

Сульфаты тория и редких земель – новые минералы Быкогорского месторождения (особенности внутреннего строения, химический состав, генезис)

©2025 С. М. Пилюгин✉

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394018, Воронеж, Российская Федерация

Аннотация

Введение: Быкогорское месторождение урана отрабатывалось методом подземного (кучного) выщелачивания. Технологические особенности добычи и длительное время отработки месторождения привели к тому, что в проходческих камерах рудника сформировалась богатая вторичная сульфатная минерализация. В настоящей статье приводится информация об уникальных урановых, ториевых и редкоземельных фторсодержащих сульфатах Быкогорского месторождения.

Методика исследований и фактический материал: в ходе полевых работ была изучена штольня №10 (горизонт 495м). Были обнаружены хлопьевидные кристаллы хадемита проявляющие слабые УФ рефлексы. При детальном изучении обнаруженных кристаллов хадемита на оптическом микроскопе в них были зафиксированы многочисленные мелкие (1-30 мкм) темные и бурые выделения различной морфологии, представляющие собой индивидуальные минеральные фазы. Отобранные кристаллы были детально изучены на растровом электронном микроскопе Jeol-6380 LV (лаборатория ЦКПНИ ВГУ). Химические составы минералов были определены на энергодисперсионном микроанализаторе INCA -250. Гамма-спектрограммы радиогенных минералов были получены при помощи монокристалла NaJ (Tl) 4X4 см, с ФЭУ Burle 2060.

Результаты и обсуждение: изученные кристаллы хадемита не однородны по своему составу. Обнаружены участки с высоким средним атомным номером ($Z_{\text{ср.}}$) - хадемит (HD2) с повышенной (до 7 мас.% UO_3) концентрацией урана и участки с низкими значениями $Z_{\text{ср.}}$ (HD1) не содержащие уранил ионы. При детальном изучении поверхности хадемита на растровом электронном микроскопе были обнаружены минеральные включения с высокими параметрами $Z_{\text{ср.}}$. Локальным микрозондовым анализом установлены две оригинальные минеральные фазы – 1) фтористые алюмо-сульфаты редких земель (ST1) с повышенным содержанием ThO_2 (до 6 мас. %); 2) фтористые алюмо-сульфаты тория (ST2) с очень высоким содержанием ThO_2 достигающим 51 мас. %. Исследованный хадемит является молодым минералом, в котором еще не успели накопиться продукты радиоактивного распада. На его гамма-спектрограмме отсутствуют дочерние продукты распада Ra^{226} (Pb^{214} и Bi^{214}).

Выводы: образование фторсодержащих алюмо-сульфатов связано с процессами подземного (кучного) выщелачивания широко применяемыми на Быкогорском месторождении. Существует два основных варианта кристаллизации алюмо-сульфатов: 1) быстрое испарение сернокислых растворов на стенках выработки. 2) химическое выпадение, связанное с увеличением pH среды.

Ключевые слова: Быкогорское месторождение, сульфаты тория, сульфаты редких земель, ураносодержащий хадемит.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Пилюгин С. М. Сульфаты тория и редких земель – новые минералы Быкогорского месторождения (особенности внутреннего строения, химический состав, генезис) // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2025. № 2. С. 43–49. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2025/2/43-49>

Введение

Быкогорское месторождение урана было обнаружено в 1946 г. центральной партией Кольцовской экспедиции при специальных маршрутных пешеходных радиометрических поисках [1, 2]. В 1949–1952 гг. осуществлялась детальная разведка месторождения, которая включала проходку горных выработок в комбинации с подземным бурением. Были открыты 4 рудные зоны северо-восточного простирания, контролируемые системой тектонических трещин (горизонты 595, 534, 495, 435) [3]. Месторождение было отработано шахтным способом и закрыто в конце прошлого века. Известно [4], что на месторождении впервые в мире был применен метод подземного (кучного) выщелачивания: подготовленные камеры с рудой орошались сернокислыми растворами, которые затем перенаправлялись по системе буровых скважин и трещин на нижние горизонты рудника. Технологические особенности добычи и длительное время отработки месторождения привели к тому, что в проходческих камерах рудника сформировалась богатая вторичная сульфатная минерализация. Ранее рядом авторов были описаны находки гидратированных сульфатов урана, причем некоторые из них (гуржит) обнаружены впервые [5]. В настоящей статье приводится информация об уникальных урановых, ториевых и редкоземельных фторсодержащих сульфатах Быкогорского месторождения.

