

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ

Д. В. Киселева, Н. О. Садыкова*

Ключевую роль в определении соотношения органической и неорганической компонент биоминеральных образований играет термический анализ; с его помощью идентифицируются как минеральные фазы, так и органические вещества (см., например, [1–5]). Современные дериватографы с высокой точностью определяют термические свойства проб, вес которых составляет лишь единицы миллиграмм; такая высокая чувствительность открывает широкие перспективы применения данного метода в биоминералогических исследованиях, в частности, для анализа фрагментов скелета и отдельных зубов мелких животных. В дериватографах одновременно регистрируются тепловые свойства образца и изменение его массы при нагревании (охлаждении) по заданной программе. При термическом анализе проб фиксируются три основные кривые: термогравиметрическая (ТГ), дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) и дифференциальная термическая (ДТА); на них представлены зависимости от температуры в печи массы (кривая ТГ) и скорости изменения массы образца (кривая ДТГ), а также разности температур исследуемой пробы и терминирующего вещества (кривая ДТА).

Математическая обработка данных в рамках разработанных методик кинетического анализа [6] позволяет из данных термического анализа (числовых данных кривых ТГ, ДТА, ДСК) получить запись отдельных элементарных стадий процесса в виде кинетической модели с последующим рассмотрением их химического или физического смысла. Данный подход широко используется в материаловедении (см., например, [8]); при этом кинетический анализ термогравиметрических данных в исследованиях биоминералов практически не востребован.

Цель работы – проведение кинетического анализа термических данных, полученных ранее для ископаемых костных остатков водяной полевки (*Arvicola terrestris*).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы ископаемые фрагменты костной ткани диастем водяной полевки (*Arvicola terrestris*) из отложений голоцена в карстовых полостях Урала (местонахождение Навес Старик, горизонт 3, [5]). Термические данные (кривые ТГ и ДТА) получены на дериватографе Diamond-TG-DTA в интер-

вале 25–800°C. Чувствительность измерения веса составляла 0.2 мкг, погрешность при определении убыли веса ($\pm 0.1\%$); чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на кривой ДТА) 0.06 мкВ. Кинетические расчеты выполнены с использованием программы Netzsch Thermokinetics 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Корректная обработка и нахождение значений кинетических параметров (наиболее вероятной модели и типа реакции) может быть выполнена, согласно [7], при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. На рис. 1 представлены термические кривые, полученные при четырех скоростях нагревания (5, 10, 20 и 30 °C/мин) для фрагментов весом 17, 12, 18 и 13 мг. Площадь пиков ДТА существенно зависит от скорости нагрева, что, следуя [6], свидетельствует о том, что протекающие реакции имеют многостадийный конкурирующий (разветвленный) характер.

Каждая стадия, сопровождающаяся потерей массы, поглощением или выделением теплоты, может быть охарактеризована несколькими кинетическими (термодинамическими) параметрами: энергией активации E_a , типом процесса (формальная химическая реакция n -го порядка, диффузия, реакция на границе раздела фаз, автокаталитическая реакция, зародышеобразование и др.), предэкспоненциальным множителем (частотным фактором). Основные кинетические параметры рассчитываются по уравнению Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a / R \cdot T)},$$

где $k(T)$ – скорость реакции, то есть первая производная от степени превращения вещества по времени, моль/с; A – предэкспоненциальный множитель, описывает число столкновений частиц, s^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.31$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

При проведении кинетических расчетов используется два основополагающих подхода: анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели.

Существует несколько методов безаприорного кинетического анализа: метод Киссинджера, Озава–Флинн–Уолла, Фридмана. Первый из методов этой группы основан на формуле Киссинджера, да-

* Институт экологии растений и животных УрО РАН, г. Екатеринбург, Ninos@ipae.uran.ru

