

BP 29

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Vazba uranu v aragonitu

Bakalářská práce

Jan Goll



Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Praha 2007

Prohlašuji, že předloženou práci jsem vypracoval samostatně a použil jsem jen pramenů, které uvádím v seznamu použité literatury.

Jan Goll

V Praze dne 30.8.2007

.....

Abstrakt

Cílem této rešeršní práce bylo zjistit jakým způsobem je navázán uran v minerálu aragonitu.

Tato práce shrnuje některé poznatky, které byly až dosud učiněny v oblasti vazby a substituce uranu v karbonátových minerálech aragonitu a kalcitu. Problematika byla řešena moderními analytickými metodami. Mezi hlavní metody patří XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), PIXE (Proton Induced X-ray Analysis), XAFS (X-ray Absorption Spectroscopy), Ramanova a luminiscenční spektrometrie.

Bylo určeno mocenství iontu U vyskytujícího se v oxidačních zónách na hodnotu 6+ a objasněna struktura trikarbonátového uranylového komplexu. Struktura komplexu se při začleňování do aragonitu nemění, avšak ve struktuře kalcitu mění svou koordinaci z dvouvazného uspořádání skupin CO₃ na kombinaci dvou- a jednovazebné koordinace a způsobuje lokální poruchy.

Obsah

Úvod	1
Přírodní výskyty uranem bohatých karbonátů	2
Karbonáty bohaté uranem v přírodním prostředí	2
Synteticky připravené karbonáty	3
Charakteristika roztoků	3
XAFS spektroskopie	4
Ramanova a luminiscenční spektrometrie	7
Začleňovací mechanismus	8
Závěr	8
Seznam použité literatury	10

Děkuji Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při zpracovávání celé bakalářské práce.

Úvod

Aragonit je jedna z modifikací CaCO_3 spolu s kalcitem. Tyto dva minerály mají stejné chemické složení, avšak krystalují v odlišných krystalových symetriích a mají tedy různé krystalové mřížky. Z toho plyne diverzita v substituci stopových prvků ve strukturách obou minerálů, což také dokládají zjištěné obsahy U z přírodních karbonátů i z experimentálně vypěstovaných vzorků.

Karbonáty se vyskytují v hojném množství v půdě, v povrchových i podzemních vodách, v oxidační zóně mořské vody, ve schránkách různých mořských živočichů (koráli apod.), v sedimentech a v krasových jeskynních systémech, kde jsou podrobně zkoumány speleotémy obohacené uranem a jinými prvky.

Zájem o tuto problematiku začal vzrůstat v posledních letech v důsledku potenciální absorpce radionuklidů z kontaminovaných půd karbonátovými minerály, které se ve velkém množství vyskytují v přípovrchových vrstvách a jsou také očekávanými zvětrávacími produkty betonových staveb používaných pro ukládání nízkoaktivnějších radioaktivních odpadů.

Rozdíly v chování uranu mezi oběma fázemi CaCO_3 byly zkoumány a ukazovaly na rozdílné substituční mechanismy a jejich vliv na zadržování prvku (uranu) v karbonátových minerálech. Takovéto výzkumy by mohly mít hlavní význam při posuzování mobility a nebezpečnosti kontaminantů v půdách bohatých na uhličitán vápenatý.

Úkolem této práce bylo provést literární rešerši této problematiky a zjistit jakým způsobem je navázán uran v minerálu aragonitu podle výsledků moderních analytických metod.

Přírodní výskyty uranem bohatých karbonátů

Ve světě se vyskytují přírodní akumulace uranem bohatých karbonátů jako doprovod rudních ložisek jako například uranem bohatý kalcit (okolo 35 $\mu\text{g/g}$) rudního ložiska v Tennessee (Kelly et al. 2003); kalcit hydrotermálního rudního ložiska Zn (typ Mississippi Valley) s obsahy 5 – 35 $\mu\text{g/g}$ (Sturchio et al. 1998); nebo v různých karbonátových krasových systémech např.: jeskynní systém La Pierre-Saint-Martin (Pyreneje, Francie), konkrétně radioaktivní patro - Aranzadi gallery; speleotémy z Vinschgau Valley v severní Itálii bohaté na uran (Ortega et al. 2003); speleotémy z ledovcové jeskyně Scarisoara (pohoří Bihor, Rumunsko) (Onac 2000), atd.