Геологическое строение и объект исследования

Быкогорское месторождение расположено в пределах одноименной горы, сложенной осадочными породами верхнего мела, палеоцена, эоцена и массивом гранит-порфиров среднего миоцена-верхнего плиоцена [2, 3]. Гранит-порфиры выходят на поверхность лишь в привершинной части горы в виде небольших разрозненных участков, составляющих в сумме 35–40 % ее площади (рис. 1).

Они представлены олигоклазовой, альбитовой и фельзитовой разностями. Олигоклазовые граниты располагаются в центральной части массива, альбитовые – по периферии, а фельзитовые разности встречаются главным образом в блоках осадочных пород и реже среди альбитовых гранитов в виде маломощных жил и прожилков.

Быкогорский массив рассечен протяженными системами сближенных маломощных зон тектонических брекчий северо-восточной ориентировки и почти вертикального падения, суммарной мощностью в 3–20 м [1, 2]. Этими зонами контролировались процессы пневматолито-гидротермального этапа, на котором возникли штокеркообразные зоны с замещением боко-

вых пород серицитом, флюоритом и кварцем, образованием каверн и пор с отложением на их стенках кварца, альбита, датолита, гельвина, ильменита и ряда других минералов, а также формировалась промышленная отенитовая минерализация.

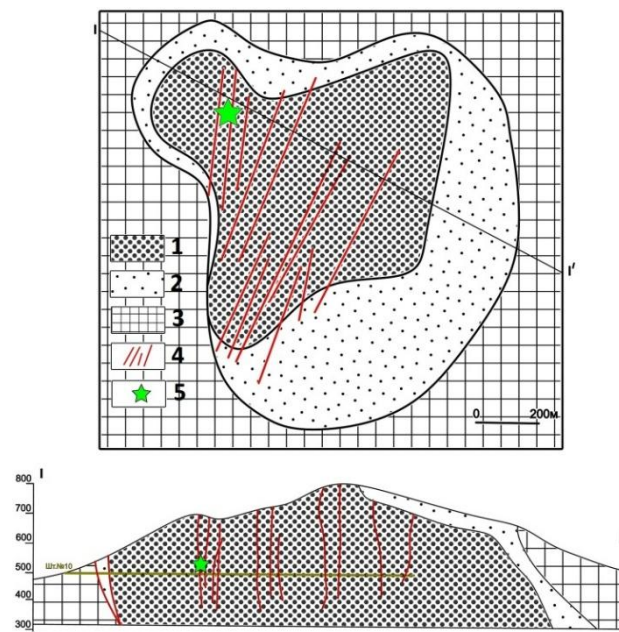


Рис. 1. Геологическое строение Быкогорского месторождения: 1 – гранит-порфиры плиоцен-миоценового возраста, 2 – аргиллиты, песчаники эоцена, 3 – глины, мергели, известняки палеоцена, 4 – зоны тектонических нарушений, 5 – место отбора проб. [3].

Fig. 1 Geological structure of the Bykogorskoye deposit: (1) – granite-porphyrus of Pliocene-Miocene age, (2) – argillites, sandstones of the Eocene, (3) – clays, marls, limestones of the Paleocene, (4) – zones of tectonic disturbances, (5) – sampling site [3].

