

EDN: YQAMZZ

УДК 663.6; 614.876

Physico-Chemical Modeling of the Behavior of Uranium During Heating, Boiling and Evaporation of Drinking Water from Different Regions

Oleg V. Eremin^{*a},
Ekaterina S. Epova^a, Olga S. Rusal^a,
Bulat R. Soktoev^b, Shynar Zh. Arynova^c

^a*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS
Chita, Russian Federation*

^b*National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation*

^c*Toraigrov University
Pavlodar, Kazakhstan*

Received 05.06.2023, received in revised form 13.02.2024, accepted 14.02.2024

Abstract. Based on the data of the macrocomponent chemical composition (cations: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe_{total} , anions: SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) and uranium concentrations in natural drinking waters, calculations of thermodynamic equilibria in the Selector PC in the temperature range of 25–100 °C. The conducted physicochemical modeling showed that at room temperatures, heating and boiling of water, soluble forms of uranium pass into the composition of sediments and scums in the forms of grimselite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and (or) vorlanite (CaUO_4). This is true for 27 solutions with electrode potentials $E_h < 155$ mV. For 4 solutions with electrode potentials $E_h > 785$ mV, the deposition of uranium phases does not occur either at room temperature or during heating and boiling of water, except for its complete evaporation. In water, uranium is present in the form of uranyl tricarbonate $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Keywords: uranium, drinking water, physico-chemical modeling.

Acknowledgement. The work was supported by the Russian Scientific Fund (No. 22–27–00281).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: yeroleg@yandex.ru

Citation: Eremin O. V., Epova E. S., Rusal O. S., Soktoev B. R., Arynova Sh. Zh. Physico-chemical modeling of the behavior of uranium during heating, boiling and evaporation of drinking water from different regions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 39–47. EDN: YQAMZZ



Физико-химическое моделирование поведения урана при нагревании, кипячении и выпаривании питьевых вод разных регионов

**О. В. Еремин^{а*}, Е. С. Эпова^а,
О. С. Русаль^а, Б. Р. Соктоев^б, Ш. Ж. Арынова^в**

*^аИнститут природных ресурсов, экологии
и криологии СО РАН*

Российская Федерация, Чита

*^бНациональный исследовательский
Томский политехнический университет*

Российская Федерация, Томск

*^вТорайгыров университет
Казахстан, Павлодар*

Аннотация. На основе данных макрокомпонентного химического состава (катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, анионы: SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) и концентраций урана в природных водах питьевого назначения проведены расчёты термодинамических равновесий в ПК «Селектор» в температурном интервале 25–100 °С. Проведённое физико-химическое моделирование показало, что при комнатных температурах, нагревании и кипячении воды растворимые формы урана переходят в состав осадков и накипи в виде гримзелита ($\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и (или) ворланита (CaUO_4). Это справедливо для 27 растворов, электродные потенциалы которых $E_h < 155$ мВ. Для 4 растворов с электродными потенциалами $E_h > 785$ мВ осаждение урановых фаз не происходит ни при комнатной температуре, ни при нагревании и кипении воды, за исключением её полного испарения. В воде уран присутствует в форме трикарбоната уранила $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Ключевые слова: уран, питьевые воды, физико-химическое моделирование.

Благодарности. Работа поддержана РФФ (№ 22–27–00281).

Цитирование: Еремин О. В., Эпова Е. С., Русаль О. С., Соктоев Б. Р., Арынова Ш. Ж. Физико-химическое моделирование поведения урана при нагревании, кипячении и выпаривании питьевых вод разных регионов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 39–47. EDN: YQAMZZ

Введение

Концентрации урана в природных водах относительно невысокие – менее 4 мкг/л для речных вод и менее 5 мкг/л для подземных [1]. Более высокие содержания урана в водах уровня мг/л часто связаны с региональными геохимическими аномалиями, концентрированием в содовых озёрах [2] и источниках минеральных вод [3], сельскохозяйственными площадями, использующими фосфорные удобрения, а также на территориях, подверженных горнорудной и металлургической деятельности [4]. Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) рекомендовано предельное значение 30 мкг/л для питьевых вод. В различных странах стандарты допустимых содержаний урана в питьевых водах значительно отличаются [5].