Karbonáty bohaté uranem v přírodním prostředí

Otázky týkající se této problematiky byly řešeny pomocí XAFS metody, která umožňuje určení struktury v nejbližším okolí specifického elementu. U vzorku přírodního kalcitu bylo zjištěno, že U^{4+} iont substituuje v kalcitu polohu Ca s malou lokální deformací kyslíkového obalu, ale pouze s malou poruchou lokální struktury. To naznačuje, že kalcit by mohl vytvářet stabilní (strukturní) prostředí pro $\text{U}(\text{IV})$, což se považuje za důležitý faktor pro jeho dlouhodobé zadržování (Sturchio et al. 1998).

V oxidačních vodních prostředích na zemském povrchu je však běžný oxidační stav uranu $6+$ a hlavním iontem v tomto prostředí je uranylový kationt UO_2^{2+} . Avšak kvůli velikosti a konfiguraci tohoto iontu se neočekává, že by ochotně vstupoval do struktury aragonitu či spíše kalcitu bez lokálních poruch struktur.

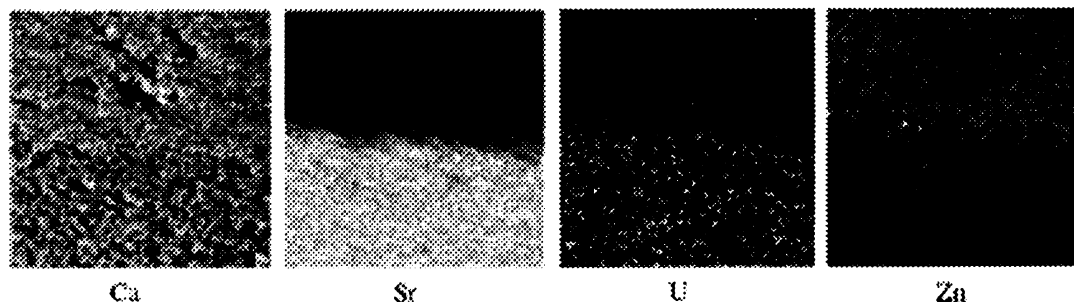
Oproti $\text{U}(\text{IV})$, který není stabilní v oxidačním prostředí, jsou hydratované kationty $\text{U}(\text{VI})$ vysoce mobilní, částečně i proto, že UO_2^{2+} tvoří komplexy s běžnými ligandy ve vodních prostředích, zvláště s CO_3^{2-} . Proces, kterým se dostane tento komplex do pevného stavu (srážení) snižuje koncentraci uranu (znečištění) v roztoku. Stupeň porušení struktury kolem vysráženého uranového druhu souvisí významně s dlouhodobým uchováváním uranu v karbonátových minerálech a s jejich pozdějším uvolňováním do okolního prostředí (Reeder et al. 2000).

Ortega et al. (2003) se zabývali přítomností uranu a jiných stopových prvků v přirozených prostředích jeskynních systémů. Podrobně zkoumali speleotémy jeskyně Pierre Saint-Martin, která se nachází v Pyrenejích ve Francii. Tato jeskyně je 54 km dlouhá a 1342 m hluboká a je vyvinuta v křídových vápencích na kontaktu s podložním Paleozoikem. Podrobně zkoumaná část, zvaná „radioaktivní patro“ se nachází v Aranzadi Gallery v hluboké části jeskynního systému. Ze stalagmitů jeskyně byly odebrány vzorky a určeny obsahy uranu, které nabývají variabilních hodnot: 0,1-1 $\mu\text{g/g}$, 1-10 $\mu\text{g/g}$ a 40-135 $\mu\text{g/g}$.

Ze stropu jeskyně bylo odebráno šest stalaktitů, které byly zkoumány pomocí metod protonové mikrosondy (PIXE, RBS – Rutherford backscattering spectrometry) a XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Tyto krasové útvary jsou neobvyklou směsí vrstviček aragonitu a kalcitu (Ortega et al. 2003). V krápnících byly zjišťovány distribuce prvků Ca, Sr, U a Zn a porovnávány obsahy těchto prvků mezi aragonitem a kalcitem (obr. 1.). Ve všech vzorcích byl Ca zjištěn stejnoměrně, pro jeho hojnost v obou minerálech. Rozdíly obsahu Sr v obou minerálních fázích se již podstatně liší. Sr je koncentrováno ve výrazně větších množstvích v aragonitových vrstvičkách nežli v kalcitových. Mapování U odhalilo stejné chování jako Sr, tedy jeho přítomnost ve větším množství v aragonitu. Obsahy Zn jsou naproti tomu vyšší v kalcitu.