Позднее были образованы пологие трещины северо-западного простирания, а также системы открытых трещин северо-восточной ориентировки (10–30°), выполненные минералами гидротермального этапа. Среди них количественно преобладают флюорит, поздний мельниковит-пирит, слагающий значительные по массе скопления. Завершающая карбонатная стадия в виде прожилков кальцита проявлена слабо и только в контактово-измененных мергелях.

В ходе полевых работ была изучена штольня № 10 (горизонт 495м). На стенках штольни была зафиксирована многочисленная вторичная минерализация, представленная сульфатными и гидроокисными фазами, в некоторых случаях, с необычным характером флюоресценции. Были обнаружены хлопьевидные кристаллы хадемита проявляющие слабые УФ рефлексы (рис. 2). При детальном изучении обнаруженных кристаллов хадемита на оптическом микроскопе в них были зафиксированы многочисленные мелкие (1–30 мкм) темные и бурые выделения различной морфологии, представляющие собой индивидуальные минеральные фазы. В мировой литературе на момент данной публикации не были описаны кристаллы хадемита с УФ рефлексами.



Рис. 2. Кристаллы уранового хадемита в штольне №10 Быкогорского месторождения. Поле зрения 1х1 м.

[Fig. 2 Crystals of uranium hademite in situ adit No. 10 of the Bykogorskoye deposit. Field of view 1x1m.]

Методика исследований и фактический материал

Отобранные кристаллы хадемита были детально изучены на растровом электронном микроскопе Jeol-6380 LV (лаборатория ЦКПНИ ВГУ). Химичес-

кие составы минералов (не менее 10 анализов) были определены на энергодисперсионном микроанализаторе INCA -250. Условия анализа – ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 50 нА, диаметр пучка – 5 мкм, время обработки импульса – 6 пс. На каждой минеральной фазе было проведено не менее 10 локальных определений. В качестве эталонов были использованы синтетические и природные образцы. Энергетические линии урана были калиброваны по циппеиту, тория – по ториниту. В качестве контрольного эталона при анализе был использован кристалл гуржиита.

Гамма-спектрограммы радиогенных минералов были получены при помощи монокристалла NaI (Tl) 4X4 см, с ФЭУ Burle 2060. Пространственное разрешение составило 7.4 ± 0.1 %, количество импульсов на циклах набора варьировало от 280 до 330 тыс. ед.

Полученные результаты

Макроскопически хадемит – однородный с едва уловимыми оттенками желтого цвета, форма кристаллов неправильная, хлопьевидная, участками коллоидная. Кристаллы на ощупь остроугольные, зазубренные с очень слабой по интенсивности зеленовато-желтой люминесценцией (рис. 3). В кристаллах хадемита фиксируются многочисленные мелкие (10–30 мкм) черные и бурые включения, не дающие отклик на ультрафиолетовое излучение.