Геохимическое поведение урана в природных водах зависит от многих физико-химических параметров: температуры, pH, Eh, наличия комплексообразователей (карбонаты, фосфаты, сульфаты и др.). В окислительных условиях уран встречается преимущественно в шестивалентной форме (U^{6+}) в виде катиона уранила (UO_2^{2+}), который образует стабильные комплексы и более мобилен в природных водах. В присутствии карбонатов уранил легко связывается с ними, образуя водные формы UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, и часто выпадает в осадок с основными карбонатными минералами (кальцит, арагонит, доломит).

Изучение параллельных проб воды и осадков на территории ряда регионов России (Иркутская и Томская области, Республика Бурятия) и Казахстана (Павлодарская область) [6, 7], а также в США и ЮАР [8, 9] выявило положительную корреляционную связь между содержанием урана в воде и накипях (коэффициент линейной корреляции варьируется от 0,62 до 0,96).

Вопрос, который остаётся открытым по результатам данных исследований, – это формы нахождения урана в воде и осадках при кипячении в бытовых условиях. Исходя из этого, целью данной работы является проведение физико-химического моделирования поведения урана в питьевых водах в интервале температур 25–100 °С для определения его форм в растворах и твёрдых фазах.

Объекты и методы исследований

Фактическим материалом послужили результаты анализов химического состава природных вод, используемых для целей питьевого водоснабжения на территории Байкальского региона и Павлодарской области (табл. 1) [6, 7]. Физико-химическое моделирование проведено в ПК «Селектор» [10]. Для расчёта термодинамических равновесий использовался метод минимизации энергии Гиббса систем, включающих твёрдые фазы, водные растворы и газы при заданных температурах и атмосферном давлении. Начальное состояние системы представлено 1 литром воды с концентрациями катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , $Fe_{\text{общ}}$ и анионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- (табл. 1). Термодинамические характеристики компонентов водных растворов в ПК «Селектор» рассчитываются с использованием уравнения Хельгесона-Киркхема-Флауэрс (HKF) [11].

Физико-химические свойства соединений урана взяты из справочника [12]. Для минералов урана, возможных в рассматриваемой системе химических элементов, с экспериментально неопределёнными термодинамическими свойствами были проведены оценки стандартных энергий Гиббса образований ($\Delta_f G^\circ$) и изобарных теплоёмкостей (C_p) по расчётным моделям [13–15]. Термодинамические данные соединений урана (карбонаты, сульфаты, оксиды (гидроксиды) и пероксиды) внесены в базу данных ПК «Селектор». При расчётах использовались данные

термодинамических свойств твёрдых соединений [16]. Расчёты равновесных состояний воды при нагревании от 25 до 100 °С проведены для систем «раствор-твёрдые фазы» и дополнительно при температуре 100 °С для систем «раствор-твёрдые фазы-газовая фаза», имитирующих полное испарение воды с формированием твёрдого минерального остатка. Результаты моделирования представлены в дополнительных материалах.

Обсуждение результатов

Содержания урана в рассмотренных пробах (табл. 1), за небольшим исключением, незначительно превышают базовые уровни воды озера Байкал – 0,4–0,7 мкг/л [17] и находятся в интервале концентраций 0,001–130 мкг/л. В то же время содержание урана в параллельных

Таблица 1. Макрокомпонентный состав питьевых вод (мг/л) и содержание в них и накипи урана. Пункты 1–7: Иркутская область; 8–19: Республика Бурятия; 20–31: Павлодарская область (Казахстан) [6, 7]

Table 1. Macro-component composition of drinking water (mg/l) and the content of uranium in them and scums. Items 1–7: Irkutsk region; 8–19: Republic of Buryatia; 20–31: Pavlodar region (Kazakhstan) [6, 7]

