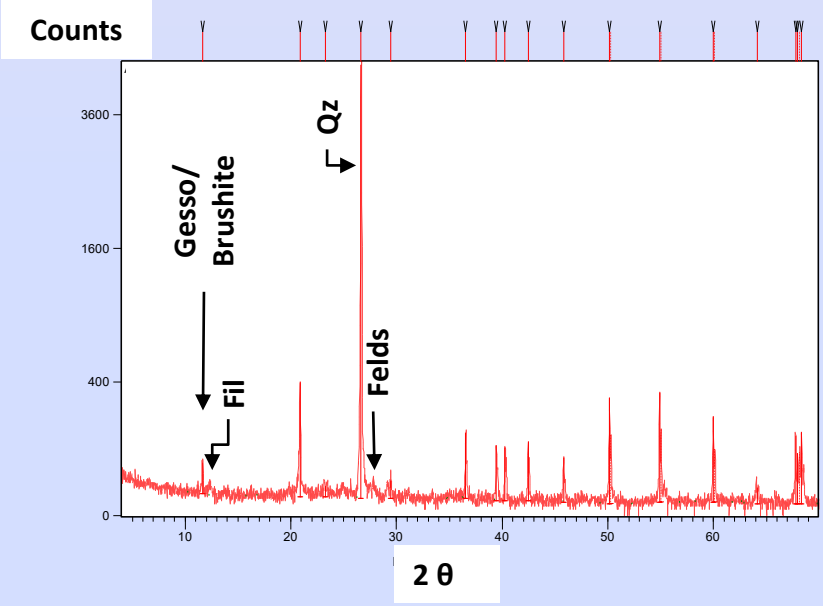
Composição mineralógica

Solo (488#4)

Fosfogesso (491#2)

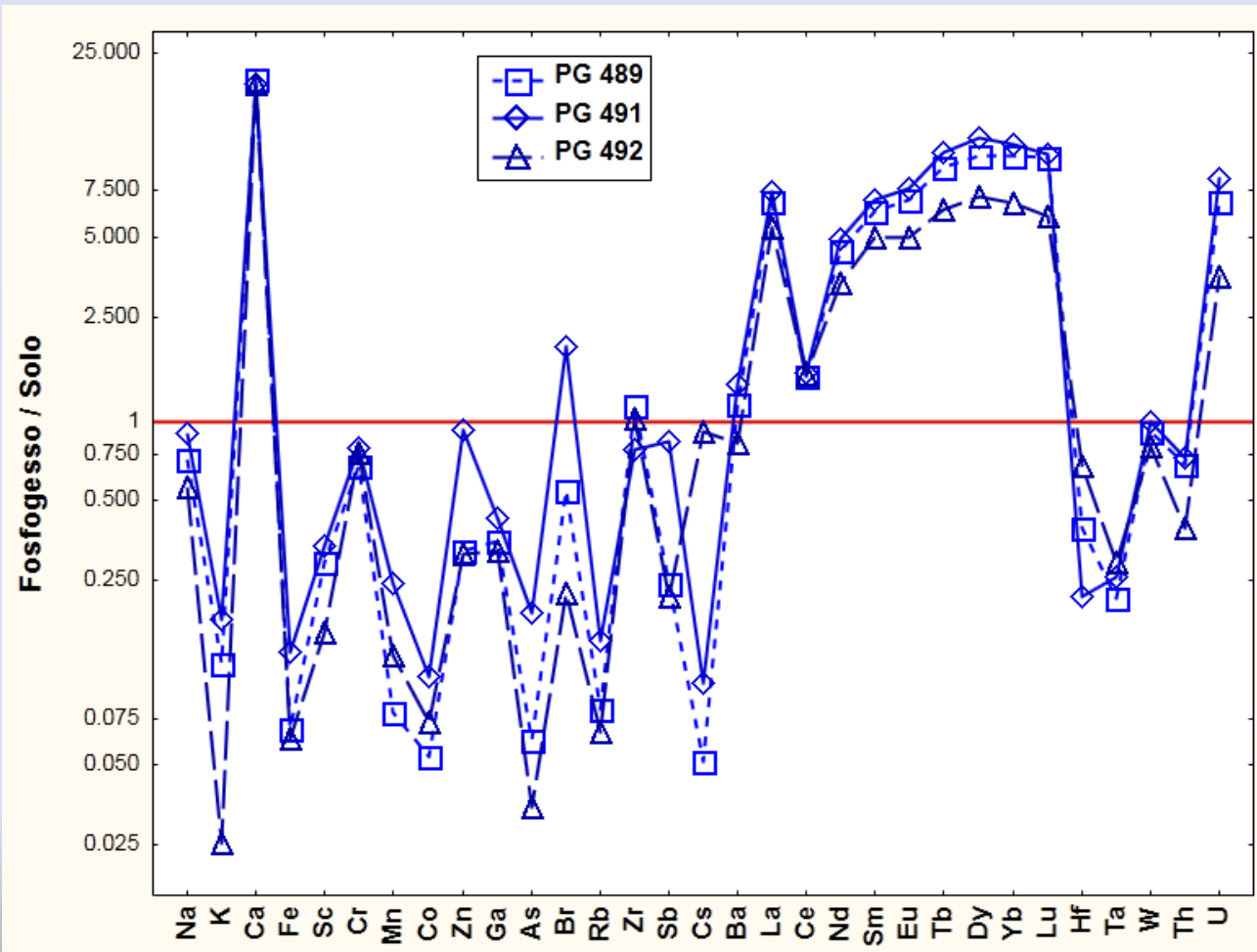
**Quartzo, feldspatos e filossilicatos
(traços de gesso/brushite)**

