

Teneur en uranium, thorium et radioactivité de quelques engrais domestiques

Georges Beaudoin et Gabrielle Bouchard,
Département de géologie et de génie géologique

Dominic Larivière
Département de chimie

Présenté au Bureau d'audiences publiques en environnement

11 novembre 2014



UNIVERSITÉ
LAVAL

Résumé

La teneur en uranium, thorium, et le rayonnement ionisant de 12 échantillons d'engrais domestique et en vrac, disponibles dans la région de Québec a été mesuré par spectrométrie de masse inorganique, compteur Geiger et analyse spectrale d'émetteurs gamma. La teneur en uranium est entre $< 0,001$ mg/g (ou ppm) et 141 ppm, alors que la teneur en thorium se situe entre 0,009 à 3,4 ppm. Trois échantillons contiennent des teneurs élevées en uranium, soient entre 25 et 141 ppm U, les 9 autres contiennent moins de 1 ppm U. Le rayonnement ionisant mesuré au compteur Geiger varie entre 0 et 59 coups/minute, le rayonnement le plus intense est mesuré sur les échantillons les plus riches en potassium et uranium. L'analyse spectrale des émetteurs gamma indique que le rayonnement issu du ^{40}K varie de 57 à 6 088 Bq/kg. Le rayonnement ionisant issu des échantillons pauvres en uranium est sous la sensibilité de l'appareil. Les 3 échantillons riches en uranium ont rayonnement ionisant, issu de l'uranium 235, entre 1 340 et 2 510 Bq/kg. En posant l'hypothèse que les produits de filiation de la chaîne de désintégration de l'uranium sont à l'équilibre, la somme du rayonnement mesuré issu des isotopes de l'uranium permet de calculer un facteur S plus grand que 1 pour deux des échantillons, ce qui les classe dans les « matières radioactives » selon le Règlement sur les matières dangereuses.

Introduction

L'engrais d'usage domestique contient des quantités variables d'azote, phosphore et potassium dont les concentrations sont dénotés par le descriptif N-P-K (e.g. 10-20-10). Le phosphore se trouve sous forme d'acide phosphorique qui est préparé à partir du minéral apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) qui est extrait d'une variété de type de gites minéraux. La vaste majorité de l'apatite est extraite de gites minéraux d'origine sédimentaire. Le minerai d'apatite d'origine sédimentaire contient usuellement des quantités d'uranium qui vont de 5 ppm (parties par million ou ug/g) à plus de 600 ppm U (IAEA).

Lors de la fabrication de l'acide phosphorique, une partie de cet uranium est dissous dans la solution acide, tandis qu'environ la moitié (Erdem et al. 1996) peut se retrouver dans les résidus qui forment des phosphogypses uranifères. Aux États-Unis, la quantité d'uranium accumulé annuellement dans les phosphogypses a été estimée à 1000 tonnes (Hurst et Arnold 1982). L'acide phosphorique, fabriqué à partir de sources sédimentaires, contient de l'uranium (Ionnades et al. 1997). Au Brésil, Yamazaki et Geraldo (2003) rapportent 5 à 54 ppm U dans les engrais. Ailleurs dans le monde, Yamazaki et Geraldo (2003) rapportent des teneurs en uranium entre 3 et 221 ppm dans les engrais phosphatés. L'utilisation d'engrais sur de longues périodes de temps cause l'accumulation d'uranium dans les sols (Khater et Al-Sewaidan 2008; Takeda et al. 2006; Yamaguchi et al. 2009), ainsi que sa dissolution dans les eaux de drainage (Zielinski et al. 1997; Zielinski et al. 2000).

Un autre composant essentiel de l'engrais est le potassium. Le potassium possède également un isotope radioactif naturel (^{40}K , 0,012% de l'abondance naturelle du potassium), et sa concentration dans l'engrais contribue à augmenter la radioactivité naturelle des engrais.

Ce mémoire documente la teneur en uranium de 9 échantillons d'engrais domestiques à fleurs (D à J) et à potager (K, L; Tableau 1). Trois échantillons (A, B, C) sont des engrais en vrac utilisés par le Service des immeubles de l'Université Laval. Le produit en vrac C a la même formule (N-P-K) que le produit du même fabricant qui est vendu dans les commerces (D). La formule N-P-K des échantillons varie de 0-20 (N), 12-54 (P) et de 0-30 (K). Les échantillons sont considérés représentatifs des engrais à fleurs et à jardin disponibles dans la région de Québec.

