

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/BIOINORGANIC CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЛЬЦИТА, ОБНАРУЖЕННОГО НА ТЕРРИТОРИИ КБР

Научная статья

Мукохева Р.А.^{1,*}, Балкарова С.Б.², Виндижева М.К.³, Мамаева Ж.М.⁴

¹ORCID : 0000-0003-2476-0461;

^{1, 2, 3, 4} Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (karashaeva[at]mail.ru)

Аннотация

Карбонатные минералы, такие как кальцит, играют важную роль в глобальном круговороте углерода — естественном процессе, который происходит миллионы лет. Кальцит широко применяется в строительстве для производства цемента и извести, в химической промышленности для получения CaO и как нейтрализатор в различных системах. Одним из самых интересных свойств кальцита является его способность к двойному лучепреломлению, благодаря его кристаллической структуре, относящейся к тригональной сингонии. Для понимания условий образования минералов и горных пород и анализа их строения было проведено физико-химическое исследование обломка, найденного в урочище Джилы-Су, расположенному в верховье по правую сторону берега реки Малка на расстоянии примерно 80 км от Кисловодска и в шести километрах от горы Эльбрус студентом КБГУ Абреговым А.Х.

Целью исследования является изучение свойств кальцита для получения фундаментальных знаний, используемых в различных отраслях.

В ходе экспериментального исследования использовались химический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный методы и сканирующий электронный микроскоп. В работе исследовался элементный состав образцов на экспериментальном оборудовании «Спектроскан MAKС-GV». Для сканирования поверхности и определения химического состава образца был использован сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3LMH с EDX микрозондом для химического анализа. Для проведения рентгенофазового анализа образцов в работе использовали компактный настольный порошковый дифрактометр D2 Phaser.

Ключевые слова: кальцит, белемнит, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, палеонтология.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF CALCITE FOUND ON THE TERRITORY OF THE KBR

Research article

Mukozheva R.A.^{1,*}, Balkarova S.B.², Vindizheva M.K.³, Mamaeva Z.M.⁴

¹ORCID : 0000-0003-2476-0461;

^{1, 2, 3, 4} Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, Nalchik, Russian Federation

* Corresponding author (karashaeva[at]mail.ru)

Abstract

Carbonate minerals, such as calcite, play an important role in the global carbon cycle, a natural process that has been occurring for millions of years. Calcite is widely used in construction for the production of cement and lime, in the chemical industry for the production of CaO, and as a neutraliser in various systems. One of the most interesting properties of calcite is its ability to doubly refract light, thanks to its crystal structure, which belongs to the trigonal crystal system. To understand the conditions under which minerals and rocks are formed and to analyse their structure, a physico-chemical study was conducted on a fragment found in the Dzhily-Su tract, located in the upper reaches on the right bank of the Malka River, approximately 80 km from Kislovodsk and six kilometres from Mount Elbrus, by KSU student Abregov A.Kh.

The aim of the research is to study the properties of calcite in order to obtain fundamental knowledge that can be used in various industries.

During the experimental study, chemical, X-ray phase, X-ray fluorescence methods and a scanning electron microscope were used. The elemental composition of the samples was examined using the "SpectroScan MAKС-GV" experimental equipment. A Tescan VEGA 3LMH scanning electron microscope with an EDX microprobe for chemical analysis was utilised to scan the surface and determine the chemical composition of the sample. A compact desktop powder diffractometer D2 Phaser was applied to conduct X-ray phase analysis of the samples.

Keywords: calcite, belemnite, X-ray phase analysis, X-ray fluorescence analysis, palaeontology.

Введение

Несколько десятков миллионов лет назад на территории, занимаемой сейчас Краснодарским краем, Карачаево-Черкессией, Кабардино-Балкарией и другими республиками Северного Кавказа, раскинулся Паратетис — внутренний океан, протянувшийся от Альп до Урала и даже дальше. Этот беспрекословный океан постоянно менял свою форму, размер и даже соленость вод. Глубина Паратетиса была весьма незначительной для морского бассейна таких размеров, и по некоторым подсчетам не превышала 800 м, а в среднем колебалась от 100 до 400 м [4].