Detailnější popis distribuce stopových prvků v kalcitu a aragonitu může být odvozen z výsledků kvantitativní analýzy. Metodou PIXE (Proton Induced X-ray Analysis) byly zjištěny obsahy U v rozmezí $10,9 \pm 5,3$ až $19,3 \pm 3,5$ $\mu\text{g/g}$ pro kalcit a $88,7 \pm 10,6$ až 350 ± 26 $\mu\text{g/g}$ pro aragonit. Poměr U aragonit/U kalcit se pohybuje od 8:1 do 18:1 a ukazuje nám jasný rozdíl distribuce mezi aragonitem a kalcitem.



Obr. 1. PIXE mikroanalýza obsahů Ca, Sr, U a Zn ze stalaktitu. Vápník je přítomný po celém povrchu, Sr a U jsou soustředěny v aragonitu. V kontrastu je přítomen Zn, soustředěn v kalciové fázi. Velikost snímků 683 x 683 μm (Ortega et al. 2003).

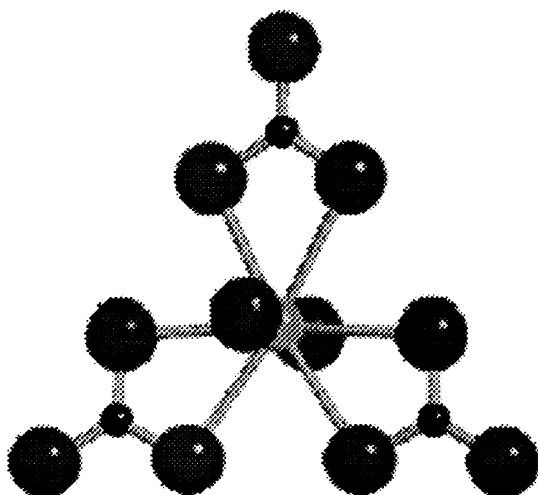
Oxidační stav uranu v kalcitu a aragonitu byl určen pomocí metody XANES (Spektroskopie blízkého okolí centrálního atomu). Absorpční hrana L2 zobrazuje posun 2,1 eV mezi oxidačními stavy U(IV) (20952,2 eV) a U(VI) (20954,3 eV). Experimenty ukázaly, že uran je přítomen ve své šestimocné formě v obou minerálech - aragonitu i kalcitu (Ortega et al. 2003).

Synteticky připravené karbonáty

Dále byly studovány syntetické minerály (aragonit a kalcit) srážené z vodních roztoků a nasycené uranylem. K charakterizaci druhů a struktur U(VI) objevujících se v kalcitu a aragonitu bylo použito metod XAFS spektroskopie, Ramanovské spektroskopie a luminiscenční spektroskopie. Těmito metodami jsme schopni rozeznat rozdíly v lokální koordinaci iontu UO_2^{2+} mezi aragonitem a kalcitem (Reeder et al. 2000).