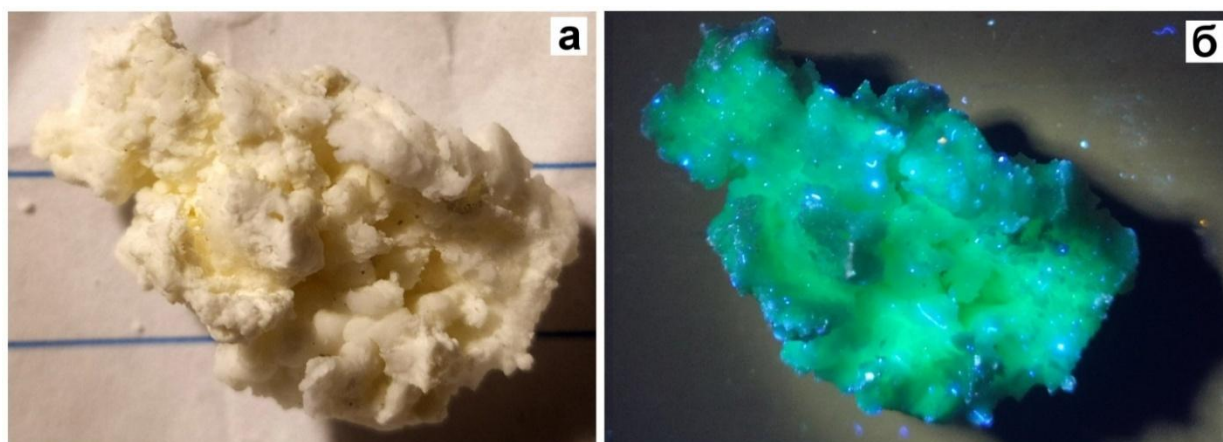


Рис. 3. Кристалл уранового хадемита в естественном (а) и ультрафиолетовом (б) свете. Светлые точки на рисунке 3б – флюоресценция люминофора бумаги. Поле зрения 3х3см.

[Fig. 3 Uranium Hademite Crystal in Natural (a) and Ultraviolet (b) Light. The bright spots in Figure 3b are the fluorescence of the paper luminophore. Field of View 3x3cm.]

Микроскопически поверхность хадемита бугристая, волокнисто-петельчатая, местами игловидная. Размер отдельных обособлений варьирует от 1 мкм до 10–15 мкм. В режиме BSE (обратно-рассеянные электроны) при большом «живом времени» сканирования (300 сек.) удалось получить контрастные (тепловые) микрофотографии, на которых отчетливо видно, что поверхность хадемита неоднородна по химическому составу (рис. 4).

Локальный химический анализ подтвердил это предположение – участки с более высоким средним атомным номером (Z_{cp}) сложены хадемитом (HD2) с

повышенной (до 7 мас.% UO_3) концентрацией урана (табл. 1); участки с низкими значениями Z_{cp} (HD1) не содержат уранил ионы. Следует указать еще одну особенность химического состава изученного хадемита – высокое по сравнению с литературными данными [6] содержание фтора и низкое воды, причем урансодержащие участки практически полностью дегидратированы (табл. 1). Этим, вероятно, объясняется относительно большая твердость отобранных кристаллов (предположительно только периферийных частей) – они царапают стекло.

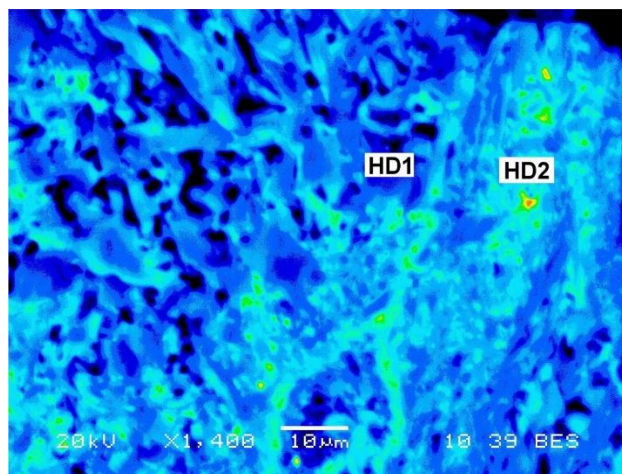


Рис. 4. Тепловая карта поверхности образца хадемита (HD1) и урансодержащего хадемита (HD2).

[Fig. 4 Heat map of the surface of a sample of hademite (HD1) and uranium-bearing hademite (HD2)]

При детальном изучении поверхности хадемита на растровом электронном микроскопе были обнаружены минеральные включения с высокими параметрами $Z_{\text{ср}}$. Характерным для обнаруженных минеральных включений является брусковидный или удлиненно-пластинчатый облик кристаллов при незначительных размерах зерен (до 40 мкм). Локальным микрозондовым анализом установлены две оригинальные минеральные фазы – 1) фтористые алюмо-сульфаты редких земель (ST1) с повышенным содержанием ThO_2 (до 6 мас. %) (рис. 5а); 2) фтористые алюмо-сульфаты тория (ST2) с очень высоким содержанием ThO_2 достигающим 51 мас. % (табл. 1). Для минеральной фазы ST2 удалось получить микрофотографии, на которых отчетливо видна волокнистая структура минерала (рис. 5б).