В тектоническом развитии Кавказа выделяют этапы: дагестанский, герцинский, мезозойский и альпийский. В дагестанский этап на Кавказе господствовал геосинклинальный режим, территория подвергалась складкообразованию, что привело к минерализации Большого Кавказа [5].

В верхнем мелу, в фазу максимальной трансгрессии, море затопило всю территорию Кавказа, включая Главный хребет. В конце мела тектонические движения привели к поднятию осевой зоны. Верхнемеловая трансгрессия была последней, охватившей почти весь Кавказ.

К концу неогена рельеф Кавказа подвергался сильным эрозионным процессам. В результате получили широкое распространение формы зрелого рельефа — поверхности выравнивания, обширные долины с ровными днищами, куэстовые формы.

В этих непростых географических условиях миллионы лет формировалось уникальное морское сообщество.

Известно, что уже много лет девонские отложения Кавказа и Закавказья, характеризующиеся богатой и разнообразной ассоциацией ископаемых остатков, привлекают внимание не только палеонтологов, но и физиков, химиков со всего мира.

Детальное изучение имеющейся коллекции белемнитов (аммонитов) на территории Кабардино-Балкарской Республики (КБР), позволило познакомиться с еще одним аспектом их комплексной характеристики, т.е. минералогические особенности данного материала.

Чтобы лучше понять, с чем имеют дело сегодняшние палеонтологи, изучающие флору и фауну далекого прошлого, нужно иметь в виду, что окаменелости, а в нашем случае, окаменелость белемнита (аммонита), образуются при уникальных природных условиях, и основным компонентом в них является кальцит.

Кальцит (CaCO_3) является одним из самых распространенных минералов Крыма, он служит породообразующей основой известняков и мергелей. Встречается в виде жил и гнезд в известняках и изверженных породах, в песчано-сланцевой толще и в конгломератах. Кальцит является основой карстовых отложений в пещерах, образует пористые туфовые массы у выходов на поверхность источников, заполняет пустоты и трещины [4], [7], [8].

Кристаллы кальцита формируются в процессе цементации, и могут быть приурочены как к поздним стадиям диагенеза, так и к эпигенезу [1], [6]. Некоторые животные, такие как триLOBиты и аммониты, окаменевали в огромных количествах, потому что имели твердые раковины и панцирь и обитатели на морском дне [9], [10].

Во время процесса, известного под названием диагенез, содержащиеся в оболочке минеральные вещества подвергаются вымыванию и замене их другими минеральными веществами. Над окаменелостью возникают новые отложения, камень постепенно разрушается под действием ветра и ливней, отчего окаменевшие остатки животного «выходят» на поверхность.

Более ранний кальцит образует «минеральные ядра», а поздний кальцит формирует многочисленные разноориентированные прожилки, которые секут как раковины, так и «минеральные ядра».

Кальцит обычно является бесцветным или белым. Изоморфными (Mg , Fe , Mn , Zn , и др.) и механическими примесями он может быть окрашен в различные оттенки жёлтого, желтовато-белого, красного, бурого, серого, чёрного и других цветов [2].

Причиной написания данной научно-исследовательской работы послужила находка окаменелости (обломка), студентом Абраговым А.Х. Кабардино-Балкарского государственного университета (КБГУ) института физики и математики. Обломок был найден на территории КБР в урочище Джилы-Су, расположенном в верховье по правую сторону берега реки Малка на расстоянии примерно 80 км от Кисловодска и в шести километрах от горы Эльбрус. Первое (визуальное) предположение было, что это кальцит (рис. 1). В связи с этим, целью данной работы было определение элементного состава кальцита, найденного на территории Джилы-Су.



Рисунок 1 - Найденная окаменелость
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.1>

Примечание: обломок

Методы и принципы исследования

Исследованный нами материал был извлечен физико-механически из обломка карбонатной секреции, сложенной агрегатом секториально-шестоватого желтоватого кальцита. Характерными диагностическими признаками их внутреннего строения являются:

- 1) параллельно-волокнистая структура;
- 2) закономерная кристаллографическая ориентировка волокон;
- 3) наличие срединной просечки, разделяющей их на слои;
- 4) наличие внутренних включений вмещающих пород.

Для проведения исследований нами были взяты образцы из разных слоев обломка (рис. 2). Получилось шесть образцов.