№ п/п	Объект	HCO ₃ ⁻	CO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe (общ.)	Минерализация	pH	U (мкг/л)	U (накипь, г/г)
1	Кутулик (водокачка)	662	34	296	123	273	97	81	2.9	0.05	1535	7.2	6.3	1.7
2	Зоны (водокачка)	426	29	113	94	184	28	19	5	11.5	873	7.1	0.024	8.7
3	Куйта (колодец)	462	34	93	26	135	39	18	4	0.1	778	7.1	2.1	3.5
4	Горхон (река)	212	-	44	4	4	15	5	1	0.2	341	8.1	0.92	2.4
5	Обуса (водокачка 60 м)	241	-	68	4	67	25	9	1	0.05	414	7.6	2	13.9
6	Оса (водокачка)	315	-	10	1	50	24	19	1	0.05	419	7.8	3.8	12.3
7	Тараса (водокачка)	310	10	79	5	99	24	8	1	1.5	528	7.5	0.7	3.3
8	Вышка (скважина 25 м)	212	-	0,4	1	57	9	2	4	2.2	285	7.6	0.088	0.4
9	Жемчуг (водокачка)	154	11	0,4	1	34	9	4	1	0.05	203	7.4	0.0036	2.7
10	Аршан (колонка)	135	-	26	1	36	11	1	2	0.07	212	7.9	1.7	15.2
11	Аршан (скважина 18 м)	515	34	248	100	187	66	82	5	0.05	1202	7.2	59	262.4
12	В. Берёзовка (скважина)	221	-	18	5	52	11	12	2	0.05	321	7.6	4.5	46.0
13	Зел. Горки (скважина 110 м)	389	11	49	11	49	18	86	3	0.05	603	7.8	21	170.6
14	Тулунжа (водокачка)	306	-	94	16	67	23	55	2	0.05	562	7.6	5.5	38.5
15	Боргой (колодец 11 м)	326	-	14	9	51	27	32	2	0.05	460	7.7	8.1	31.5
16	Белозерск (водокачка)	452	11	88	12	6	4	211	0.5	0.28	773	8.4	1.1	9.6

Продолжение таблицы 1

Table 1 Continued

№ п/п	Объект	HCO ₃ ⁻	CO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe (общ.)	Минерализация	pH	U (мкг/л)	U (накипь, г/т)
17	Закаменск (скважина 20 м)	87	13	68	2	38	11	6	1	0.07	212	6.8	1.1	7.1
18	Усть-Баргузин (колодец 7 м)	31	17	50	36	37	12	21	2	0.05	188	6.2	0.12	10.6
19	Макарино (скважина 9 м)	63	18	32	22	33	9	22	1	0.05	179	6.6	0.19	22.3
20	Аксу (колодка)	92	44	27	9	27	6	11	2	0.05	173	6.8	0.94	14.9
21	Белогорье (колодка)	303	27	841	485	41	40	707	6	0.05	2423	7.6	0.11	22.4
22	Аксан (колодка)	118	32	21	3	42	4	7	0.4	0.05	195	7.0	0.37	24.2
23	Калкаман (колодка)	224	18	79	36	41	22	59	2	0.05	463	7.8	17	84.8
24	Харьковка (колодец)	285	35	228	66	62	46	117	35	0.05	840	7.5	21	3.2
25	Иртышск (река Иртыш)	110	16	25	9	34	5	14	2	0.05	198	7.7	1.3	21.5
26	Железинка (колодец)	380	16	50	34	41	23	105	1	0.04	634	7.9	5.6	30.2
27	Качиры (колодка)	115	41	20	6	29	6	12	1	0.05	188	6.8	2.2	7.7
28	Набережное (скважина)	650	46	462	261	24	38	589	2	0.075	2026	7.4	130	169.1
29	Успенка (колодка)	244	7	54	40	5	3	137	3	0.013	485	8.3	0.0014	29.5
30	Маралды (колодка)	270	11	116	50	6	6	175	4	0.013	626	8.3	0.026	37.9
31	Чёрное (колодка)	263	14	202	60	70	27	123	2	0.004	747	7.9	3	98.7

пробах осадков варьирует в широком диапазоне концентраций: от 0,4 до 262,4 г/т, что в большинстве случаев выше литературных фоновых данных – кларк осадочных карбонатных пород (2,2 г/т) [18], накипь из воды оз. Байкал (4,51 г/т) [19]. Между содержанием урана в воде и осадках (табл. 1) выявлена положительная корреляционная связь ($R = 0,72$) (рис. 1).

