

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАТОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, golovanoa2000@mail.ru

Методы моделирования позволяют выявить особенности процессов возникновения новообразований в организме человека и действие систем, регулирующих их рост. Вместе с тем изучение образования ряда минералов в несвойственной для них среде с четко регламентируемыми условиями человеческого организма, отличающимися (иногда весьма существенно) от условий абиогенной среды, расширяет представление о генезисе минералов и способствует развитию общей теории минералообразования.

Термодинамическое моделирование в настоящее время является одним из основных методов теоретической минералогии, основы которого были созданы в 1960–1970-е гг. в работах Р. Гаррелса, Г. Хелгесона, И. К. Карпова, И. Л. Ходаковского, Б. Н. Рыженко и др. Методы термодинамического моделирования получили широкое распространение в геохимических исследованиях для описания процессов минералообразования с участием главным образом разбавленных растворов. Решение задачи включает использование соответствующего критерия, отвечающего состоянию устойчивого равновесия системы, и термодинамически обоснованный выбор ассоциации минералов, которые потенциально могут находиться в равновесии со средой для данной ограниченной области условий.

Расчет констант равновесий в системе осадок-раствор

Термодинамическая константа равновесия (1) (равновесия между малорастворимым соединением и его ионами в растворе) есть термодинамическое произведение растворимости K_s^0 (величина, постоянная для данного растворителя, температуры, давления):

$$K_s^0 = \frac{a_{M^{m+}}^p \cdot a_{X^{n-}}^q}{a_{M_pX_q}}, \quad (1)$$

где $a_{M^{m+}}$ – активность катионов малорастворимого соединения, моль/л; $a_{X^{n-}}$ – активность анионов малорастворимого соединения, моль/л; $a_{M_pX_q}$ – активность малорастворимого соединения, моль/л; для чистого твердого вещества M_pX_q $a = 1$.

Произведение растворимости является константой равновесия прямого процесса растворения (\rightarrow). Имеется и противоположный ему процесс (\leftarrow), константа равновесия которого будет величиной, обратной произведению растворимости, т.е. будет равна $1/K_s^0$. Изменение стандартной энергии Гиббса при образовании осадка связано с произведением растворимости малорастворимого соединения уравнением:

$$\Delta G_{(M_pX_q)_T}^0 = -RT \ln \frac{1}{K_s^0} = RT \ln K_s^0, \quad (2)$$

где $\Delta G_{(M_pX_q)_T}^0$ – стандартная энергия Гиббса реакции осаждения при температуре T , кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль·К); T – температура, К.

Для проведения термодинамического расчета была создана база данных значений термодинамических произведений растворимости (K_s^0) малорастворимых соединений, которые могут образоваться в исследуемых гипотетических растворах (моча и ротовая жидкость). Ряд значений термодинамических произведений растворимости при ($T = 310$ К) для каждого индивидуального соединения соответствует базе данных констант нестойкости комплексов SC-database (SCQUERY Version 1.37 (1993)).

Построение областей устойчивости малорастворимых соединений

Одним из способов графического представления равновесия осадок↔раствор в системе, в которой протекает образование труднорастворимого соединения из водного раствора, является построение «полей устойчивости». Принцип построения подобных диаграмм заключается в установлении функциональной зависимости минимальной концентрации катиона, входящего в состав осадка, которую необходимо создать для получения пересыщения по данной фазе, от pH раствора и концентрации аниона: $pC_{M^{q+}} = f(pC_{X^{p-}}, pH)$.

Для определения областей устойчивости малорастворимых фаз мочевых, зубных и слюнных камней был проведен расчет с использованием программы Gbflow3 (версия 3.1).

Для описания равновесий в таких сложных физиологических растворах, как моча и ротовая жидкость, построение полей устойчивости делается впервые. На приведенных диаграммах, полученных в результате расчетов, приняты следующие обозначения: 1 – увеллит; 2 – увеллит, брушит; 3 – брушит, гидроксилapatит; 4 – гидроксилapatит; 5 – увеллит, гидроксилapatит; 6 – брушит; 7 – октакальцийфосфат; 8 – карбонатгидроксилapatит; 9 – карбонатгидроксилapatит, брушит, октакальцийфосфат; 10 – ньюбериит; 11 – брусит; 12 – брушит, ньюбериит; 13 – брушит, ньюбериит, магнезит; 14 – брушит, ньюбериит, магнезит, карбонатгидроксилapatит; 15 – ньюбериит, магнезит, карбонатгидроксилapatит; 16 – магнезит, карбонатгидроксилapatит.

Система « $Ca^{2+} - PO_4^{3-} - C_2O_4^{2-} - H_2O$ »

Расчет по модели осаждения (рис. 1а) показал, что раствор пересыщен относительно увеллита в области pH от 4.1 до 5.7. В диапазоне 5.7–5.9 устойчивы парагенезисы «увеллит – брушит» и «брушит – гидроксилapatит». При больших значениях pH устойчивым является только гидроксилapatит.

При моделировании растворения эквимольной смеси увеллита и гидроксилapatита (рис. 1б) выявлено, что гидроксилapatит растворяется при pH < 6.0, а увеллит при pH > 8.5. Таким образом, диапазон их совместного существования совпадает с областью значений pH «нормальной» мочи человека, что объясняет частую встречаемость этого парагенезиса в составе мочевых камней.