Рисунок 2 - Найденная окаменелость
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.2>

Примечание: цифрами обозначены образцы, взятые для анализов

В ходе экспериментального исследования использовались химический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный методы и сканирующий электронный микроскоп.

Исследование элементного состава образцов проводилось методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа на экспериментальном оборудовании «Спектроскан МАКС-GV», предназначенном для определения содержания химических элементов в диапазоне от кальция до урана в различных веществах, находящихся в твердом, жидком или порошкообразном состоянии.

Компактный настольный порошковый дифрактометр D2 Phaser использовали для проведения рентгенофазового анализа образцов.

Полученные рентгенограммы идентифицировались с помощью картотеки эталонных образцов (PDWIN). Выявление фаз осуществлялось сравнением полученного ряда межплоскостных расстояний с табличными значениями. Сопоставление (в пределах ошибки эксперимента) опытных и табличных значений межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий позволяли однозначно идентифицировать полученные фазы.

Для проведения сканирования поверхности электронным микроскопом и определения химического состава поверхности образца был использован сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3LMH с EDX микрозондом для химического анализа.

Основные результаты

Для подтверждения нашего предположения были проведены эксперименты по исследованию химического состава обломка (окаменелости) с целью определения содержания химических элементов в нем. В ходе работы были исследованы 6 образцов (табл. 1).

Таблица 1 - Результаты химического анализа

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.3>

Номер образца	Качественный анализ				
	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
№1	-	+	-	+	+

Номер образца	Качественный анализ				
	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
№2	+	+	+	+	-
№3	-	+	-	-	-
№4	-	+	-	-	-
№5	-	+	-	-	-
№6	+	+	+	-	-

В ходе изучения морфологии поверхности образца установлена структурная неоднородность. Установлено, что химический состав взятых образцов кальцита (образцы № 1–3) близок к классическому, состав образцов № 1 и № 6 характеризуется повышенным содержанием Fe, а в состав образцов № 1–3, № 6 входит Ca.

Результаты химического и рентгенофлуоресцентного методов анализа исследованных образцов совпали (рис. 3).

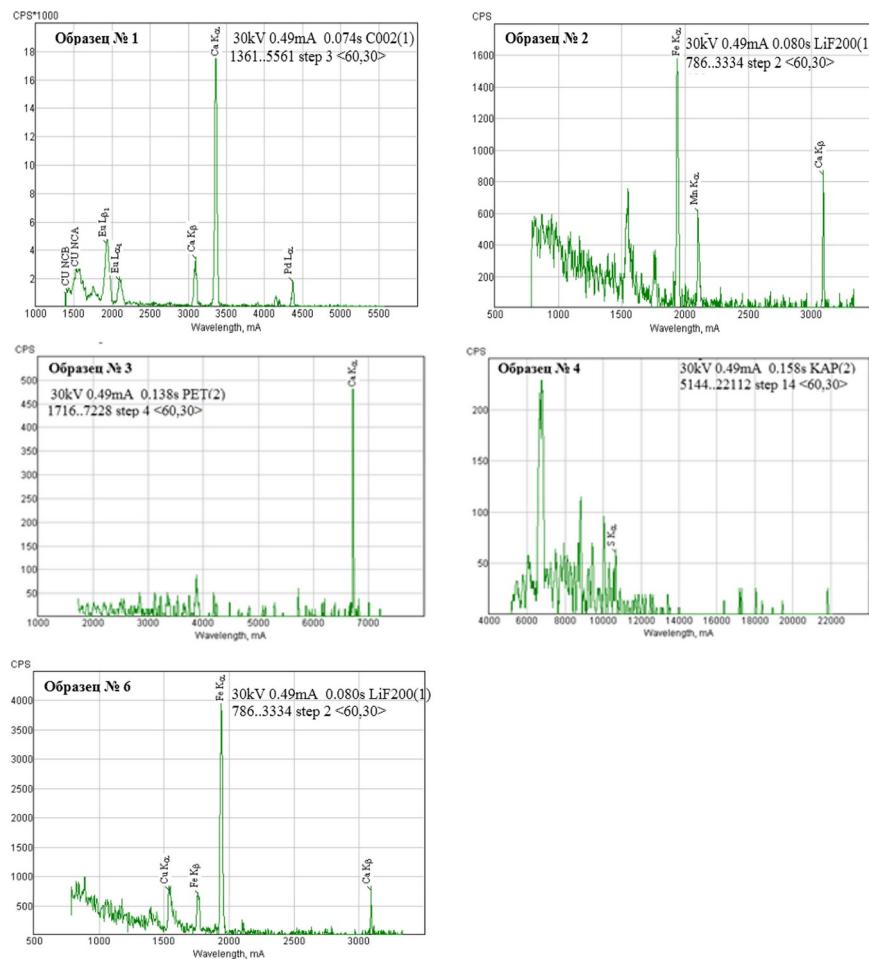
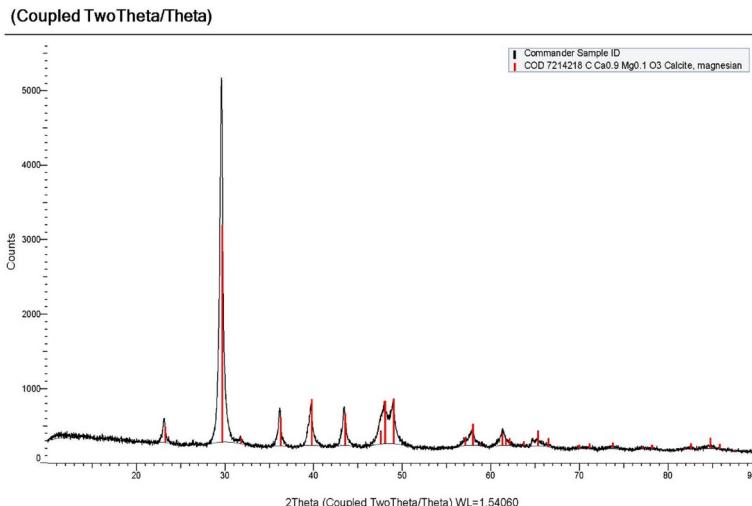