**Gesso, brushite
(traços de feldspatos e quartzo)**

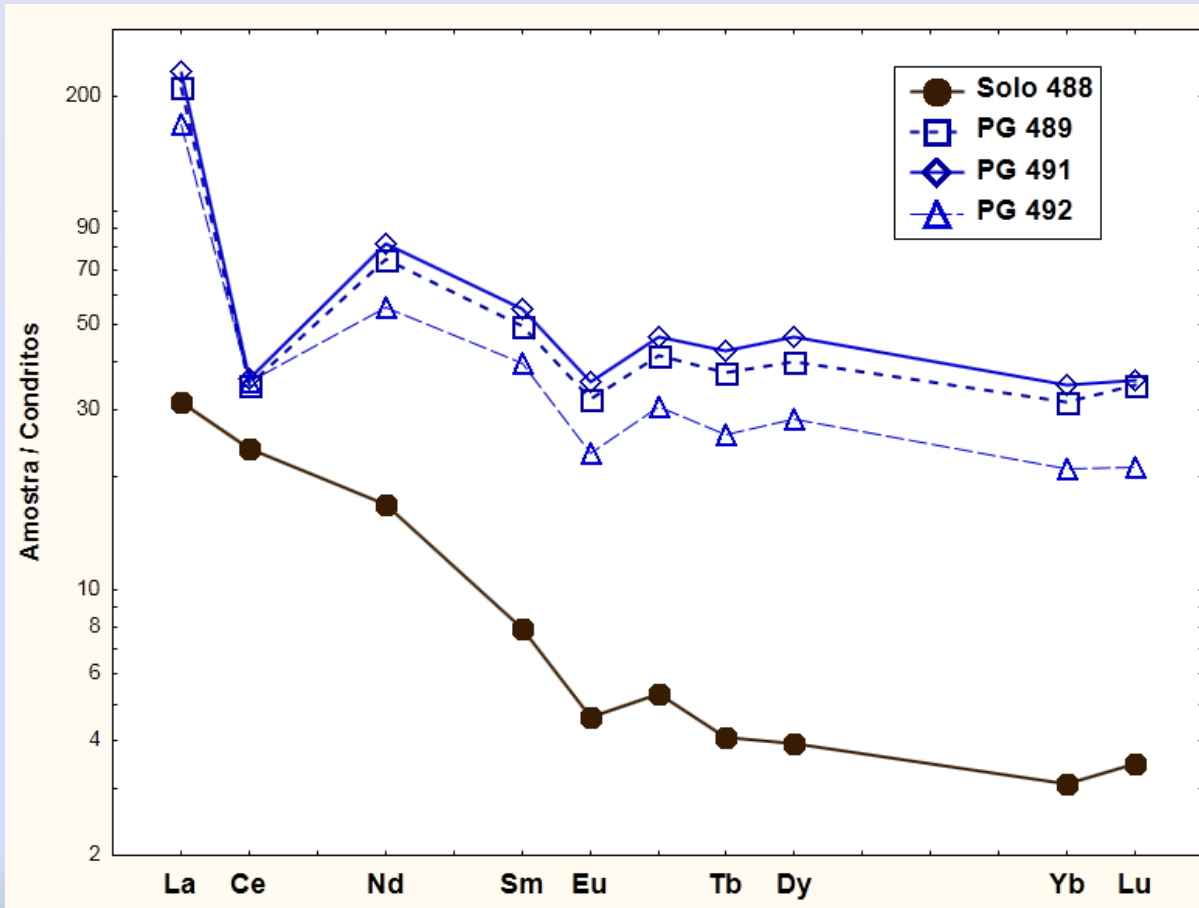


Gesso - $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 Brushite - $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Fosfogesso (PG) – apresenta