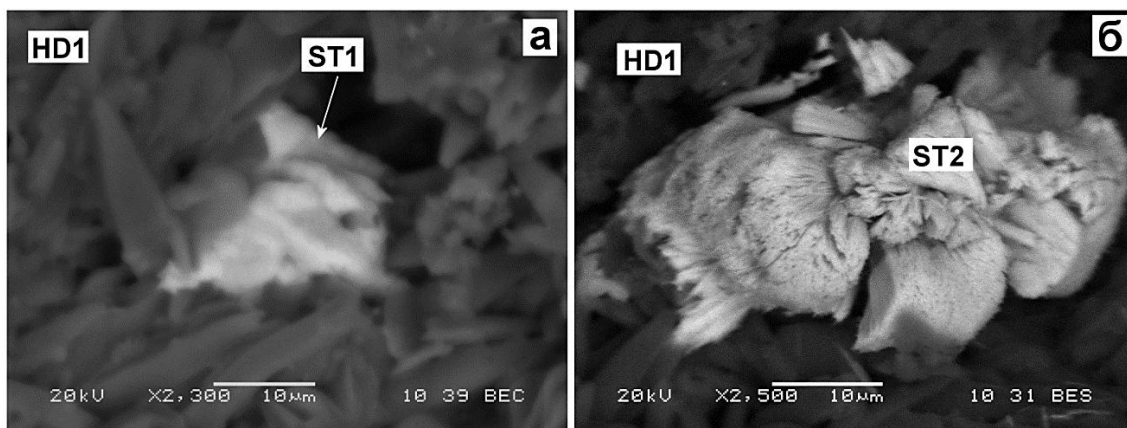


Рис. 5. Микрофотографии фтористых алюмо-сульфатов редких земель (ST1) (а) и тория (ST2) (б).

[Fig. 5 Micrographs of fluorinated aluminosulfates of rare earths (ST1) (a) and thorium (ST2) (b).]

Табл. 1. Химические составы фтористых алюмо-сульфатов тория, редких земель и хадемита
[Table 1. Chemical compositions of fluoride aluminum sulfates of thorium, rare earths and hademite]

Элемент [Element]	HD1*	HD2	HD ref.	ST-1	ST-2
SO_3	36.44	40.91	34.49	44.53	14.87
Al_2O_3	24.77	22.60	21.96	5.7	5.44
Na_2O	0.84	2.69	-	8.7	-
CaO	-	-	-	6.06	-
MnO	0.47	2.96	-	-	0.87
ZnO	-	5.24	-	-	-
La_2O_3	-	-	-	6.3	-
Ce_2O_3	-	-	-	11.3	-
Pr_2O_3	-	-	-	3.89	-
ThO_2	-	-	-	5.42	51.19
UO_3	-	6.95	-	-	-
F	18.73	17.71	8.18	5.32	15.64
Сумма [Total]	81.25	99.06	64.63	97.21	88.01

Примечание: HD1 – хадемит, HD2 – урансодержащий хадемит, HD ref. – литературные данные [6], ST-1 – фтористый

алюмо-сульфат редких земель, ST-2 – фтористый алюмо-сульфат тория.

[Note: HD1 – hademite, HD2 – uranium-containing hademite, HD ref. – literature data [6], ST-1 – rare earth fluoride aluminosulfate, ST-2 – thorium fluoride aluminosulfate.]

Интерпретация полученных результатов

Изученные в данной работе минеральные фазы представляют собой сложные сернокислые соли урана, тория, и редких земель, в которых, помимо радиогенных компонентов входят катионы алюминия, кальция, натрия, марганца и цинка. Показательно, что в недавно открытом гуржиите [5] были также зафиксированы примеси цинка и натрия. Высокие концентрации фтора в изученных минералах хорошо коррелируют с алюминием, что в целом, отвечает известным соотношениям [7]. Отличительной особенностью химического состава изученных минералов является относительно низкое содержание воды. По данным [8] такие дегидратированные алюмо-сульфатные минеральные фазы должны иметь кластерные или цепочечные структуры (из-за деполимеризующего действия воды).