Рисунок 3 - Спектрограммы образцов № 1–4, 6
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.4>

Следует отметить, что некоторые химические элементы (углерод, кислород) невозможно определить методом рентгенофазового анализа. Это связано с физическими ограничениями метода, которые обусловлены слабыми, низкоэнергетическими сигналами, производимыми лёгкими элементами. Такие сигналы поглощаются воздухом ещё до того, как достигнут детектора анализатора.

По результатам исследований качественного и количественного состава шести образцов, взятых из исходного обломка можно предположить, что найденный обломок камня является окаменелостью белемнита (аммонита), так как наблюдается характерная слоистая структура и положительный кислотный тест (окаменелости реагируют с HCl с выделением CO₂). Подтвердить содержание углерода и кислорода в кальцитах можно с помощью изотопного анализа этих элементов (¹⁸O и ¹³C).

Рентгенограммы образцов №1 и №2 показали наличие кальцита формулой Ca_{0.9}Mg_{0.1}CO₃ (рис. 4, 5).



Pattern List #1

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes	■	■	1	COD 7214218	Pattern List #1	1.brm1 (X-Offset) #1	COD 7214218

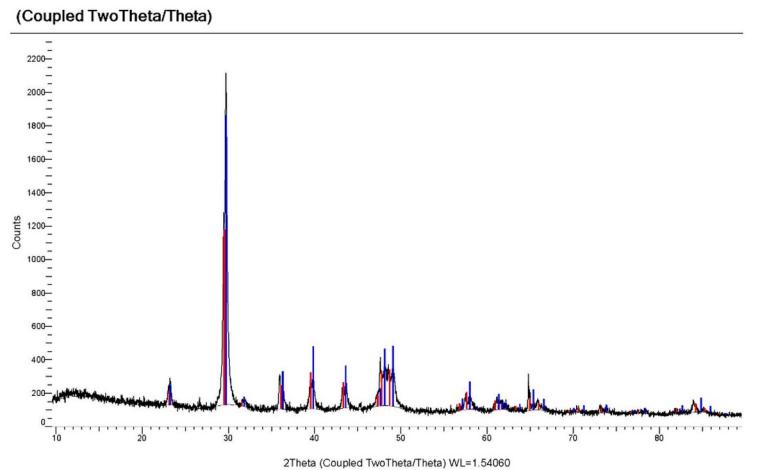
Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q
Calcite, magnesian	C Ca0.9 Mg0.1 O3	Quality Unknown	59.64 %	3.350	0.000	100.0 %