Результаты физико-химического моделирования показали (см. доп. материалы), что практически все изученные воды (за исключением 4 проб) пересыщены по растворимым формам магния, кальция, железа, что приводит к образованию осадков, содержащих в основном доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), иногда кальцит (CaCO_3), брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) и пирит (FeS_2) при температуре 25 °С. К сожалению, расчёты термодинамических равновесий в растворах не несут прямой информации о скоростях образования осаждающихся фаз. Примеры выпадения осадков при хранении питьевых и минеральных вод показывают, что их образование может начинаться в течение первых суток и продолжаться длительное время до достижения равновесного состояния.

В ПК «Селектор» рассчитывается электродный потенциал (E_h) равновесных растворов. Отметим, что большинство проб характеризуются восстановительными потенциалами $E_h < 0$ мВ,

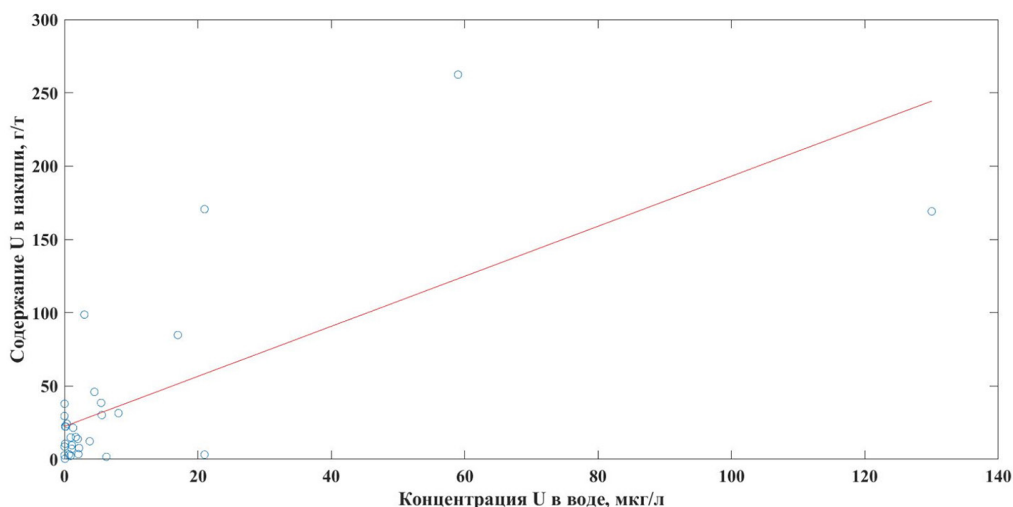
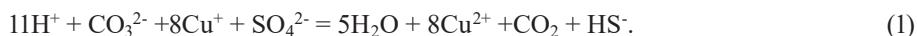


Рис. 1. Прямая линейной корреляции ($R=0.72$) содержаний урана в воде и накипи

Fig.1. Linear correlation ($R=0.72$) of uranium contents in water and scums

чем объясняется выпадение в осадок пирита. Восстановление сульфатов до сульфидов в природных водах характеризуется серией реакций, совокупность и механизмы которых до конца не выяснены [20]. Например, присутствие в растворах катионов с переменной валентностью не исключает возможность восстановления сульфатов до сульфидов или гидросульфидов [21]:



Изменение энергии Гиббса реакции (1) составляет ≈ -164 кДж/моль.

При повышении температуры до 65 °С осадок большинства проб дополняется нахколитом (NaHCO_3). При температуре 100 °С (кипение воды) наблюдается увеличение массы осадка (накипи).

Уран из растворов переходит в фазы гримзелита ($\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и в ряде случаев ворланита ($\text{Ca}(\text{U}^{6+})\text{O}_4$). Стандартные энергии Гиббса образования этих минералов при $T=25$ °С соответственно равны -9208.56 [12] и -1894.9 [16] кДж/моль. Преобразование урановых фаз при повышении температуры не происходит. Некоторые исследователи полагают, что редкий минерал ворланит может образовываться в гипергенных условиях [22]. В пробах 4–6, 27 выпадение в осадок урановых фаз не происходит при нагревании и кипении воды. Уран при этом присутствует в растворе в форме $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Эти пробы характеризуются максимальными среди рассмотренных окислительными значениями электродных потенциалов $E_h > 785$ мВ, при этом не отличаются минимальной минерализацией растворов.