Charakteristika roztoků

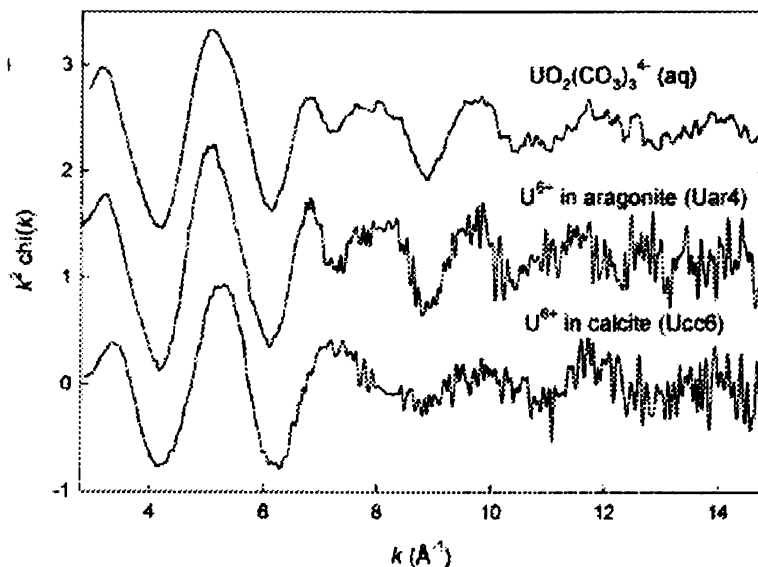
Geochemické modelování roztoků použitých pro srážení karbonátů při pH 8,1 - 8,2, ukázalo, že více jak 97% uranu bude přítomno ve formě trikarbonátového komplexu uranylu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (aq), ~ 2% dikarbonátového komplexu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (aq), zbylé polynukleární komplexy nemají větší význam (Reeder et al. 2000). Struktura trikarbonátového komplexu uranylu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ se skládá ze tří skupin CO_3 navázané na dva atomy kyslíku uložených více méně v jedné centrální rovině (obr.2.). Šest atomů kyslíku uložených v této rovině je ve vzdálenosti 2,43 Å, tři atomy uhlíku ve vzd. 2,88 Å a tři vzdálené atomy kyslíku ve vzd. 4,12 Å. Protože převažuje v roztocích, je pravděpodobné, že tento komplex je primárně vyvinut již při začleňování do struktury při vysrážení minerálů (Reeder et al. 2000). Zdá se tedy, že toto uspořádání, je dobrým modelem pro určování struktur UO_2^{2+} vyskytujících se v aragonitu a kalcitu.



Obr. 2. Trikarbonátový komplex s centrálním atomem uranu a dvěma osními atomy kyslíku (uranylový kationt) ve vazbě se třemi skupinami CO_3 vázanými přes dva atomy kyslíku (Reeder et al. 2000).

XAFS spektroskopie

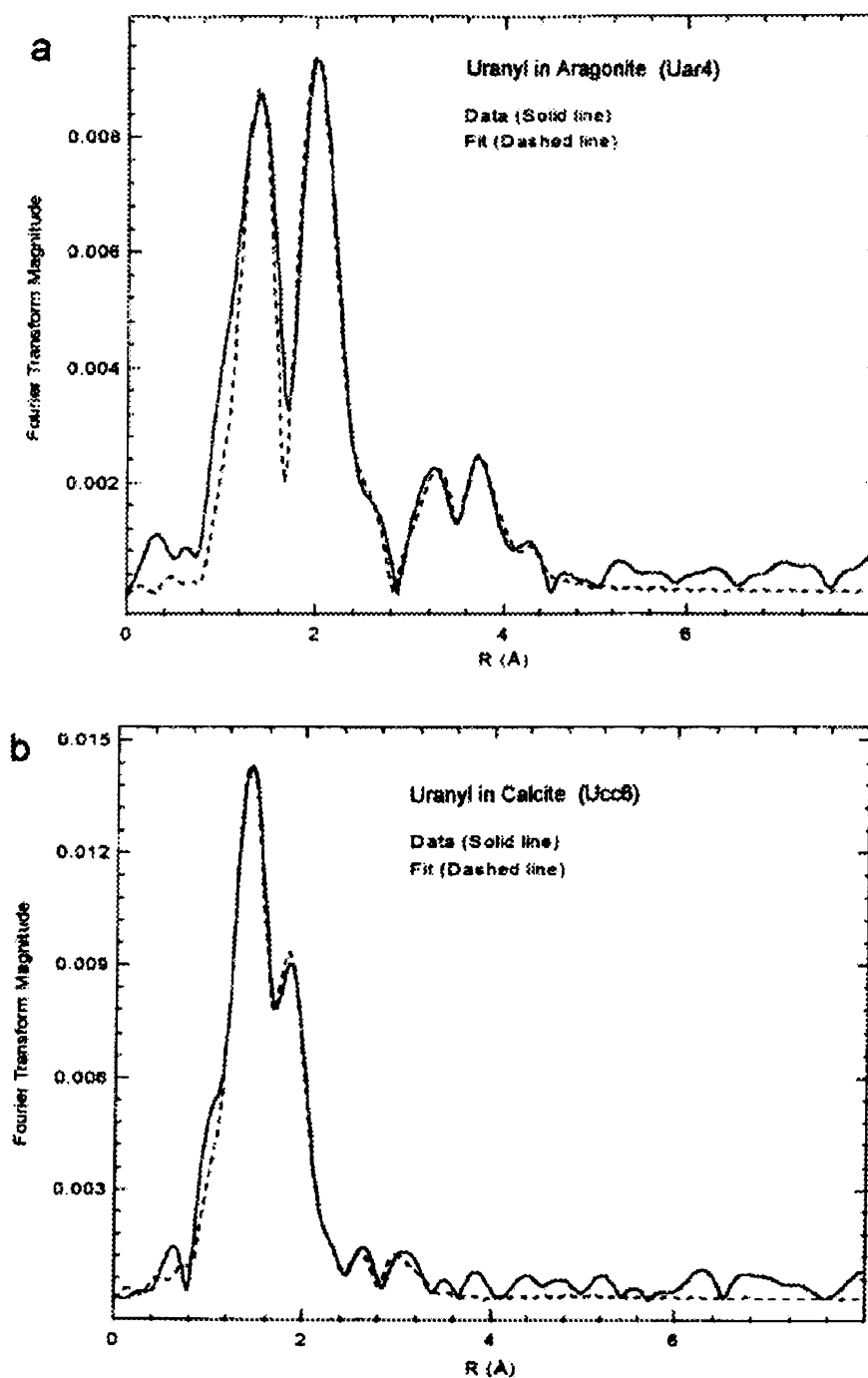
Při výzkumu touto metodou bylo zjištěno, že křivky absorpčního spektra aragonitu a trikarbonátu jsou velmi podobné. Naproti tomu kalcit jeví značné odchylky v oblasti rezonancí $6 - 10 \text{ \AA}^{-1}$ (Reeder et al. 2000).



