

Ortsaufgelöste Mikro-Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen eines uranreichen Sediments

M. A. Denecke INE; K. Janssens, University of Antwerp, Belgium; R. Simon, ISS, V. Nazmov, IMT; U. Noseck, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)

Einleitung

Wir haben die Elementverteilung in einem uranreichen Sediment mittels ortsaufgelöster Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ -XRF) bestimmt, mit dem Ziel, ein besseres Verständnis der Mechanismen zu gewinnen, die zu der Immobilisierung von Uran im Sediment während seiner Diagenese führen. Solche Informationen unterstützen die Entwicklung eines theoretischen Verständnisses zur Beschreibung des geochemischen Verhaltens der Radionuklide und ihres Transports in der Geosphäre. Untersuchungen an sogenannten natürlichen Analoga – wie der Urananreicherung in Sedimenten, wie dem hier untersuchten – erlauben die Validierung von Modellen, die für die Sicherheitsanalyse über sehr lange Zeiträume eines Endlagers für radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen eingesetzt werden. In dieser Studie sollte festgestellt werden, ob Uran bevorzugt mit bestimmten Elementen assoziiert vorkommt.

Die μ -XRF-Messungen erfolgten in konfokaler Geometrie. Diese Geometrie erlaubt, die lokale elementare Zusammensetzung von spezifizierten Probenvolumina zu bestimmen und dadurch tomographische Querschnitte zu gewinnen und die dreidimensionale Verteilung von Elementen in Spurnkonzentrationen abzubilden [1]. Diese Studie ist eine Fortsetzung von Experimenten, die am HASYLAB am Strahlrohr L begonnen wurden [2]. Hier wurde für einen Teil der Messungen durch die Anwendung von neuartigen planaren refraktiven Linsen zur Fo-

kussierung des Röntgenlichts eine hohe Ortsauflösung erzielt [3].

Das uranreiche Sediment

Die Sediment-Probe stammt aus Ruprechtov, das im Nordwest-Teil der Tschechischen Republik liegt und geologisch zum tertiären Sokolov-Becken innerhalb des Ohregrabens südlich des Erzgebirges gehört [4]. Das tertiäre Sediment weist einen sandigen, braunkohle- und tonhaltigen Horizont mit anomal hohen Uran-Konzentrationen auf. Dieser Horizont liegt über einem gering wasserdurchlässigen Kaolin(Ton)-Horizont. Die Probe ist ein Kreisabschnitt eines Bohrkerns

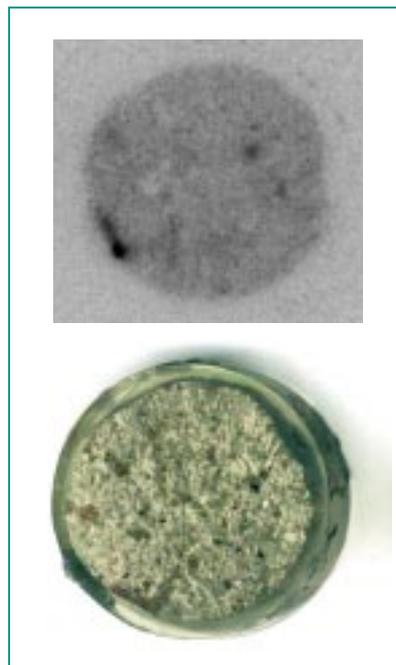


Abb. 1: Die Bohrkern-Probe eingebettet im Epoxyharz (unten) und zugehörige autoradiographische Aufnahme (oben), in der die dunkleren uranreichen Bereiche deutlich sichtbar sind. Der Bohrkerndurchmesser beträgt 19,5 mm.

mit knapp 20 mm Durchmesser des uranreichen Horizonts aus circa 34,5 m Tiefe (siehe Abb. 1). Uranreiche Bereiche sind in der autoradiographischen Aufnahme der Probe deutlich sichtbar. Eine quantitative Auswertung dieser Aufnahme zeigt, dass die dunklen Bereiche bis zu 150 ppm Uran enthalten. Die geochemischen Bedingungen in dieser Tiefe sind reduzierend. Das Uran ist vierwertig [2]. Verschiedene Uran-Mineralen wurden in diesem Horizont identifiziert: Ningyotit ($\text{CaU}[\text{PO}_4]_2$), Trisramit ($(\text{Ca,U,Fe})(\text{PO}_4,\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Uraninit ($\text{UO}_2\cdot x$) und uranhaltiges Monazit ($(\text{U,Ln,Y})\text{PO}_4$) [4].