teores significativamente mais elevados de cálcio, terras raras (TR), e urânio do que no solo



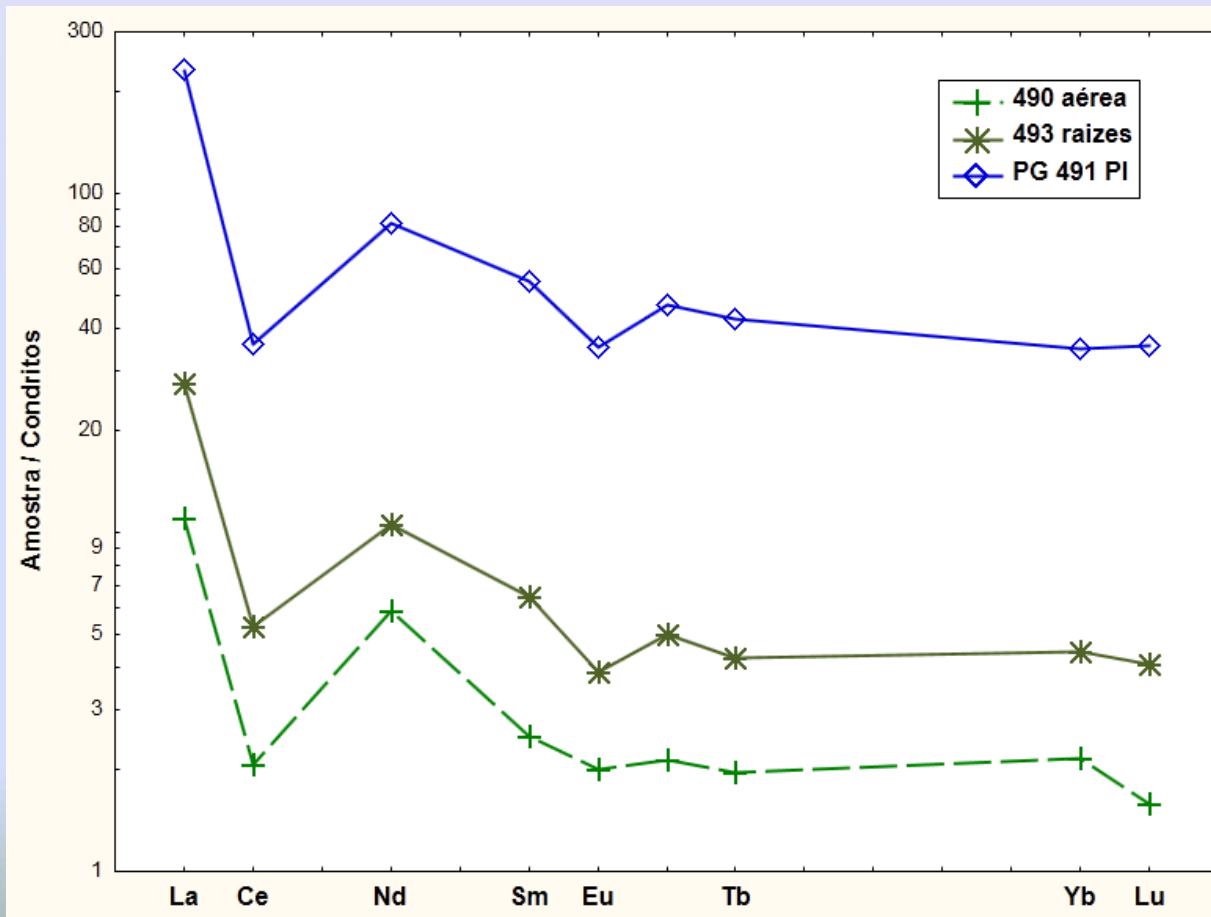
**Fosfogesso – teores elevados de TR
anomalia negativa de Ce acentuada – herdada da matéria prima
(fosforites)**