Obr.3. XAFS spektrum uranylového komplexu, aragonitu a kalcitu (Reeder et al. 2000).

Na obr 4 a) vidíme průběh Fourierovy transformace XAFS pro aragonit, na obr 4 b) je zobrazen průběh pro kalcit. První velký pík u aragonitu znamená dva osní kyslíky, druhý stejně velký pík značí rovinné kyslíky s malým vlivem atomů uhlíku. U kalcitu značí první

velký pik také dva osní kyslíky, ale druhý pik je menší a na zřetelně nižším R (v reálném prostoru). Pro oba minerály obsahující UO_2^{2+} vyšla stejná hodnota vzdálenosti osních kyslíků a to 1,80-1,81 Å. Debye-Wallerovy faktory byly poměrně malé ($\sigma^2 = 0.002-0.003 \text{ \AA}^2$) a nevykazovaly znatelné odchylky ve vzdálenostech osních kyslíků (Reeder et al. 2000).

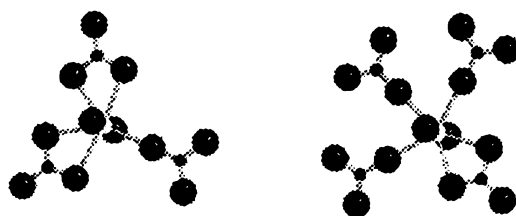


Obr.4. Fourierova transformace spekter získaných metodou XAFS pro uranyl v: a) aragonitu a b) kalcitu (Reeder et al. 2000).

Hlavním rozdílem mezi aragonitem a kalcitem byla nejbližší vazebná rovinná oblast. Pro aragonit a trikarbonátový komplex vycházejí stejné hodnoty: 5,9 – 6,0 atomů kyslíku ve vzdálenosti 2,42 – 2,44 ($\pm 0,01$) Å. Na tři atomy C připadá vzdálenost 2,89 – 2,90 Å.

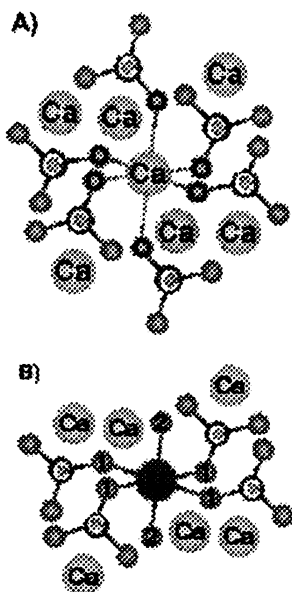
Vzdálenosti U – C jsou v tomto rozmezí charakteristické pro navázání na dva kyslíky skupin CO₃. Nejdálší kyslíky byly naměřeny ve vzdálenostech 4,1 – 4,2 Å. Důležité je zde to, že vzdálenost vždy tří atomů v posloupnosti O_{vzd} – C – U je vždy stejná, což vyplývá ze symetrie uranylového komplexu (Reeder et al. 2000).