Der konfokale Aufbau

Eine schematische Skizze des konfokalen Aufbaus ist in Abb. 2 dargestellt. Der konfokale Aufbau besteht aus einer Optik zur Fokussierung der einfallenden Quellenstrahlung und einer kollimierenden Optik, die das zu detektierende ausgehende Signal bündelt. Das Fokolvolumen wird durch die Kreuzvolumina des fokussierten einfallenden Strahls und der kollimierten austretenden Fluoreszenzemission der Probe definiert.

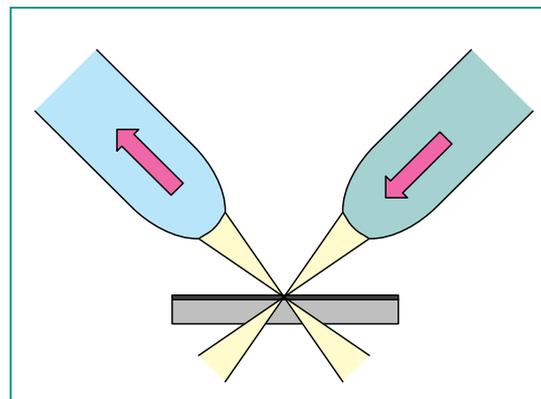


Abb. 2: Schematische Darstellung des konfokalen Aufbaus.

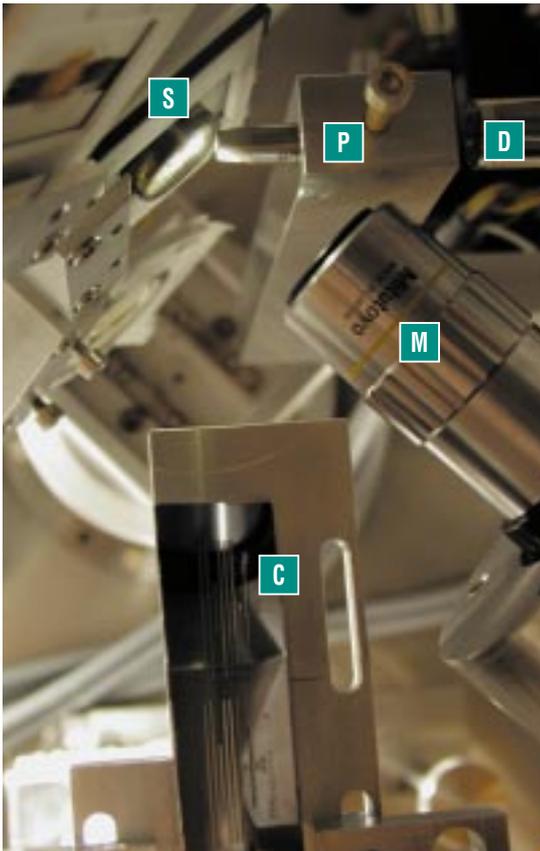


Abb. 3: Fotografie des experimentellen konfokalen Aufbaus. S = Probe; C = CRL-Array; P = Polykapillare-Halblinse; D = Detektor; M = Mikroskop.

Eine photographische Aufnahme des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 3 gezeigt. Als fokussierende Optik haben wir eine Röntgen-Halblinse (X-ray Optics Systems, Albany, NY, US) und ein CRL-Array (C; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik; FZK-IMT) verwendet. Die polykapillare Halblinse oder CRL fokussiert das einfallende Röntgenlicht zu einem runden Strahlfleck mit 20 μm Durchmesser bzw. zu einem $5 \times 2 \mu\text{m}^2$ (HxV) Strahlfleck am Probenort. Eine kurze polykapillare Röntgen-Halblinse (P) ist vor dem Si(Li)-Detektor (D) installiert. Diese Linse fungiert als tiefenselektiver Kollimator, der die von der Probe (S) ausgesandte Fluoreszenzstrahlung bündelt. Ein fernsteuerbares Mikroskop (M) hilft bei der Probenpositionierung. Die Probe ist auf einem x,y,z-Positioniersystem montiert, zum Rastern der Probe und zur Bewegung der Probe durch das Fokalvolumen. Serien von tomographischen Querschnittsaufnahmen werden gewonnen durch Rastern der Probe

in x- und y-Richtungen bei verschiedenen Tiefen, d. h. bei verschiedenen Positionen der Probe in z-Richtung des Fokalvolumens.