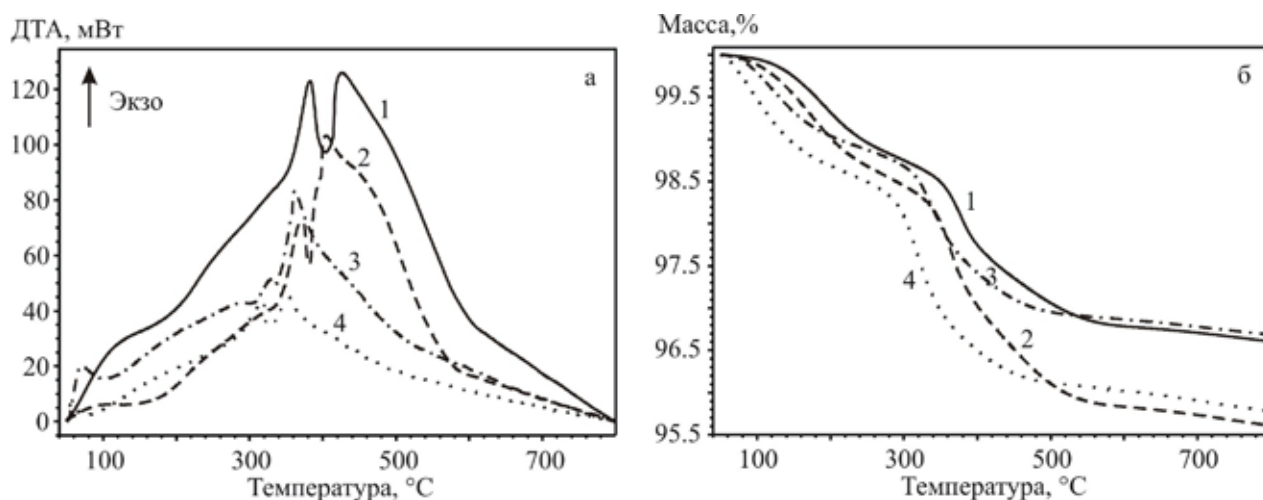


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГ (б), полученные при разных скоростях нагревания 5, 10, 20 и 30°С/мин (1–4) для четырех сходных челюстных фрагментов водяной полевки массой 17, 12, 18 и 13 мг, соответственно, местонахождение навес Старик.

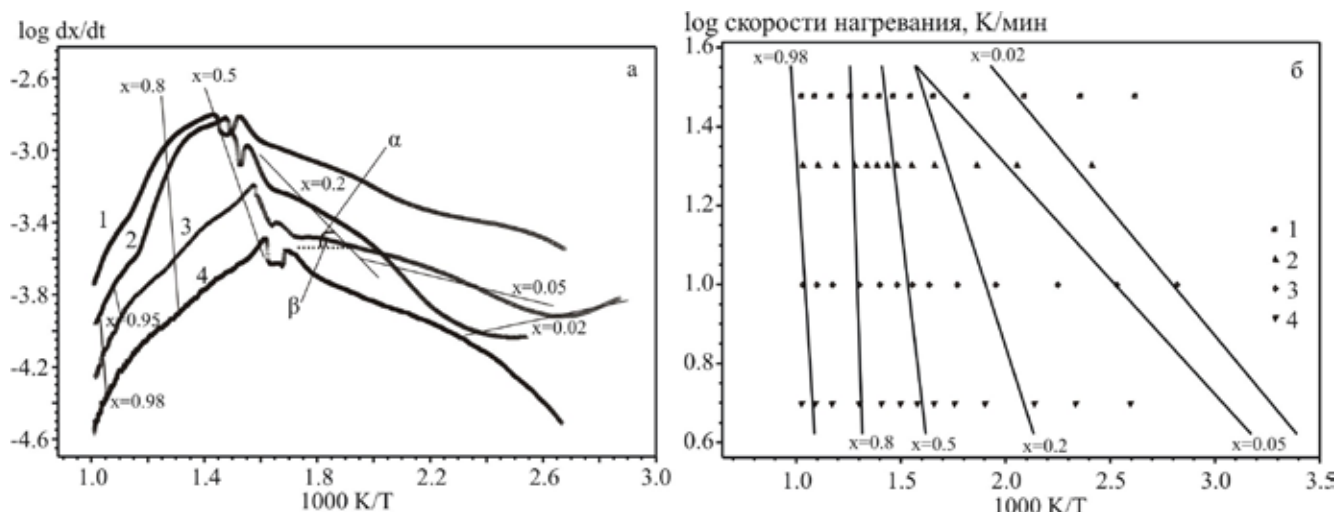


Рис. 2. Графические результаты анализа по Фридману (а) и Озава-Флинн-Уоллу (б) для образцов при разных скоростях нагревания 5, 10, 20 и 30°С/мин (1–4).