V případě kalcitu je pouze ~ 5 atomů kyslíku ve vzdálenosti 2,33(± 0,01) Å, avšak s vyššími D-W faktory ($\sigma^2 = 0,009 - 0,010$ Å). Tyto vzdálenosti jsou kratší než v aragonitu či trikarbonátovém komplexu a naznačují rovinnou koordinaci pro méně než šest atomů kyslíku. Při zkoumání U(VI) byly zjištěny vzdálenosti 2,28 Å, 2,37 Å, 2,47 Å odpovídající koordinaci čtyř, pěti a šesti nejbližším atomům kyslíku. To znamená, že přidáním či odebráním jednoho atomu kyslíku se změní vzdálenost vždy o 0,1 Å. V kalcitu by tedy měly existovat kombinace jedno a dvou vazných koordinací vázajících CO₃. Možné způsoby koordinace jsou na obr.5. Bylo také zjištěno, že kratší vzdálenosti odpovídají dvou vaznému navázání CO₃ skupiny a delší vzdálenosti se shodují s jednovaznou koordinací (avšak není to vždy pravidlem) (Reeder et al. 2000).



Obr.5. Možné způsoby koordinace UO₂²⁺ v kalcitu s kombinacemi koordinačních vazeb přes jeden a dva kyslíky (Reeder et al. 2000).

Studium přírodního kalcitu ukázalo poněkud odlišné výsledky. Pomocí metody XAFS byla naměřena vzdálenost pro dva osové kyslíky shodná (1,80 ± 0,01 Å), avšak pro rovinné



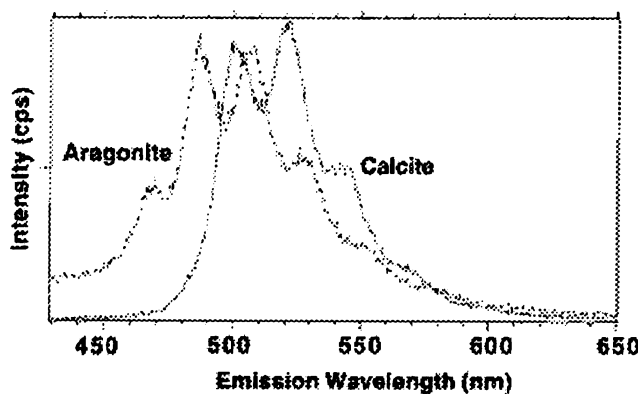
Obr.6. Fragment struktury aragonitu a), substituce uranylu b) (Kelly et al. 2003).

kyslíky o počtu $3,8 \pm 0,4$, čili zhruba čtyři, vzdálenost 2,41, což odpovídá hodnotám pro uranylový komplex ($\sim 2,43$), který má však šest rovinných kyslíků (v dvou vazném postavení). Také vzdálenost U – C ($3,51 \pm 0,04$ Å) je mnohem větší než typická vzdálenost pro dvou vazné uspořádání v uranilu (2,9 Å) a více se podobá vzdálenosti Ca – C v kalcitu (3,21 Å), ve které mají všechny karbonáty jednovazné koordinace (Kelly et al. 2003). Z toho tedy vyplývá, že uranyl v kalcitové struktuře substituuje jeden Ca a dva karbonátové ionty (obr. 6). Rovinně uspořádané karbonátové skupiny zůstávají ve shodné poloze jako ve struktuře kalcitu v jednovazné koordinaci.