Solo – padrão típico de solo desenvolvido em sedimentos

Comparado com o substrato de fosfocesso, a planta apresenta:

- teores de TR inferiores
- padrão das TR nas raízes semelhante
- diminuição da anomalia negativa de Eu na parte aérea

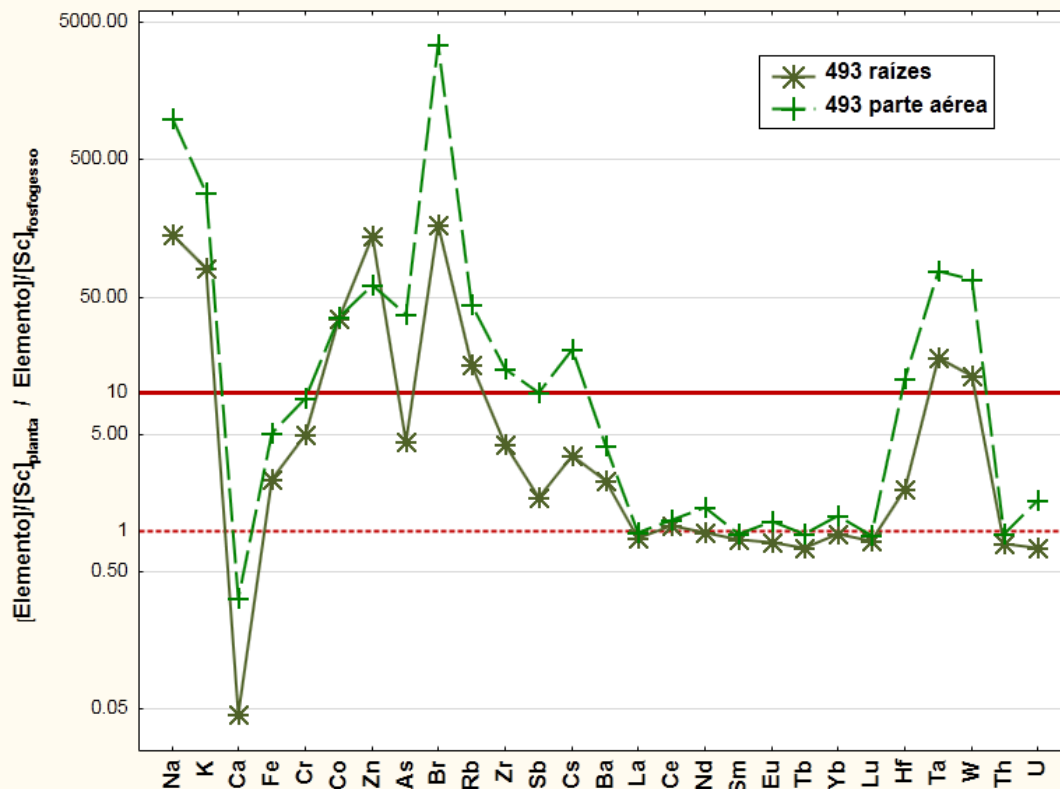


Factores de enriquecimento (FE) (usando o escândio como elemento conservativo)