На графики нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02, 0.05, 0.2, 0.5, 0.8, 0.95, 0.98$); α – угол наклона линий равной степени превращения, β – угол наклона экспериментальных кривых.

ющей связь между температурой точки максимума и скоростью нагрева, и использует из каждой кривой ДСК всего одну измеренную точку – точку максимума. При построении графика Аррениуса (натуральный логарифм скорости нагрева от обратной температуры максимума) все точки оказываются на одной прямой, а угол наклона этой прямой к горизонтали пропорционален энергии активации. Точка пересечения полученной прямой с вертикальной осью имеет значение $\ln(A)$, то есть величину предэкспоненциального множителя.

Интегральные методы (Озава–Флинн–Уолла и Фридмана) используют максимум информации из термических кривых и дают зависимость энергии активации от степени превращения. В способе Озава–Флинн–Уолла для анализа берется набор точек

с одинаковой степенью превращения x (отношением заданной площади пика к полной), и на графике Аррениуса получается серия из нескольких прямых, характеризующихся каждая своей энергией активации (рис. 2б).

Недостатком приведенного метода является невозможность описания изотермических процессов (с нулевой скоростью нагревания), поскольку ось ординат на графике Аррениуса представляет собой логарифм скорости нагрева. В анализе по Фридману для построения набора прямых с одинаковой степенью превращения используется модифицированный график в координатах логарифм скорости реакции–обратная температура (рис. 2а). Каждая группа параллельных прямых соответствует одной стадии с постоянным значением энергии

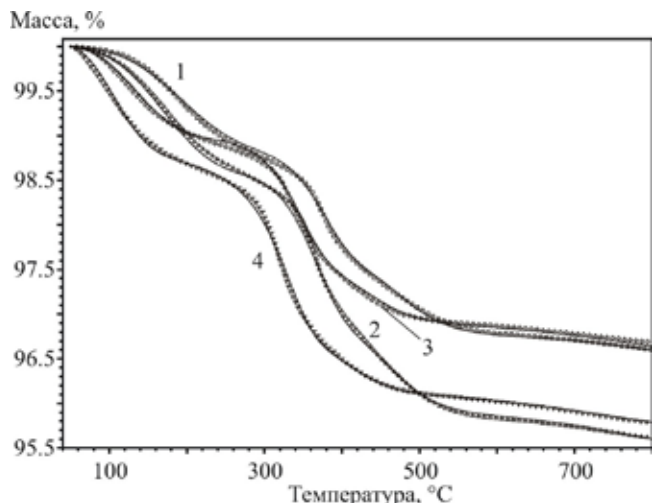


Рис. 3. Результаты моделирования кривых ТГ, полученные при разных скоростях нагревания 5, 10, 20 и 30 °C/мин (1–4) костной ткани массой 17, 12, 18 и 13 мг, соответственно, методом нелинейной регрессии с использованием модели с шестью независимыми стадиями.

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — модель.

активации. Из рис. 2а видно, что на графике Фридмана наклон экспериментальных кривых в начале реакции (при $0.02 < x < 0.1$) меньше, чем наклон линий равной степени превращения; это указывает на первоначальную реакцию одно-, двух- или трехмерной диффузии.