Ramanova a luminiscenční spektrometrie

Výsledky ramanovy a luminiscenční spektrometrie potvrdily závěry XAFS a podaly další informace o strukturách. Ramanovo spektrum pro aragonit obsahující uranyl ukazuje relativně široký pík 809 – 813 cm^{-1} , indikující silné rovinné propojení s uranem. Luminiscenční spektrum je velmi podobné minerálu liebigitu $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a výše zmiňovanému $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Data Ramanovy a luminiscenční spektrometrie potvrdily strukturu UO_2^{2+} obklopené třemi skupinami CO_3 jenž jsou v dvoj vazném postavení. Při pokojové teplotě byl zaznamenán jediný exponenciální rozklad excitovaného stavu ($\tau = 117 \pm 20$ μs), což odpovídá lépe stavu pro trikarbonátové minerály (liebigit: $\tau = 270$ μs) než hodnotám z vodnatých komplexů ($\tau = 64$ ns), což naznačuje, že uranyl je spíše silně vázán ve struktuře aragonitu, než jen volně přichycen na jeho povrchu. Zchlazení na teplotu tekutého dusíku odhalilo druhou komponentu exponenciálního rozkladu ($\tau = 125$ μs a $\tau = 590$ μs). Čili v aragonitu musí být další komponenta uranilu, která je však obsažena v minimálním množství oproti hlavní komponentě $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Reeder et al. 2000).

Ramanovo spektrum UO_2^{2+} v kalcitu nabylo hodnoty 818 (± 2) cm^{-1} , luminiscenční spektrum je posunuto do červeného oblasti oproti aragonitu, což dokazuje rozdílnou konfiguraci. Toto spektrum je nápadně podobné spektru minerálu rutherfordinu, jehož koordinace kolem uranilu zahrnuje dvě stočené dvou vazné skupiny CO_3 a dvě další skupiny CO_3 v jednovazné koordinaci, což by mohl být další důkaz výskytu smíšených jedno a dvou vazných koordinací v kalcitu (Reeder et al. 2000).



Obr.7. Luminiscenční spektra uranilu v aragonitu a kalcitu (Reeder et al. 2000).

Začleňovací mechanismus

Identifikace polohy substituce pro U(VI) je obtížnější než v případě substituce pro U(IV) z důvodu velikosti a geometrie uranylového komplexu. V případě aragonitu obsahujícím tento komplex bylo metodou XAFS zjištěno 4–5 atomů Ca ve vzdálenosti 3,8 – 4,0 Å se slabým zpětným rozptylem na 4,75 Å. Aragonitová struktura má šest meziatomových vzdáleností (Ca – Ca) v rozmezí 3,89 – 4,10 Å a čtyři další v 4,7 Å. Vzdálenosti U – Ca dovolují interpretaci pozic, které obsazuje trikarbonátový komplex. Nejpravděpodobněji obsazuje (substituuje) část struktury Ca polyedru a některé koordinované skupiny CO₃. Ovšem není podán jasný důkaz, že by U substituovalo za Ca. Problémem je, že hydratovaný uranylový karbonát včleněný do struktury je aniont a nesouhlasí s geometrickou podobou Ca²⁺.

Pro kalcit obsahující uranyl je tato otázka ještě složitější. Přispívá k tomu nemožnost určení zpětného rozptylu XAFS pro atomy Ca a pro vzdálenější rovinné kyslíky. Dalším problémem je výskyt jednovazebných skupin CO₃, jelikož toto uspořádání dává těmto skupinám větší volnost a mohou se různě odklánět a rotovat od roviny. Tato neuspořádanost v kalcitu se projevuje menší stabilitou tohoto prostředí pro uranyl v porovnání s aragonitem.

Závěr

Tato práce shrnuje některé poznatky, které byly až dosud učiněny v oblasti vazby a substituce uranu v karbonátových minerálech aragonitu a kalcitu. Ačkoliv úkolem práce bylo zaměřit se primárně na minerál aragonit, uznal jsem za vhodné porovnat zde i kalcit, jakožto druhou modifikaci CaCO₃, jelikož do jeho struktury uran také proniká a jak se zdá, mnohem složitějším způsobem.

Oba minerály se liší již v obsazích stopových prvků. Tento rozdíl je patrný hlavně u přírodních vzorků. Kalcit krystalující v trigonální soustavě má iontový poloměr Ca²⁺ 0,99 Å, takže může přijmout do struktury pouze stejně velké nebo menší ionty jako třeba Zn²⁺ (0,74 Å). Aragonit krystalující v romboické soustavě může přijmout ionty s větším poloměrem jako Sr²⁺ (1,12 Å) nebo UO₂²⁺ (3,46 Å), proto jsou ve větší (až několikanásobné) míře zastoupeny v tomto minerálu (Ortega et al. 2003). Ve většině vzorků byl stanoven oxidační stav uranu 6+. Tato forma se vyskytuje v přírodním prostředí nejčastěji.