Concentration Level	Added Reference	d x by	Scan WL	Wavelength	System	Space Group
Major		1.0000	Yes	1.54060 Å	Hexagonal	R -3 c (167)

a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume	Density	Cell Tuned	F(N)
4.94100 Å		16.85400 Å				6	356.34 Å³		No	

Рисунок 4 - Результаты фазового анализа образца № 1

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.5>



Pattern List #1

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #			
Yes		Red	1	COD 9001297	Pattern List #1	1.brm (X-Offset) #1	COD 9001297			
Yes		Blue	2	COD 9001298	Pattern List #1	1.brm (X-Offset) #1	COD 9001298			
Compound Name		Formula		Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User			
Calcite		<chem>CCa0.936 Mg0.064 O3</chem>		Quality Unknown	52.90 %	3.410	0.000			
Calcite		<chem>CCa0.871 Mg0.129 O3</chem>		Quality Unknown	87.27 %	3.310	0.000			
Concentration Level		Added Reference		d x by	Scan WL	Wavelength				
Major				1.0000	Yes	1.54060 Å				
				1.0000	Yes	1.54060 Å				
a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume	Density	Cell Tuned	F (N)
4.96730 Å		16.96310 Å				362.47 Å³		No		
4.93820 Å		16.83200 Å				355.47 Å³		No		

Рисунок 5 - Результаты фазового анализа образца № 2

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.6>

Исследование структуры, строения и размеров частиц, а также микроэлементный анализ поверхности исследуемых образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 LMH (TESCAN, Чехия) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа X-такс (OXFORD, Великобритания).

Следует сказать о большом удобстве для исследователя интегрирования двух методов анализа – сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского элементного анализа. Такое сочетание, ставшее возможным благодаря приборной комбинации электронного микроскопа и рентгеновского детектора, позволяет одновременно получать информацию об исследуемой структуре и её химическом составе.

Параллельный микроэлементный анализ исследуемой поверхности образца даёт возможность устанавливать локализацию изучаемых фаз на электронных микроснимках.

В результате изучения морфологии поверхности образца обнаружена её структурная неоднородность. На рис. 6 приведены микрофотографии поверхностей образцов, полученные с помощью СЭМ Vega 3 LMH (Tescan).