При описании многостадийных процессов для нескольких одновременно протекающих параллельных или независимых элементарных стадий методы безпарного кинетического анализа не могут дать точное значение для каждой из стадий, а только одно (промежуточное) значение для каждой степени превращения. Анализ, основанный на кинетической модели, использует моделирование кривой ТГ при заданном наборе известных кинетических параметров: типа реакции, ее порядка, энергии активации, предэкспоненциального множителя [6]. Если модельная и экспериментальная кривые совпадают,

Таблица 1. Рассчитанные величины кинетических параметров термического разложения костной ткани в модели кинетической реакции n -ного порядка F_n

Стадия	Энергия активации E_a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель $\lg A$, c^{-1}	Порядок реакции n
1	15.70	-1.66	17.69
2	19.44	-0.02	0.98
3	110.33	6.21	2.77
4	13.69	-2.20	13.25
5	112.14	6.65	1.65
6	110.93	5.99	2.84

Примечание. *Коэффициент корреляции для метода наименьших квадратов 0.999760.

это означает, что заданные нами параметры, с определенной вероятностью, соответствуют реальным.

Существует множество механизмов реакций, все из них имеют собственное математическое описание. При компьютерном моделировании методами линейной и нелинейной регрессии для одно- и многостадийных реакций посредством дифференциальных уравнений рассчитываются сложные зависимости скорости реакции от температуры и текущих концентраций; учитываются параллельные, конкурирующие, обратимые реакции.

Для упрощения расчетов предположено, что исходные вещества разлагаются независимо друг от друга и стадии реакции разложения независимы (если в действительности это не так, найденную кинетическую модель впоследствии можно откорректировать). После предварительных расчетов была выбрана модель с шестью независимыми стадиями (по числу выделяющихся на кривых ДТА пиков): первая стадия соответствует эндотермическому пику и потере массы до 200 °C, обусловленному выделением адсорбированной воды и (или) процессом денатурации костного коллагена; вторая, третья, четвертая и пятая — сложному экзотермическому пику при 200–600 °C, обусловленному последовательным разложением высоко- и низкомолекулярных органических веществ коллагена, а также началом выхода карбонат-ионов из структуры гидроксиапатита кости; последняя, шестая, стадия соответствует экзотермическому пику около 700 °C, возникающему из-за продолжения разложения гидроксиапатита с выделением CO_2 и других летучих компонентов (F, Cl и др.). Результаты расчетов с использованием модели с шестью независимыми стадиями приведены на рис. 3 и в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные термические исследования биоминералов сводятся, как правило, к фиксации стадии разложения, численной оценке потерь масс и тепловых потоков в пробах. При этом термические кривые содержат также информацию о типе и о количественных характеристиках происходящих при отжиге реакций — их стадийности, энергии активации и др. Представляется, что перспективы использования термических данных в биоминералогии лежат именно в плане развития их кинетического анализа.

Работа выполнена в рамках программ в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. НИР по теме: "Геохимия, микроструктура и радиационные явления в минералах-концентраторах радиоактивных элементов как основа для петрогенетических, геохронологических и материаловедческих приложений" (госконтракт № 02.740.11.0727), а также Прези-

диума РАН № 23 “Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов”, № 20 “Создание и совершенствование методов химического анализа”, а также в рамках программы УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов” при поддержке гранта РФФИ № 08-04-00663-а, 09-05-00513.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова И.Л., Недосеко В.Б., Дроздов В.А., Антоничева Н.В. Исследование термоустойчивости интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу // *Стоматология*. 2003. № 3. С. 4–8.
2. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. С-Пб.: Недра, 1992. 280 с.
3. Недосеко В.Б., Горбунова И.Л., Дроздов В.А. Масс-спектральный анализ воды интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу // *Стоматология*. 2004. № 4. С. 13–16.
4. Рогожников Г.И., Шемякина О.Л., Лимонов Н.В. Термогравиметрический метод определения количественного соотношения органических и неорганических веществ твердых тканей зубов // *Стоматология XXI века: вопросы профилактики*, Пермь. 2001. С. 92–95.
5. Смирнов Н.Г., Вотяков С.Л., Садыкова Н.О. и др. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: “Гошицкий”, 2009. 118 с.
6. Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. V. 60. P. 641–658.
7. Opfermann J., Wilke G., Ludwig W. et al. Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung // VI. Herbstschule Meisdorf. Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 1991. P. 51–79.
8. Ozawa T. Thermal analysis – review and prospect // *Thermochimica Acta*. 2000. V. 355. P. 35–42.