Elementos enriquecidos significativamente (FE > 10) na planta:

- nas raízes e parte aérea: Na, K, Co, Zn, Br, Rb, Ta, W
- na parte aérea: ainda As, Zr, Cs e Hf

➔ Maior biodisponibilidade



Urânio, tório e Terras Raras não estão enriquecidos na planta.

O cálcio é o elemento menos enriquecido na planta.

- O urânio e o tório são mais absorvidos pela planta do que o cálcio.
- O urânio é mais translocado do que o tório

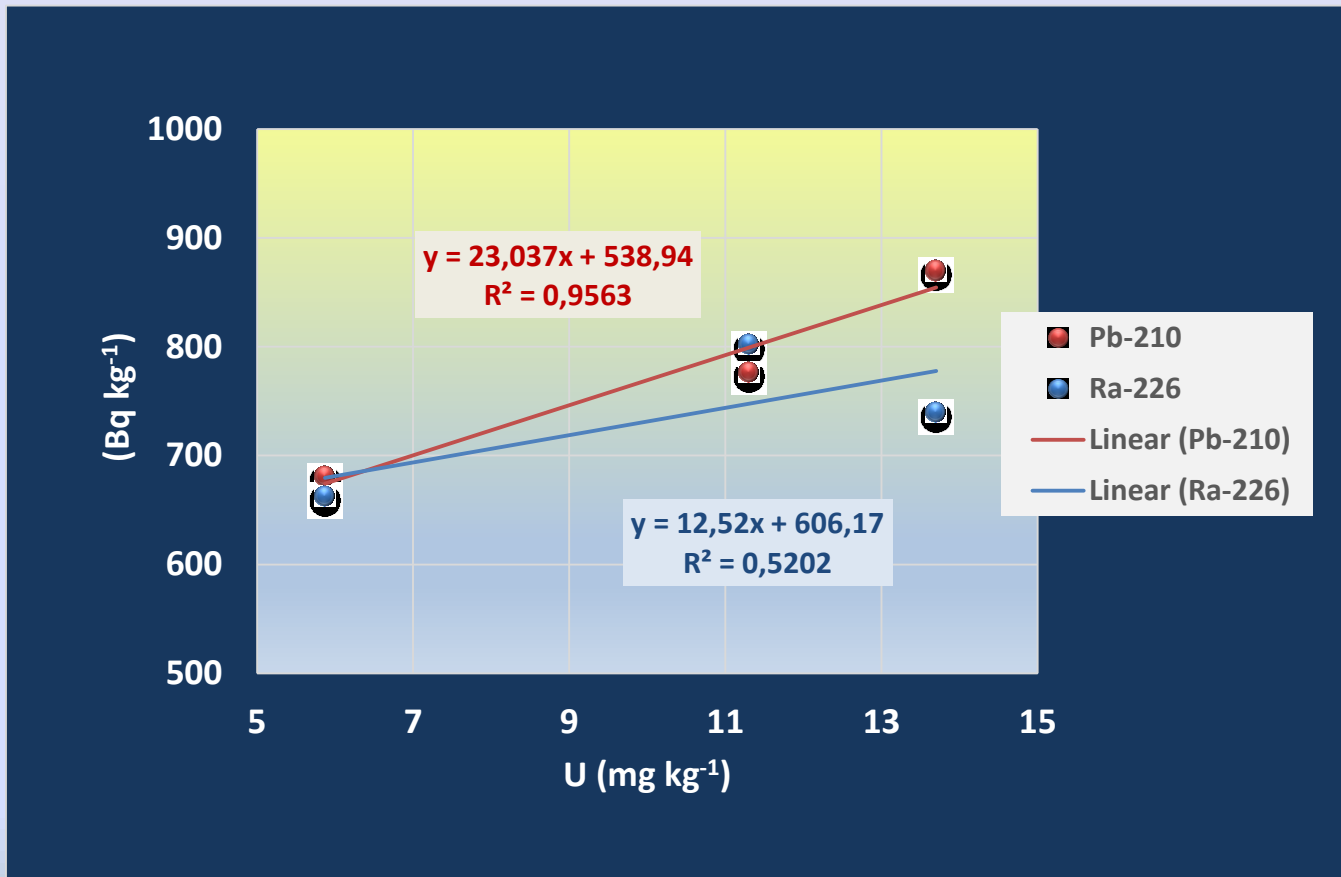
Radionuclidos no fosfogesso, plantas residentes e solo de área envolvente