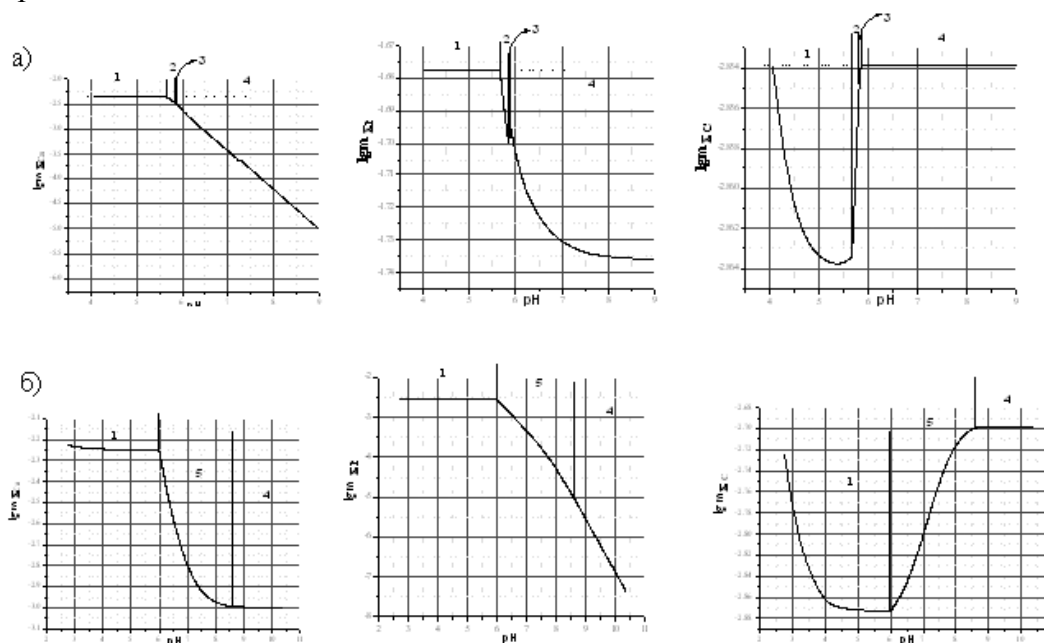


Рис. 1. Диаграмма pH–lg m_i системы « $Ca^{2+} - PO_4^{3-} - C_2O_4^{2-} - H_2O$ »: осаждение (а); растворение (б).

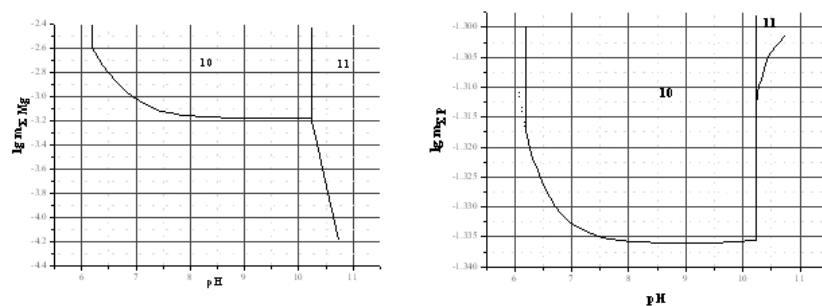


Рис. 2. Диаграмма pH–lg m_i системы: « $Mg^{2+} - PO_4^{3-} - NH_4^+ - H_2O$ ».

В узком диапазоне 7.5–7.6 устойчив октакальцийфосфат, который в составе почечных камней встречается крайне редко. Дальнейшее повышение pH приводит к образованию карбонатгидроксилапатита.

Система « $Mg^{2+} - PO_4^{3-} - NH_4^+ - H_2O$ »

При расчете как по модели осаждения, так и растворения твердой фазы (рис. 2) в этой системе устойчив ньюберит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ во всем диапазоне pH мочи человека. Струвит, встречающийся в почечных камнях, является метастабильной фазой и образуется при высоких концентрациях иона аммония, создаваемых уреазопродуцирующей микрофлорой.

Таким образом, в ходе проведенных термодинамических расчетов выявлены условия и возможность образования труднорастворимых соединений в гипотетическом растворе осадкообразующих ионов, температура и ионная сила которого близки к показателям мочи здорового взрослого среднестатистического человека. На основании построенных диаграмм устойчивости для серии фосфатов кальция и магния, а также оксалата кальция, являющихся основными минералообразующими фазами почечных камней, определены области, при которых образование данных фаз из растворов наиболее термодинамически вероятно. Как было отмечено ранее, термодинамический расчет отражает возможность образования фаз только исходя из данных об их термодинамической стабильности в стандартном состоянии и не учитывает, в частности, кинетические факторы, оказывающие влияние на процесс формирования твердой фазы в реальных условиях.

В целом результаты термодинамического расчета подтвердили, что pH раствора является одним из основных факторов, контролирующих образование кристаллических фаз почечных камней, и показали, что наиболее стабильной фазой в диапазонах pH и концентраций, характерных для физиологического раствора, является гидроксилапатит.

Образование фаз почечных камней в условиях эксперимента

При кристаллизации из прототипа биологической жидкости были получены аналоги следующих фосфатных минералов почечных камней: брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, гидроксилапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ и витлокита $Ca_3(PO_4)_2$, а также рентгеноаморфный фосфат кальция. Гидратированные формы оксалата кальция (аналоги минералов уевеллита $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и уедделлита $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$) в полученных осадках отсутствовали.

Таким образом, при проведении модельных экспериментов были получены аналоги фосфатных минералов мочевых камней, а также выявлены различия в условиях их образования. Анализ полученных данных показал, что величина pH раствора оказывает наиболее существенное влияние на состав образующейся твердой фазы. При этом варьирование начальных концентраций компонентов раствора в диапазоне значений, характерных для биологической жидкости, приводит в основном к количественным, а не качественным изменениям состава осадка.