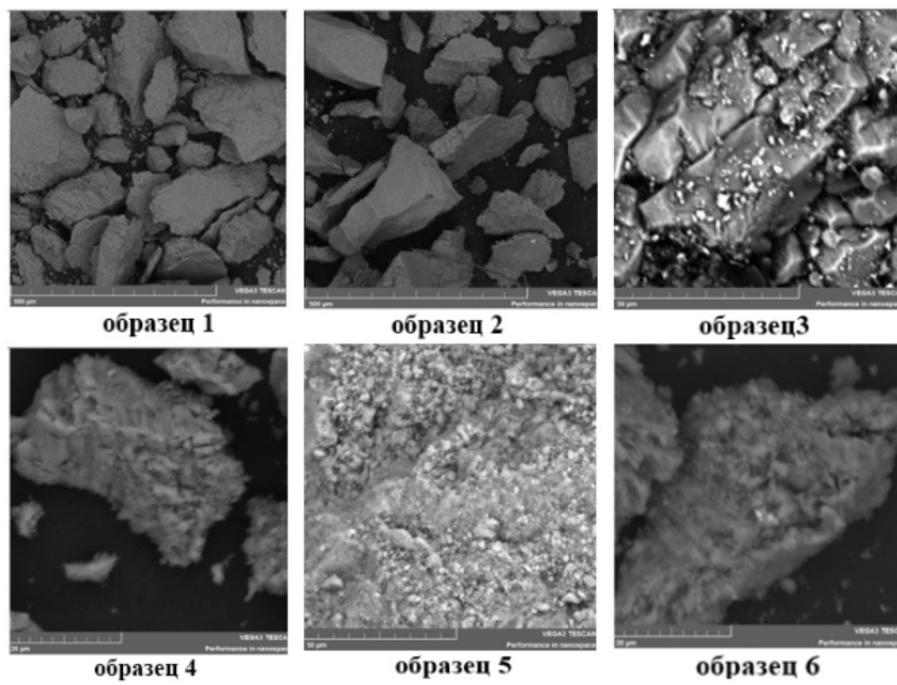


Рисунок 7 - Микрофотографии поверхностей образцов № 1–6

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.7>

Рентгенограммы и индивидуальные цветовые карты по элементам (рис. 7–10) позволяют провести локализацию элементов и установить существующие в образце фазы.

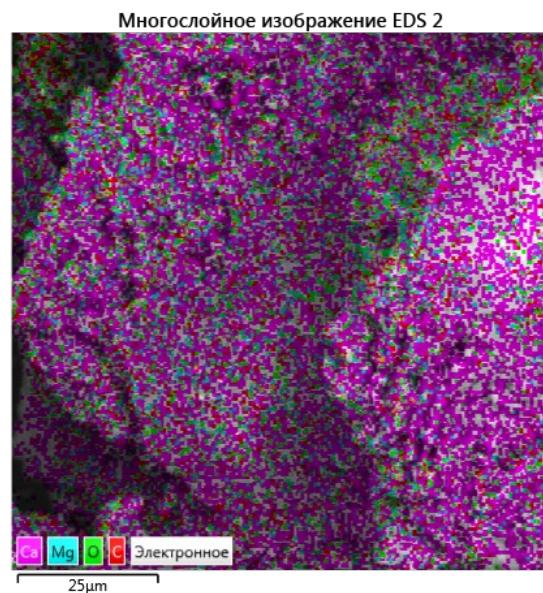


Рисунок 7 - Цветовая карта распределения элементов в образце № 1

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.8>

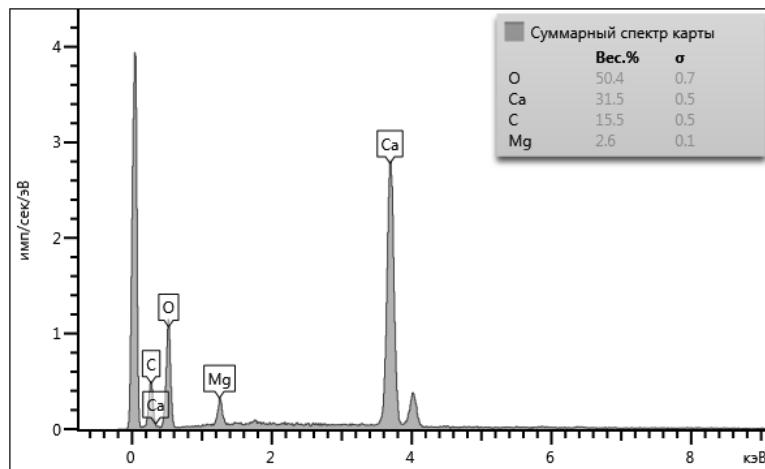


Рисунок 8 - Рентгенограмма распределения элементов в образце № 1
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.9>

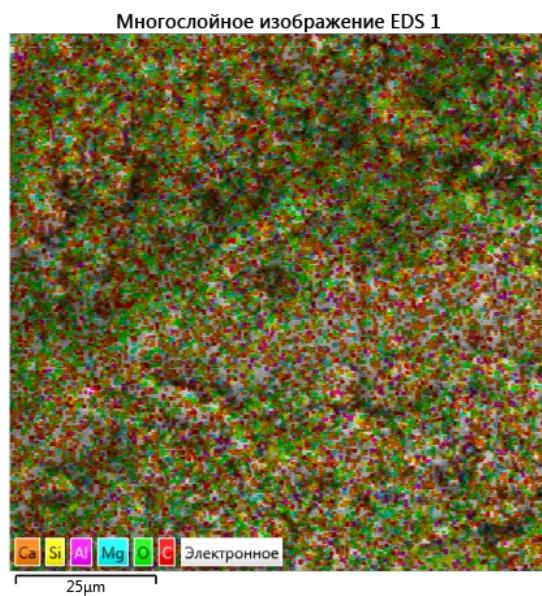


Рисунок 9 - Цветовая карта распределения элементов в образце № 5
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.10>