Исследованный хадемит является молодым минералом, в котором еще не успели накопиться продукты радиоактивного распада. На его гамма-спектрограмме (рис. 6) отчетливо виден спектр $U^{238} + U^{235}$ практически без признаков дочерних продуктов распада Ra^{226} (Pb^{214} и Bi^{214}).

Образование фторсодержащих алюмо-сульфатов связано с процессами подземного (кучного) выщелачивания широко применяемыми на Быкогорском месторождении.

Известно, что уран хорошо растворяется в кислотах в валентном состоянии $6+$ [9]. Однако, в большинстве первичных минералов уран находится в четырехвалентном состоянии. Для перевода U^{4+} в U^{6+} используют химический окислитель – например, диоксид марганца [10]. Вероятно, этим объясняется примеси марганца в изученных минеральных фазах (табл. 1). Наличие ториевых и редкоземельных минеральных фаз может свидетельствовать о кислотном разложе-

нии монацита (Th^{4+} , U^{4+} , TR^{4+}) из гранит-порфиров Быкогорского месторождения.

Можно выделить два основных варианта кристаллизации алюмо-сульфатов из растворов: 1) быстрое испарение сернокислых растворов на стенках выработки. 2) химическое выпадение, связанное с увеличением pH среды. В первом случае, быстрое испарение может быть объяснено отсутствием вентиляции в погашенном руднике и как следствие высокими температурными градиентами в локальных зонах. Второй вариант представляется более обоснованным: отмечается четкая пространственная приуроченность алюмо-сульфатов к зонам тектогенеза, по которым развивались многочисленные вторичные минералы, в том, числе карбонаты. При взаимодействии сернокислых растворов с карбонатами происходило увеличение pH и впоследствии выпадение сернокислых солей урана, тория, и редких земель в виде минеральных агрегатов.

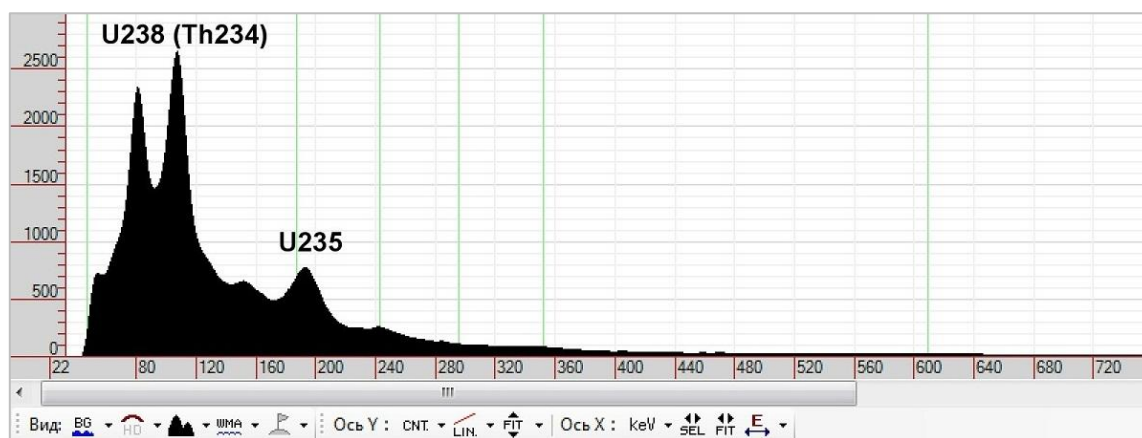


Рис. 6. Гамма спектрограмма «молодого» урансодержащего хадемита без продуктов распада Ra^{226} .

[Fig. 6 Gamma spectrogram of "young" uranium-containing hademite without decay products of Ra^{226} .]