Amostra (código#local)	Actividade $\pm 2\sigma$ (Bq kg ⁻¹ seco)				
	U-235	Ra-226	Pb-210	Ra-228	K-40
Fosfogesso (489#1)	22,6 \pm 8,9	802 \pm 45	777 \pm 112	n.d	n.d
Fosfogesso (491#2)	12,5 \pm 9,4	740 \pm 41	870 \pm 125	n.d	93 \pm 43
Planta-raízes (493 #2)	n.d.	138,2 \pm 9,8	255 \pm 41	3,6 \pm 2,0	277 \pm 37
Planta-parte aérea (490#2)	n.d.	108,0 \pm 4,8	92 \pm 14	n.d.	351 \pm 33
Fosfogesso (492#3)	20,3 \pm 9,7	663 \pm 36	681 \pm 97	n.d.	n.d.
Solo (488 #4)	2,5 \pm 1,4	45,4 \pm 2,3	51,5 \pm 7,9	11,3 \pm 1,2	162 \pm 14

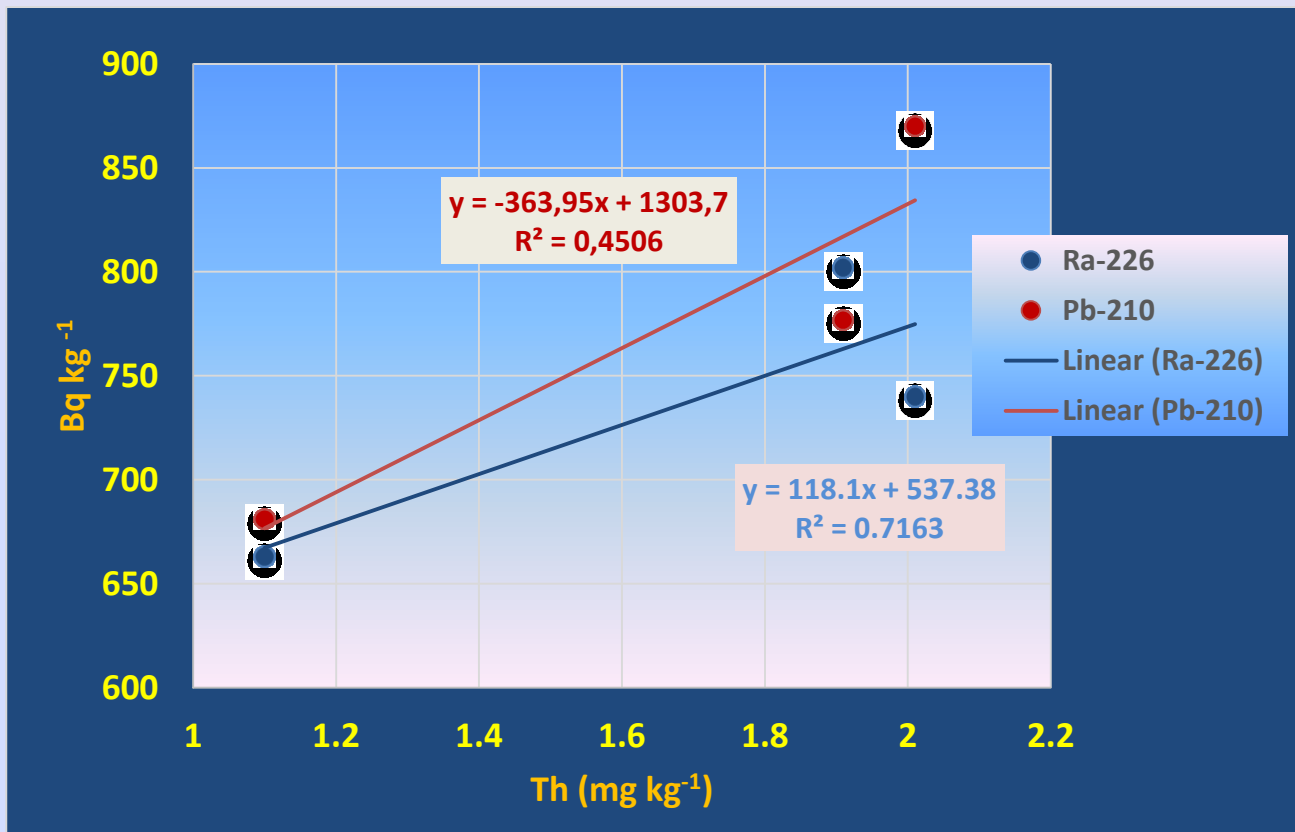
- ✓ Fosfogesso - predominam elementos da série de ²³⁸U (²²⁶Ra e ²¹⁰Pb) como na rocha fosfatada original.
- ✓ Solo – ocorrência das séries naturais ^{235,238}U e ²³²Th.
- ✓ Planta acumula K em concentrações muito superiores às do substrato (evidência de transporte activo).
- ✓ Biodisponibilidade de ^{235,238}U e ²²⁶Ra no fosfogesso evidenciada na planta.