Méthodes analytiques

La radioactivité des échantillons a été mesurée à l'aide du compteur Geiger (Ludlum modèle 3) du Centre de gestion des matières dangereuses de l'Université Laval. La mesure est prise au contact entre l'appareil et l'échantillon durant 1 minute, après avoir mesuré le rayonnement ionisant local qui est soustrait de la mesure faite sur

l'échantillon. Le compteur Geiger cumule mesure tout le rayonnement gamma peut importe son origine.

L'analyse du rayonnement gamma permet de mesurer l'intensité du rayonnement à différentes longueurs d'onde, qui sont spécifiques à la désintégration nucléaire d'un isotope. Le comptage a été effectué sur 200 à 300 g d'échantillons disposés dans un contenant de type Marinelli et déposés sur un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide (Ortec GEM-15180). Les échantillons ont été comptés pour une période minimale de 24 heures.

La teneur en uranium et en thorium a été mesurée sur 2 aliquots de 10 des 12 échantillons, et 1 seule mesure pour les échantillons B et D, par spectrométrie de masse couplée à une torche au plasma (ICP-MS). Chaque échantillon d'environ 0,5 g est dissout dans 10 mL de HNO₃, avant d'être mis en solution dans une unité de digestion micro-ondes à une température de 175°C pour 20 minutes. Après digestion, les échantillons ont été dilués et mesurés par ICP-MS (Agilent 8800). La concentration a été calculée après calibration à l'aide de solutions étalons.

Résultats

Les engrais étudiés contiennent entre 12 et 54 % massique d'acide phosphorique (P₂O₃) et entre 0 et 30 % massique de K. Le Tableau 1 montre que la teneur en U des échantillons d'engrais est de <0,001 à 142 ppm, tandis que la teneur en Th est de 0,009 à 3,4 ppm. La teneur en U est de moins de 1 ppm pour 9 des 12 échantillons, tandis que les trois autres (E, J, L) ont des teneurs élevées, entre 25 et 141 ppm. Il n'y a pas de covariation entre la teneur en phosphore et celle en uranium.

Le compteur Geiger indique que les 3 échantillons plus riches en U (E, J, L) émettent le rayonnement ionisant le plus fort (30-57 coups/minute). Par contre, 2 échantillons pauvres en U (B, K) ont un rayonnement ionisant entre 20 et 28 coups/minute. L'analyse spectrale montre que l'intensité du rayonnement ionisant issu du ⁴⁰K (6 088 Bq/kg) augmente avec la teneur en potassium (30 %) dans l'engrais. Les

Tableau 1. Résultats de l'analyse des échantillons d'engrais à Québec.

Échantillons	N P K	ICP-Ms		Analyse spectrale				
		Uranium	Thorium	Compteur Geiger	Potassium	Uranium mesuré (série U-235)		Facteur S
	% massique	ng/g	ng/g	nombre de coups/minute	Bq/kg	Bq/kg	ng/g	
A-1	20 20 20	3	21	7	3963			
A-2		35	15					
B-1	15 30 15	2	20	28	4813			
C-1	10 52 10	203	1683	8	2774			
C-2		3	14					
D-1	10 52 10	17	90	2	1797			
E-1	0 20 0	42351	1802	37	57	26,1	45709	1,08
E-2		66196	2024					
F-1	10 52 10	1	12	8	2893			
F-2		2	10					
G-1	10 52 10	12	10	0	2228			
G-2		979	75					
H-1	10 52 10	0	9	9	2693			
H-2		12	15					
I-1	10 54 10	2	10	1	2832			
I-2		2265	16					
J-1	0 46 0	137449	2833	51	56	59,4	104028	2,31
J-2		141794	3381					
K-1	15 15 30	7	11	20	6088			
K-2		10	13					
L-1	6 12 12	29801	880	30	3091	6,6	11558	0,2
L-2		25081	807					

échantillons contenant moins de 2 ppm U ont un rayonnement ionisant trop faible pour en faire l'analyse spectrale des séries de désintégration de l'uranium et du thorium. Les échantillons plus riches en U ont une activité ionisante entre 6,6 et 59,4 Bq/kg pour l'uranium 235 et de 141 à 1269 Bq/kg pour l'uranium 238. En posant l'hypothèse d'une activité de 571 Bq/g pour l'uranium 235, on peut estimer une teneur en U qui est comparable à celle mesurée par ICP-MS. Le rayonnement ionisant issu des échantillons pauvres en uranium est sous la sensibilité de l'appareil. Les 3 échantillons riches en uranium ont rayonnement ionisant, issu de l'uranium, mesuré entre 1 340 et 2 510 Bq/kg.