Выводы

1) Впервые детально на микроскопическом уровне описаны фтористые алюмо-сульфаты тория, редких земель и урансодержащий хадемит.

2) Образование фторсодержащих алюмо-сульфатов связано с процессами подземного (кучного) выщелачивания ранее широко применяемыми на Быкогорском месторождении.

3) Наиболее вероятным процессом кристаллизации изученных минеральных фаз является химическое выпадение, связанное с увеличением pH среды на путях миграции кислотных растворов через зоны повышенной трещиноватости.

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаверов Н. П., Казанский В. И. Месторождения урана. Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1975. С. 342–365.
2. Уран Российских недр. Под ред. Машковцева Г. А. М.: ВИМС, 2010. 850 с.
3. Пятков Е. А. Стране был нужен уран. М.: ВИМС, 2005. 246 с.

4. Ульянов В. С. Воспоминания горного инженера. Лермонтов. 135 с.
5. Kasatkin A., Plášil J., Chukanov N., Škoda R., Nestola F., Agakhanov A., & Belakovskiy D. Gurzhiite, $Al(UO_2)(SO_4)_2F \cdot 10H_2O$, a new uranyl sulfate mineral with a chain structure from the Bykogorskoe deposit, Northern Caucasus, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2022. Vol. 1–10. doi:10.1180/mgm.2022.34.
6. Bariand P., Berthelon J.P., Cesbron F., Sadrzadeh M. New aluminum sulfate hydrate, khademite of Saghand (Iran) // *Comptes Rendus des Seances de l'Académie des Sciences, Série*. 1973. Vol. 277. P. 1585–1588.
7. Kampf A. R., Plášil J., Kasatkin A. V., Nash B. P. and Marty, J. Magnesioleydetite and straßmannite, two new uranyl sulfate minerals with sheet structures from Red Canyon, Utah // *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83. P. 349–360.
8. Hawthorne F.C. and Sokolova, E. The role of H_2O in controlling bond topology: I. The $[6]Mg(SO_4)(H_2O)_n$ ($n = 0–11$) structures // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2012. Vol. 227. P. 594–603.
9. Lunt D., Boshoff P., Boylett M., El-Ansary Z. Uranium extraction: The key process drivers // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2007. P. 419–426.
10. Merritt R. C. The Extractive Metallurgy of Uranium // *Colorado School of Mines Research Institute, Johnson Publishing Co, Boulder*. 1971. P. 593.

Thorium and rare earth sulfates – new minerals of the Bykogorsk deposit (features of internal structure, chemical composition, genesis)

©2025 S. M. Piliygin✉

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., 394018, Voronezh, Russian Federation

Abstract

Introduction: the Bykogorskoye uranium deposit was mined using the underground (heap) leaching method. The technological features of mining and the long period of deposit development led to the formation of rich secondary sulfate mineralization in the mine's tunnel chambers. This article provides information on the unique uranium, thorium and rare earth fluorine-containing sulfates of the Bykogorskoye deposit.

Methodology and factual material: during the field work, adit No. 10 (horizon 495 m) was studied. Flaky crystals of hademite exhibiting weak UV reflexes were found. During a detailed study of the discovered hademite crystals on an optical microscope, numerous small (1–30 μm) dark and brown precipitates of various morphologies were recorded in them, representing individual mineral phases. The selected crystals were studied in detail on a Jeol-6380 LV scanning electron microscope (laboratory of the Voronezh State University Central Collective Research Institute). The chemical compositions of the minerals were determined on an INCA-250 energy-dispersive microanalyzer. Gamma spectrograms of radiogenic minerals were obtained using a 4x4 cm NaJ (Tl) single crystal with a Burle 2060 photomultiplier.