При полном испарении воды растворённые компоненты трансформируются в дополнительные твёрдые фазы ангидрита (CaSO_4), брусита, сильвина (KCl), поташа (K_2CO_3), арканита (K_2SO_4), галита (NaCl), тенардита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Уран при этом входит в фазы гримзелита и ворланита.

Отметим, что результаты проведённых расчётов ограничены рассмотренным множеством химических элементов, обычно приводимых на этикетках бутилированных питьевых и мине-

ральных вод. Как следствие, равновесные урансодержащие фазы могут принадлежать только к определённым химическим классам соединений. К настоящему времени зарегистрировано более 300 урансодержащих минералов, которые дополнительно к рассмотренным химическим классам представлены фосфатами, арсенатами, ванадатами, молибдатами, силикатами, теллуриатами, теллуридами, селенитами, ниобатами, титанатами и вольфраматом. Например, если добавить к рассмотренным элементам кремний на уровне содержания в пресных водах (6 мг/л), очень вероятно появление минералов класса силикатов уранила. На основании этого следует относиться к полученным результатам как к предварительным, требующим дополнительных исследований.

Заключение

Для рассмотренных проб питьевых вод проведённое физико-химическое моделирование показало, что при комнатных температурах, нагревании и кипячении воды растворимые формы урана переходят в состав в основном карбонатных осадков и накипи в виде гримзелита и (или) ворланита. Это справедливо для 27 растворов, электродные потенциалы которых $E_h < 155$ мВ. Для 4 растворов с электродными потенциалами $E_h > 785$ мВ осаждение урановых фаз не происходит ни при комнатной температуре, ни при нагревании и кипении воды, за исключением её полного испарения. В воде уран присутствует в форме трикарбоната уранила $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Smedley P. L., Kinniburgh D. G. Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry* 2023. 148. 105534.
- [2] Исупов В. П., Колпакова М. Н., Борзенко С. В., Шацкая С. С., Шварцев С. Л., Долгушин А. П., Арзамасова Г. М., Ляхов Н. З. Уран в минерализованных озёрах Алтайского края. *Доклады Академии Наук* 2016. 470. 5. 566–569. [Isupov V. P., Kolpakova M. N., Borzenko S. V., Shatskaya S. S., Shvartsev S. L., Dolgushin A. P., Arzamasova G. M., Lyakhov N. Z. Uranium in mineralized lakes of the Altai Territory. *Reports of the Academy of Sciences* 2016. 470. 5. 566–569. (In Russ.)]
- [3] Замана Л. В., Борзенко С. В. Уран и торий в минеральных водах Восточного Забайкалья. *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции, г. Томск, 13–16 сентября 2016 г.* 247–251. [Zamana L. V., Borzenko S. V. Uranium and thorium in the mineral waters of Eastern Transbaikalia. *Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Proceedings of the V International Conference, Tomsk, September 13–16, 2016.* 247–251. (In Russ.)]

[4] Eremin O. V., Epova E. S., Filenko R. A., Rusal' O.S., Bychinsky V. A. Use of Zeolite Rocks in Metal Recovery from Mine Water. *Journal of Mining Science* 2017. 53. 5. 915–924.

[5] Sahoo S.K., Jha V.N., Patra A.C., Jha S.K., Kulkarni M.S. Scientific background and methodology adopted on derivation of regulatory limit for uranium in drinking water –A global perspective. *Environmental Advances* 2020. 2. 100020.

[6] Соктоев Б. Р. Геохимия карбонатной составляющей природных пресных вод и ее индикаторное значение в эколого-геохимических и прогнозно-металлогенических исследованиях (на примере Байкальского региона): автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. Томск 2015. 22 с. [Soktoev B. R. Geochemistry of the carbonate component of natural fresh waters and its indicator value in ecological-geochemical and predictive-metallogenic studies (on the example of the Baikal region): autoref. dis. candidate of geol. – mineral sciences. Tomsk 2015. 22 p. (In Russ.)]