Correlação positiva entre as concentrações de ^{226}Ra – ^{210}Pb e U total* no fosfocesso

* $^{238}\text{U} = 99,27\%$



Correlação positiva entre as concentrações de ^{226}Ra – ^{210}Pb e Th total no fosfogesso



A abundância de ^{226}Ra e ^{210}Pb é proporcional à dos elementos antecedentes na série radioactiva ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \dots \rightarrow ^{226}\text{Ra} \dots \rightarrow ^{210}\text{Pb}$)

Fluxo de acumulação: fosfogesso → planta
CR: “concentration ratio” (planta/fosfogesso)



CR partes aéreas

^{226}Ra : 0,146 (Ca: 0,016)
 ^{210}Pb = 0,106

CR raiz

^{226}Ra : 0,187 (Ca: 0,006)
 ^{210}Pb = 0,293

- ✓ CR ^{226}Ra superior a CR Ca total (consistência com factor de enriquecimento de Ca muito baixo: <0,05 raiz; <0,5 p. aéreas).
- ✓ CR de ^{210}Pb é maior na raiz.

^{210}Pb e ^{226}Ra na planta

Fluxo de translocação: raiz \rightarrow partes aéreas
TF: “translocation factor” (p.aéreas/raiz)



^{226}Ra : 0,781 (Ca: 2,484)

^{210}Pb : 0,361

- ✓ Fluxo de ^{210}Pb às partes aéreas é inferior ao de ^{226}Ra \rightarrow toxicidade do Pb (efeitos na fotossíntese, permeabilidade da membrana celular, etc.).
- ✓ Discriminação nos fluxos de translocação de ^{226}Ra e do análogo químico Ca (assume-se um fluxo $^{226}\text{Ra}/\text{Ca}$ por canais de Ca).

Agradecemos à empresa Baia do Tejo S.A. (<http://www.baiadotejo.pt/>), detentora dos terrenos onde assenta o aterro de fosfogesso do Lavradio, por todo o apoio concedido à nossa iniciativa.

Obrigado pela atenção