Krystaly aragonitu a kalcitu byly pěstovány uměle nezávisle na sobě z roztoků při pH ~ 8. Uran je v těchto roztocích přítomen přednostně jako trikarbonátový komplex uranylu UO₂(CO₃)₃⁴⁻. Tento komplex je symetrický osově i podle roviny a tvoří ho centrální atom U, dva osní kyslíky a tři skupiny CO₃ ve dvou vazné koordinaci. Podle XAFS spektrometrie odpovídá tato struktura aragonitové s centrálním atomem Ca. Tato stavební jednotka by se tedy měla přecházet z roztoku do minerální struktury aragonitu téměř neporušeně a aragonit tak představuje stabilní prostředí pro zadržování uranu (Reeder et al. 2000).

Jiná situace nastává u kalcitu, pro něž vycházejí jiné hodnoty vazebných vzdáleností zjištěné XAFS. Počet atomů kyslíku byl stanoven ~ 5 a jejich vzdálenosti jsou kratší než u aragonitu nebo trikarbonátu. Výsledky ramanovy a luminiscenční spektrometrie potvrdily domněnku, že se v kalcitu vyskytují kombinace mono a bidentátních vazeb skupin CO₃. Tato koordinace by měla působit ve struktuře menší lokální poruchy. V přírodním kalcitu byla však objevena jiná koordinace: Uranyl ve struktuře substituuje jeden Ca a dva karbonátové ionty. Čtyři ekvatoriální karbonátové skupiny zůstávají shodně jako ve struktuře kalcitu v monodentátní koordinaci. Tento jev je možné vysvětlit tím že přírodní kalcit měl více času na začlenění uranu do struktury než uměle pěstované kalcity anebo rekrystalizací původního aragonitu na kalcit (Kelly et al. 2003).

Ačkoliv se zdá otázka vazby uranu v karbonátech téměř vyřešená, není zcela jasné, zda U opravdu substituuje za Ca. Uranylový karbonát včleněný do struktury je totiž aniont a nesouhlasí s geometrickou podobou Ca^{2+} . Pro kalcit je situace ještě složitější také tím, že uran je navázán kombinací bidentátních a monodentátních vazeb, které vykazují větší volnost v pohybu a mohou se různě naklánět a otáčet. Kalcit tedy představuje méně stabilní prostředí pro dlouhodobé zadržování uranu (Reeder et al. 2000).

Seznam použité literatury

http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Aragonite.jpg

<http://www.bnl.gov/ncss/files/ppt/Reeder.ppt>

Reeder J.R., Melissa N., Lamble G.M., Tait C.D., Morfia D.E. (2000): Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminiscence Studies. *Environmental Science and Technology*, 34, 638 – 644

Kelly D.S., Newville G., Cheng L., Kemner K.M., Sutton S.R., Fenter P., Sturchio C.N., Spötl C. (2003): Uranyl Incorporation in Natural Calcite. *Environmental Science and Technology*, 37 (7), 1284 -1287

Onac B.P. (2000 – 2001): Mineralogical studies and Uranium-series dating of speleothems from Scarisoara Glacier Cave (Bihar Mountains, Romania). *Theoretical and Applied Karsology*, 13 – 14, 33 – 38

Ortega R., Deves G., Maire R. (2003): Nuclear microprobe analysis of uranium-rich speleothems: Methodological aspects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B 210, 455 – 458

Ortega R., Deves G., Maire R. (2003): Micro-chemical imaging of uranium and uranium oxidation state in calcite and aragonite from speleothems .In: *International Konference Uranium Geochemistry*. Ed. Cuney M. Nancy – France, 13 – 16 April, 2003, 273 – 276

Koroleva M., Mangini A. (2005): Laboratory Investigation of U(VI) incorporation into calcium carbonate minerals. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7

Medeiros K.S., Albuquerque E.L., Maia F.F., Caetano E.W.S., Freire V.N. (2006): Structural, electronic and optical properties of CaCO₃ aragonite. *Chemical physics letters*, 430, 293 –296

Sturchio C.N., Antonio M.R., Soderholm L., Sutton R.S., Brannon C.J. (1998): Tetravalent Uranium in Calcite. *Science*, 281, 971