En posant l'hypothèse que les produits de filiations des chaînes de désintégration de l'uranium (^{235}U , ^{238}U) sont à l'équilibre séculaire dans les échantillons, on peut déterminer le facteur S d'un échantillon en combinant la valeur mesurée du rayonnement gamma et les intensités estimées pour les autres radio-isotopes de la chaîne de désintégration. Le facteur S des 3 échantillons plus riches en uranium varie de 0,2 à 2,3.

Interprétation

Le rayonnement ionisant des engrais augmente avec la teneur en potassium. Ce rayonnement ionisant est issu de la désintégration nucléaire du ^{40}K . Les échantillons les plus riches en potassium ont un rayonnement gamma, mesuré avec le compteur Geiger, presque aussi intense que ceux qui contiennent de l'uranium, et environ la moitié de la valeur obtenue pour l'échantillon qui contient environ 140 ppm U.

La teneur en uranium ne varie pas avec la concentration d'acide phosphorique. Les quatre échantillons les plus riches en acide phosphorique ne contiennent que moins de 2 ppm U. Ceci indique soit des sources différentes de phosphore, naturellement pauvres en uranium, ou bien que le processus de fabrication de l'acide phosphorique a réduit la concentration en uranium dans l'acide. On ne peut faire la distinction entre les deux hypothèses sur la base des données disponibles. Si l'uranium est retiré durant le processus de fabrication de l'acide phosphorique, il se retrouve dans les résidus industriels du processus de fabrication.

Selon l'analyse spectrale du rayonnement ionisant, les 2 échantillons d'engrais les plus riches en uranium ont un facteur S plus grand que 1. Un facteur >1 implique une « matière radioactive » selon le Règlement sur les matières dangereuses. Par contre, il faut noter qu'un seul échantillon de chaque engrais a été étudié, de sorte que l'utilisation de différentes sources d'acide phosphorique par un fabricant d'engrais pourrait s'accompagner de changement important de la teneur en uranium et du rayonnement ionisant des produits sur le marché.

Conclusions

Les engrais contiennent des concentrations variables de potassium et d'uranium, deux éléments chimiques dont certains isotopes sont radioactifs (e.g., K). La teneur en uranium d'un engrais dépend de la source de phosphore et du procédé de fabrication, incluant la récupération de l'uranium durant la fabrication de l'acide phosphorique.

Parmi les 12 échantillons analysés, 9 sont pauvres en uranium, mais les trois autres contiennent des teneurs significatives en uranium. Deux de ces échantillons ont des facteurs S plus grand que 1, ce qui les classe parmi les « matières radioactives », selon le Règlement sur les matières dangereuses.

Références

- Barišić D, Lulić S, Miletić P (1992) Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters. *Water Research* 26: 607-611.
- Erdem E, Tinkiliç N, Yilmaz VT, Uyanik A, Ölmez H (1995) Distribution of uranium in the production of triple superphosphate (TSP) fertilizer and phosphoric acid. *Fertilizer research* 44: 129-131.
- Hurst FJ, Arnold WD (1982) A discussion of uranium control in phosphogypsum. *Hydrometallurgy* 9: 69-82.
- Ioannides KG, Mertzimekis TJ, Papachristodoulou CA, Tziaila CE (1997) Measurements of natural radioactivity in phosphate fertilizers. *Science of The Total Environment* 196: 63-

67.

Khater AEM, Al-Sewaidan HA (2008) Radiation exposure due to agricultural uses of phosphate fertilizers. *Radiation Measurements* 43: 1402-1407.

Takeda A, Tsukada H, Takaku Y, Hisamatsu Si, Nanzyo M (2006) Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. *Science of The Total Environment* 367: 924-931.

Yamaguchi N, Kawasaki A, Iiyama I (2009) Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. *Science of The Total Environment* 407: 1383-1390.

Yamazaki IM, Geraldo LP (2003) Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil. *Applied Radiation and Isotopes* 59: 133-136.

Zielinski RA, Asher-Bolinder S, Meier AL, Johnson CA, Szabo BJ (1997) Natural or fertilizer-derived uranium in irrigation drainage: a case study in southeastern Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry* 12: 9-21.

Zielinski RA, Simmons KR, Orem WH (2000) Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades. *Applied Geochemistry* 15: 369-383.