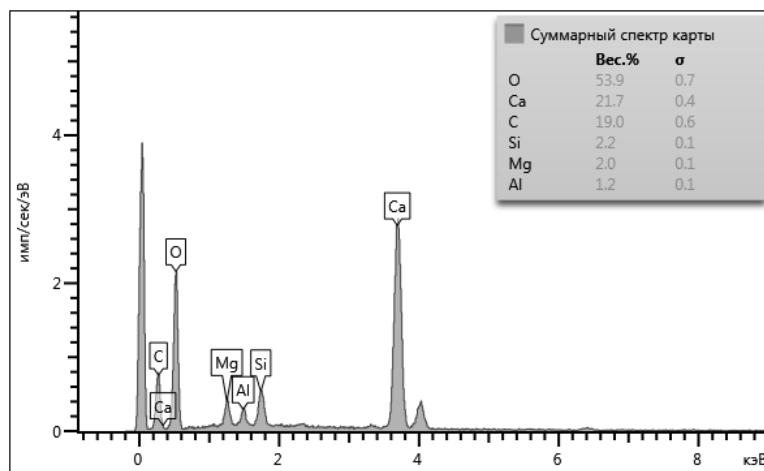


Рисунок 10 - Рентгенограмма распределения элементов в образце № 5

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.163.51.11>

Как показали результаты СЭМ, элементный состав образцов № 1 и № 2 совпадает, отличие только в незначительном их процентном содержании. Элементный состав образцов № 3 и № 5 совпадает, отличие только в незначительном их процентном содержании.

Таким образом, по результатам исследований экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что значительных различий в структурном составе образцов не отмечается. Наблюдается преобладание некоторых элементов в определенном участке и содержание их в меньшем количестве в другом. Также отмечаются некоторые скачки концентрации химических элементов в образцах, что может быть связано с происхождением этих слоев.

Заключение

Сегодня Кавказ — это молодая горная страна, динамичное тектоническое развитие которой продолжается. Район осевой части Большого Кавказа, хребта Малого Кавказа, продолжают подниматься со скоростью 1–2 см/год, поэтому образование окаменелостей подвержено воздействию многочисленных неблагоприятных факторов и случайностей. Доисторическая жизнь на Земле весьма фрагментарна и испещрена пробелами.

Изученный теоретический материал и проведенные экспериментальные исследования подтвердили, что найденная окаменелость (обломок) сформировалась в процессе цементации, и может быть отнесена как к диагенезу, так и к эпигенезу.

И основная задача будущих исследований — найти им адекватное объяснение. В дальнейшем планируется продолжить исследование в данной области в урочище Джилы-Су.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования КБГУ «Рентгеновская диагностика материалов».

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Acknowledgement

The work was carried out using equipment from the KBSU Shared Research Facility "X-ray Diagnostics of Materials".

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

- Доливо-Добровольский В.В. Определитель кристаллов / В.В. Доливо-Добровольский, И.И. Шафрановский, В.Ф. Алявдин. — Москва: ГОНТИ, 1938. — 863 с.
- Корнилов Ю.Б. Кальциты одного из южноуральских месторождений / Ю.Б. Корнилов // Исследования по минералогии и геохимии Урала. Тр. Ильмен. гос. заповед. им. В.И. Ленина. — Свердловск: Ильмен. гос. заповед., 1978. — С. 107–111.
- Киевленко Е.Я. Геология и оценка месторождений исландского шпата / Е.Я. Киевленко. — Москва: Наука, 1974. — 158 с.
- Полканов Ю.А. Минералы Крыма / Ю.А. Полканов. — Симферополь: Таврия, 1989. — 160 с.
- Семенов К.П. Механизмы и относительная скорость роста идеальных граней кристаллов / К.П. Семенов // Тр. Всесоюз. НИИ синтеза минерального сырья. — Москва: НИИ синтеза минерального сырья, 1997. — С. 200–206.
- Чернов А.А. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров. — Москва: Наука, 1980. — 402 с.