Durch die Messung der Fluoreszenz eines dünnen Glasstandards (National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material, NIST SRM 613) beim Durchqueren des Fokalvolumens wurde die Tiefenauflösung des Aufbaus auf circa 16 μm im Energiebereich 10-15 keV bestimmt (Abb. 4, links). Die Nachweisgrenzen, gemessen mit dem NIST SRM 613 Standard für die Elemente des Periodensystems zwischen Titan (Ordnungszahl 22) und Molybdän (Ordnungszahl 42), sind ebenfalls in Abb. 4 (rechts) dargestellt. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 0.3-30 ppm.

Konfokale Elementverteilungsaufnahmen

Die räumliche Verteilung von Eisen, Arsen, Uran und anderen Spurenelementen in der Nähe von

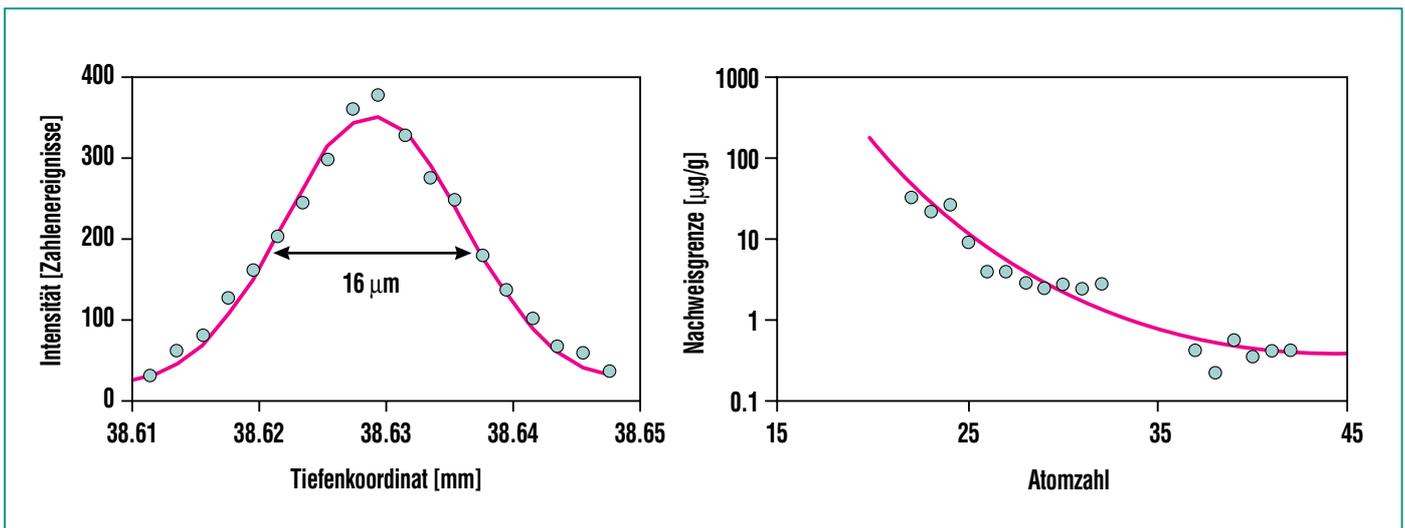


Abb. 4: Tiefenauflösung (links) und Nachweisgrenzen (rechts) des konfokalen Aufbaus gemessen mit einer Standardreferenz (NIST SRM 613; 1000 s Registrierzeit).