[7] Арынова Ш. Ж. Элементный состав солевых образований из природных пресных вод как индикатор экологической безопасности водопользования: автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2016. 22 с. [Arynova Sh. Zh. Elemental composition of salt formations from natural fresh waters as an indicator of environmental safety of water use: autoref. dis. candidate of geol. – mineral sciences. Tomsk, 2016. 22 p. (In Russ.)]

[8] Friedman M. J., Hill A. S., Reiber S. H. et al. Assessment of inorganic accumulation in drinking water system scales and sediments. Denver: Water Research Foundation, 2010. 353 p.

[9] Winde F., Erasmus E., Geipel G. Uranium contaminated drinking water linked to leukaemia – Revisiting a case study from South Africa taking alternative exposure pathways into account. *Science of the Total Environment* 2017. 574. 400–421.

[10] Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во Гео 2010. 176 с. [Chudnenko K. V. Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications. Novosibirsk: Academic publishing house Geo 2010. 176 p. (In Russ.)]

[11] Helgeson H. C., Kirkham D. H., Flowers G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *American Journal of Science* 1981. 281. 1249–1516.

[12] Grenthe I., Gaona X., Plyasunov A. V., Rao L., Runde W. H., Grambow B., Konings R. J. M., Smith A. L., Moore E. E., 2021. Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics, 14. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris, France.

[13] Chen F., Ewing R. C., Clark S. B. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U⁶⁺ phases: An empirical method of prediction. *American Mineralogist* 1999. 84. 650–664.

[14] Mostafa A. T. M. G., Eakman J. M., Yarbo S. L. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Industrial Engineering Chemical Research* 1995. 34. 4577–4582.

[15] Mostafa A. T. M. G., Eakman J. M., Montoya M. M., Yarbo S. L. Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Industrial Engineering Chemical Research* 1996. 35. 343–348.

[16] Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the national chemical laboratory for industry* 1988. 83. 27–118.

[17] Ветров В. А., Кузнецова А. И., СклярOVA О. А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал. *География и природные ресурсы* 2013. 3. 41–45. [Vetrov V. A., Kuznetsova A. I., Sklyarova O. A. Basic levels of chemical elements in the water of Lake Baikal. *Geography and Natural Resources* 2013. 3. 41–45. (In Russ.)]

[18] Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН 2009. 382 с. [Grigoriev N. A. Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust. Yekaterinburg: UrO RAS 2009. 382 p. (In Russ.)]

[19] Соктоев Б. Р., Рихванов Л. П., Арынова Ш. Ж., Барановская Н. В. Естественные радиоактивные элементы (Th, U) в солевых отложениях природных пресных вод. *Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*. Томск: STT 2016. 599–603. [Soktoev B. R., Rikhvanov L. P., Arynova Sh. Zh., Baranovskaya N. V. Natural radioactive elements (Th, U) in salt deposits of natural fresh waters. *Proceedings of the V International Conference "Radioactivity and radioactive elements in the human environment"*. Tomsk: STT 2016. 599–603. (In Russ.)]

[20] Trudinger P. A., Chamber L. A., Smith J. W. Low-temperature sulphate reduction; biological versus abiological//*Canadian Journal of Earth Science* 1985. 22. 1910–1918.

[21] Еремин О. В., Сергутская О. С., Юргенсон Г. А. О термодинамическом равновесии сульфат-карбонатных растворов в анаэробной среде (на примере озёрной воды Шерловогорского карьера)/В сборнике: Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. *Материалы III Всероссийского симпозиума с международным участием и IX Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана*. 2010. С. 94–98. [Eremin O. V., Sergutskaya O. S., Yurgenson G. A. On the thermodynamic equilibrium of sulfate-carbonate solutions in an anaerobic environment (on the example of lake water of the Sherlovogorsky quarry)/In the collection: Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining territories. Modern mineral formation. *Materials of the III All-Russian Symposium with international participation and the IX All-Russian Readings in memory of Academician A. E. Fersman*. 2010. pp. 94–98.]

[22] Othmane G., Allard Th., Menguy N., Morin G., Esteve I., Fayek M., Calas G. Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico). *American Mineralogist* 2013. 98. 518–521.