Results and discussion: the studied hademite crystals are not uniform in composition. Areas with a high average atomic number (Z_{cp}) were found - hademite (HD2) with an increased (up to 7 wt.% UO_3) concentration of uranium and areas with low Z_{cp} values. (HD1) not containing uranyl ions. A detailed study of the hademite surface using a scanning electron microscope revealed mineral inclusions with high Z_{cp} parameters. Local microprobe analysis established two original mineral phases - 1) fluoride aluminosulfates of rare earths (ST1) with an increased content of ThO_2 (up to 6 wt.%); 2) fluoride aluminosulfates of thorium (ST2) with a very high content of ThO_2 reaching 51 wt.%. The studied hademite is a young mineral in which radioactive decay products have not yet accumulated. The gamma spectrogram does not show any daughter products of Ra^{226} decay (Pb^{214} and Bi^{214}).

Conclusion: the formation of fluorine-containing aluminosulfates is associated with underground (heap) leaching processes widely used at the Bykogorskoye deposit. There are two main variants of aluminosulfate crystallization: 1) rapid evaporation of sulfuric acid solutions on the walls of the workings. 2) chemical precipitation associated with an increase in the pH of the environment.

Keywords: Bykogorskoye deposit, thorium sulfates, rare earth sulfates, uranium-containing hademite

For citation: Piliygin S. M. Thorium and rare earth sulfates - new minerals of the Bykogorsk deposit (features of internal structure, chemical composition, genesis) // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2025, no. 2, pp. 43-49. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2025/2/43-49>

Conflict of interests: The author declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

REFERENCES

1. Laverov N. P., Kazanskij V. I. *Mestorozhdenija urana* [Uranium deposits]. Rudnye mestorozhdenija SSSR. Moscow, Nedra publ., 1975, pp. 342–365 (In Russ.)
2. *Uran Rossijskih nedr* [Uranium of the Russian subsoil]. Ed. Mashkovceva G. A. Moscow, VIMS publ., 2010, 850 p. (In Russ.)
3. Pjatov E. A. *Strane byl nuzhen uran* [The country needed uranium]. Moscow, VIMS publ., 2005, 246 p. (In Russ.)
4. Ul'janov V. S. *Vospominanija gornogo inzhenera* [Memories of a mining engineer]. Lermontov, 135 p. (In Russ.)
5. Kasatkin A., Plášil J., Chukanov N., Škoda R., Nestola F., Agakhanov A., & Belakovskiy D. Gurzhiite, $\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)2\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral with a chain structure from the Bykogorskoe deposit, Northern Caucasus, Russia. *Mineralogical Magazine*, 2022, vol. 1–10, doi:10.1180/mgm.2022.34.
6. Bariand P., Berthelon J.P., Cesbron F., Sadrzadeh M. New aluminum sulfate hydrate, khademite of Saghand (Iran). *Comptes Rendus des Seances de l'Académie des Sciences, Série*, 1973, vol. 277, pp. 1585–1588.
7. Kampf A. R., Plášil J., Kasatkin A. V., Nash B. P. and Marty, J. Magnesioleydetite and straßmannite, two new uranyl sulfate minerals with sheet structures from Red Canyon, Utah. *Mineralogical Magazine*, 2019, vol. 83, pp. 349–360.
8. Hawthorne F.C. and Sokolova, E. The role of H_2O in controlling bond topology: I. The $[\text{6}]\text{Mg}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0\text{--}11$) structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2012, vol. 227, pp. 594–603.
9. Lunt D., Boshoff P., Boylett M., El-Ansary Z. Uranium extraction: The key process drivers. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2007, pp. 419–426.
10. Merritt R. C. The Extractive Metallurgy of Uranium. *Colorado School of Mines Research Institute, Johnson Publishing Co, Boulder*, 1971, pp. 593.

Пилигин Сергей Михайлович, к.г.–м.н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская федерация; e-mail: geoscience@yandex.ru;
ORCID <http://orcid.org/0000-0002-4979-3713>

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

Sergey M. Piliygin, PhD in Geol.-Min, Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation;
e-mail: geoscience@yandex.ru;
ORCID <http://orcid.org/0000-0002-4979-3713>

All author have read and approved the final manuscript.