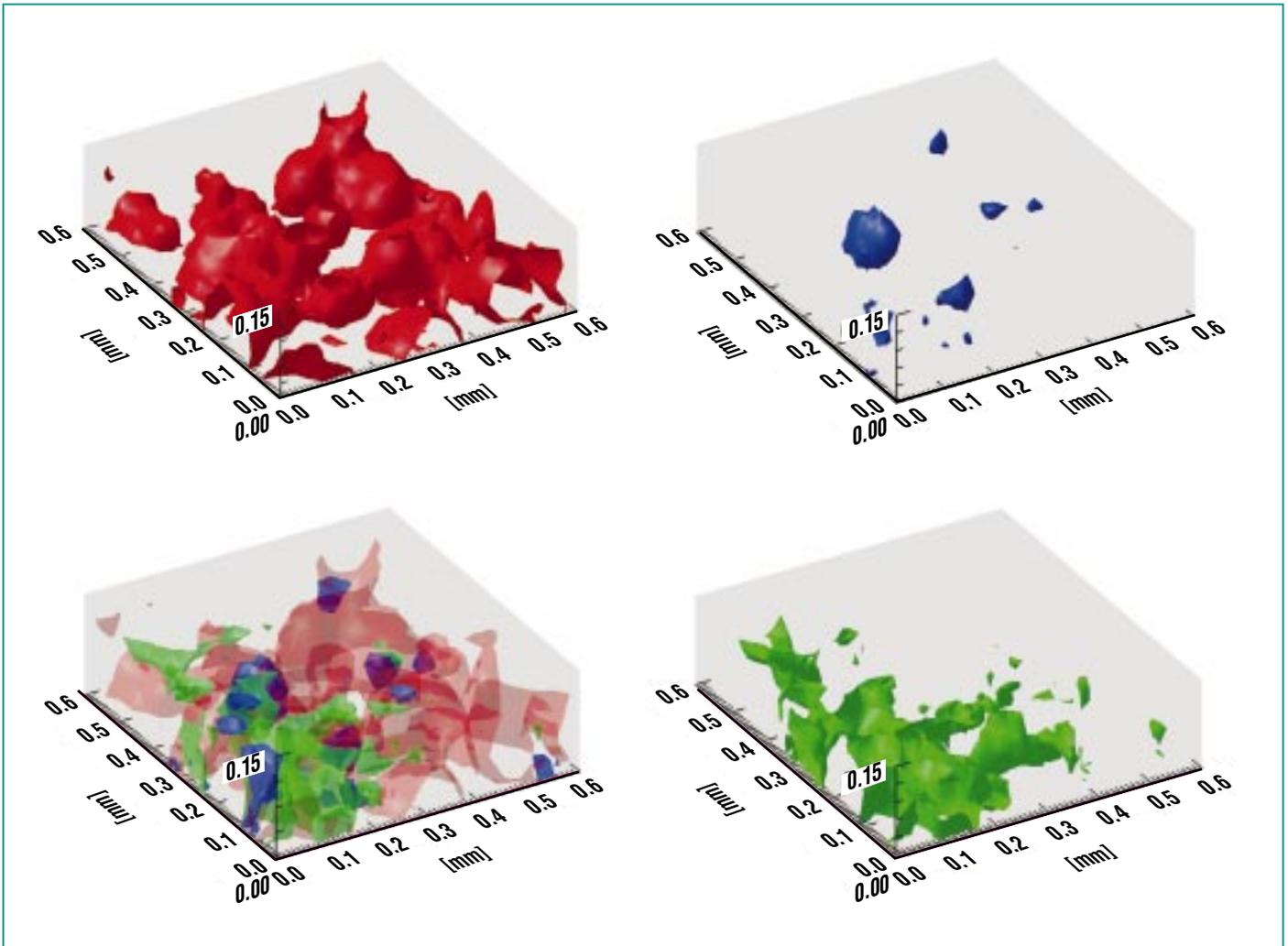


Abb. 5: Dreidimensionale Verteilung von Eisen (rot), Arsen (blau) und Uran (grün) einzeln und zusammen (unten links) gemessen für einen $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ großen uranreichen Bereich der Bohrkernprobe mit einer polykapillaren Röntgen-Halblinse als fokussierende Optik bei verschiedenen Probentiefen unterhalb der Probenoberfläche (von $30 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$). Es sind Isoflächen mit circa 50%, 30% und 20% der maximalen Intensitäten für Eisen, Arsen bzw. Uran dargestellt.

uranreichen Bereichen wurde bei verschiedenen Tiefen unterhalb der Probenoberfläche mit der Röntgen-Halblinse als fokussierende Optik gemessen. Diese Serie von x,y-Aufnahmen erlaubt die Visualisierung von dreidimensionalen Verteilungen (Abb. 5). Die Sphäroid-Eisenminerale sind deutlich sichtbar in Abb. 5. Ein Vergleich der Verteilungen zeigt, dass Uran und

Arsen nicht im selben Bereich wie das Eisen vorkommen. Genauere Elementkorrelationen (hier nicht dargestellt) bestätigen diese Aussage. Auch in einer hoch aufgelösten Verteilungsaufnahme, die mit dem CRL-fokussierten Strahl gemessen wurde (Abb. 6), ist das Uran stets in enger Assoziation zu Arsen zu finden. Arsenreiche Bereiche der Probe überlappen je-

doch nicht die uranreichen Bereiche. Weiterhin sind in Abb. 6 arsenreiche Schichten unmittelbar auf der Oberfläche zweiwertiger Sphäroid-Eisenminerale zu beobachten. Dieses Arsen ist wahrscheinlich das Mineral Arsenopyrit. Frühere Studien haben das Vorkommen von Arsenopyrit auf der Oberfläche von Sphäroid-Eisenmineralen in diesem Sediment po-

stuliert [2], jedoch sind sie bisher nicht direkt beobachtet worden. Die Möglichkeit, dies in der hoch aufgelösten Aufnahme in Abb. 6 zu sehen, ist eine direkte Folge der hohen lateralen Auflösung des CRL.