7. Sergeev S.A. Investigation of the properties of inorganic nanofibers with CaCO₃ microparticles at microwave frequencies. Electronics and Microelectronics Microwave / S.A. Sergeev, N.V. Koronevskiy, E.E. Gulmanov et al. // Electronics and Microelectronics Microwave. — 2017. — № 1. — P. 155–159.
8. Trakoolwannachai V. Characterization of hydroxyapatite from eggshell waste and polycaprolactone (PCL) composite for scaffold material / V. Trakoolwannachai, P. Kheolamai, S. Ummartyotin // Composites Part B: Engineering. — 2019. — Vol. 173. — P. 106974. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.106974
9. G. Saulsbury J. Evolution of skeletal mineralogy in cheilostome bryozoans from calcite to aragonite seas / J. G. Saulsbury, A. Piwoni-Piórewicz, P. Kuklinski // Geology. The Geological Society of America. — 2025. — Vol. XX. — P. 15–20. — DOI: 10.1130/G53795.1
10. Murdock D.J.E. The ‘biomineralization tool-kit’ and the origin of animal skeletons / D.J.E. Murdock // Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society. — 2020. — Vol. 95. — P. 1372–1392. — DOI: 10.1111/brv.12614

Список литературы на английском языке / References in English

1. Dolivo-Dobrovolskij V.V. Opredelitel' kristallov [The crystal determinant] / V.V. Dolivo-Dobrovolskij, I.I. Shafranovskij, V.F. Alyavdin. — Moscow: GONTI, 1938. — 863 p. [in Russian]
2. Kornilov Yu.B. Kaltsiti odnogo iz yuzhnouralskikh mestorozhdenii [Calcites from one of the South Ural deposits] / Yu.B. Kornilov // Research on mineralogy and geochemistry of the Urals. Ilmen State Reserve named after V.I. Lenin. — Sverdlovsk: Ilmen State Nature Reserve, 1978. — P. 107–111. [in Russian]
3. Kievlenko E.Ya. Geologiya i ocenka mestorozhdenij islandskogo shpata [Geology and evaluation of deposits of Icelandic spar] / E.Ya. Kievlenko. — Moscow: Nauka, 1974. — 158 p. [in Russian]
4. Polkanov Yu.A. Mineraly' Kry'ma [Minerals of Crimea] / Yu.A. Polkanov. — Simferopol': Tavriya, 1989. — 160 p. [in Russian]
5. Semenov K.P. Mekhanizmi i otnositelnaya skorost rosta idealnikh granei kristallov [Mechanisms and relative growth rate of ideal crystal faces] / K.P. Semenov // Proceedings of the All-Union Research Institute for the Synthesis of Mineral Raw Materials. — Moscow: Research Institute for the Synthesis of Mineral Raw Materials, 1997. — P. 200–206. [in Russian]
6. Chernov A.A. Obrazovanie kristallov [Crystal formation] / A.A. Chernov, E.I. Givargizov, X.S. Bagdasarov. — Moscow: Nauka, 1980. — 402 p. [in Russian]
7. Sergeev S.A. Investigation of the properties of inorganic nanofibers with CaCO₃ microparticles at microwave frequencies. Electronics and Microelectronics Microwave / S.A. Sergeev, N.V. Koronevskiy, E.E. Gulmanov et al. // Electronics and Microelectronics Microwave. — 2017. — № 1. — P. 155–159.
8. Trakoolwannachai V. Characterization of hydroxyapatite from eggshell waste and polycaprolactone (PCL) composite for scaffold material / V. Trakoolwannachai, P. Kheolamai, S. Ummartyotin // Composites Part B: Engineering. — 2019. — Vol. 173. — P. 106974. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.106974
9. G. Saulsbury J. Evolution of skeletal mineralogy in cheilostome bryozoans from calcite to aragonite seas / J. G. Saulsbury, A. Piwoni-Piórewicz, P. Kuklinski // Geology. The Geological Society of America. — 2025. — Vol. XX. — P. 15–20. — DOI: 10.1130/G53795.1
10. Murdock D.J.E. The ‘biomineralization tool-kit’ and the origin of animal skeletons / D.J.E. Murdock // Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society. — 2020. — Vol. 95. — P. 1372–1392. — DOI: 10.1111/brv.12614