Mechanismus der Uran-Immobilisierung

Anhand dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung von Erkenntnissen aus früheren Ergebnissen [2,4], können wir nun einen Mechanismus der Uran-Immobilisierung in diesem Sediment postulieren. Durch Verwitterung und Oxidation des an der Erdoberfläche vorhandenen Granits wird sechswertiges Uran in Grundwasser gelöst. Die herrschenden Klima- sowie geochemischen Bedingungen im Oligozän und Miozän führten zu einer signifikanten Uran-Mobilisierung als U(VI) in grundwasserführenden Schichten. Diese Schichten befinden sich oberhalb des wasserundurchlässigen Kaolin-Horizonts. Der Bezugsort des Bohrkerns dieser μ -XRF-Studien entstammt Sedimentschich-

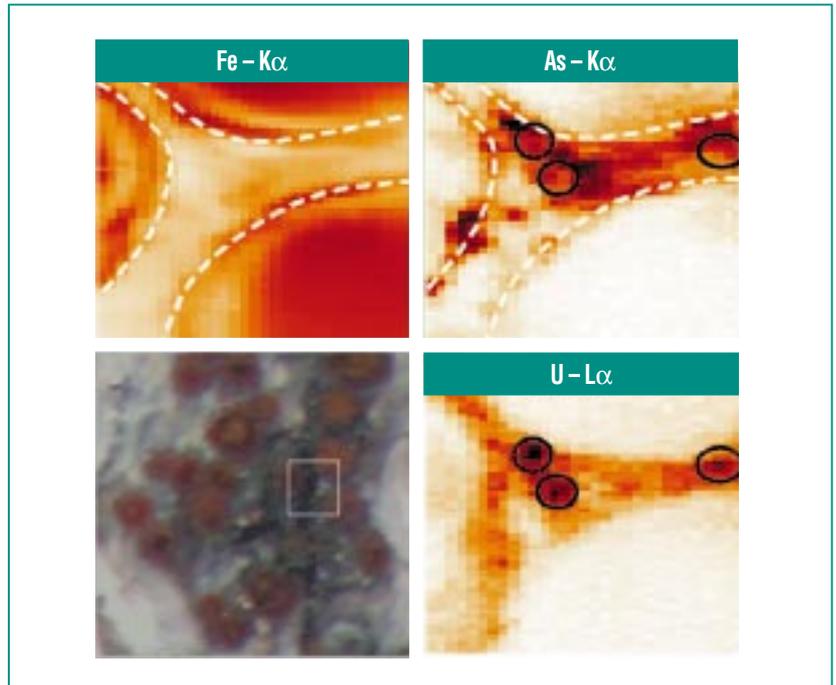


Abb. 6: Konfokale μ -XRF-Elementverteilungen für Eisen, Arsen und Uran gemessen für einen $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt ($4 \times 2 \mu\text{m}^2$ Pixel-Größe) $60 \mu\text{m}$ unterhalb der Probenoberfläche. Kreise deuten uranreiche Stellen an. Gestrichelte Linien zeigen arsenreiche Bereiche am Rand von zweiwertigen Sphäroid-Eisenmineralen.

ten in direkter Umgebung der grundwasserführenden Schichten. Das sechswertige Uran wurde dort durch Arsenopyrit-Mineralen zu

schwerlöslichem vierwertigen Uran reduziert gefolgt von einer Ausfällung und Immobilisierung des Urans.

Literatur

- [1] K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg, G. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB Microfocus beamline: Characteristics and possibilities, *Spectrochim. Acta B* 2004, 59, 1637-1645
- [2] M.A. Denecke, K. Janssens, K. Proost, J. Rothe, U. Noseck, *Confocal micro-XRF and micro-XAFS studies of uranium speciation in a tertiary sediment from a waste disposal natural analogue site*, *Environ. Sci. Technol.* 39(7), 2049-2058 (2005).
- [3] V. Nazmov, E. Reznikova, A. Somogyi, J. Mohr, V. Saile, *Planar sets of cross X-ray refractive lenses from SU-8 polymer*, *Proceedings of SPIE* 2004, Vol. 5539, pp. 235-242
- [4] U. Noseck, T. Brassler, W. Pohl, *Tertiäre Sedimente als Barriere für die U-/Th-Migration im Fernfeld von Endlagern*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-176, Braunschweig (2002)