

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ

Д. В. Киселева¹, С. Л. Вотьяков¹, Н. О. Садыкова²

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru

² – Институт экологии растений и животных УрО РАН, г. Екатеринбург,
Ninos@ipae.uran.ru

Ключевую роль в определении соотношения органической и неорганической компонент биоминералов играет термический анализ; с его помощью идентифицируются как минеральные, так и органические фазы. Применение современных дериватографов позволяет с высокой точностью определять термогравиметрические характеристики проб миллиграммового веса, что открывает широкие перспективы применения метода в исследованиях фрагментов скелета и отдельных зубов мелких животных. Математическая обработка данных в рамках разработанных методик кинетического анализа [Orfermann, 2000] позволяет выделить отдельные элементарные стадии термоиндуцированных процессов и описать их в виде неких кинетических моделей; данный подход широко используется в материаловедении (см. например [Ozawa, 2000]). При этом кинетический анализ термогравиметрических данных в исследованиях биоминералов практически не востребован.

Цель работы – кинетический анализ термических данных для ископаемых костных остатков.

Объекты и методы исследования. Ископаемые фрагменты костной ткани диастем водяной полевки (*Arvicola terrestris*) из отложений голоцена в карстовых полостях Урала (местонахождение Навес Старик, горизонт 3, [Смирнов и др., 2009]). Термические данные (кривые ТГ и ДТА) получены на дериватографе Diamond-TG-DTA в интервале 25–800 °С; 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 [Orfermann, 1991], 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 °С/мин) для фрагментов весом 17, 12, 18 и 13 мг. Площадь пиков ДТА существенно зависит от скорости нагрева, что, следуя [Orfermann et al., 2000], свидетельствует о том, что протекающие реакции имеют многостадийный конкурирующий (разветвленный) характер. Каждая стадия потери массы и поглощения (выделения) тепла может быть охарактеризована несколькими параметрами: энергией активации E_a , типом процесса (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: $k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, где $k(T)$ – скорость реакции (первая производная от степени превращения вещества по времени, моль/с); A – предэкспоненциальный множитель, описывающий число столкновений частиц, с^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная и T – температура, К. Существует ряд подходов безаприорного кинетического анализа: в методе Озава-Флинн-Уолла для анализа берется набор точек с одинаковой степенью превращения x (отношением заданной площади пика к полной на кривой ДТА), и на графике Аррениуса (логарифм скорости нагрева от обратной температуры максимума) получается серия из нескольких прямых, каждая характеризующаяся своей энергией активации. В анализе по Фридману для построения набора прямых с

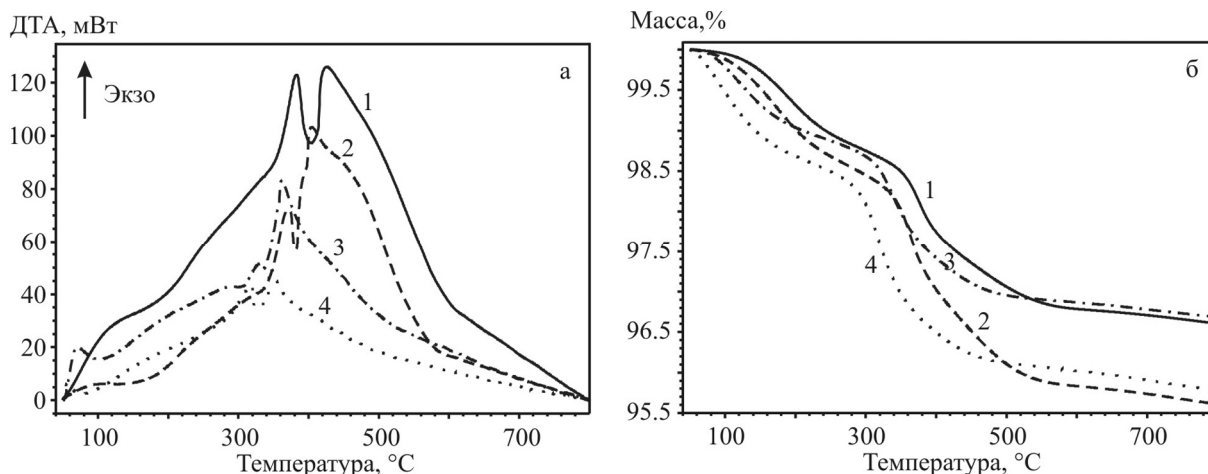


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГ (б), полученные при разных скоростях нагревания 5, 10, 20 и 30 °С/мин (1–4) для четырех сходных челюстных фрагментов водной полевки.

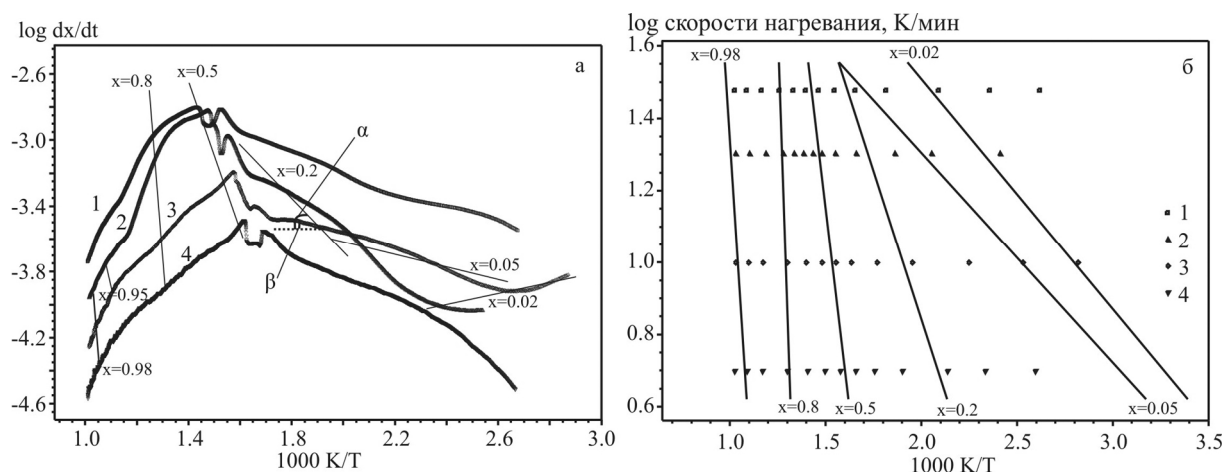


Рис. 2. Графические результаты анализа по Фридману (а) и Озава-Флинн-Уоллу (б) для образцов при разных скоростях нагревания 5, 10, 20 и 30 °С/мин (1–4). На графики нанесены линии равной степени превращения x ($x = 0.02$; 0.05 ; 0.2 ; 0.5 ; 0.8 ; 0.95 ; 0.98 %). α – угол наклона линий равной степени превращения, β – угол наклона экспериментальных кривых.

одинаковой степени превращения используется модифицированный график в координатах логарифм скорости реакции – обратная температура. Каждая группа параллельных прямых соответствует одной стадии с постоянным значением энергии активации. Графические результаты анализа экспериментальных данных, полученных для фрагментов костной ткани, по Фридману и Озава-Флинн-Уоллу приведены на рис. 2. 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 безпариторного 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 методами многомерной линейной и нелинейной регрессии при заданном наборе известных кинетических параметров: типа реакции, ее порядка, энергии активации, предэкспоненциального множителя [Opfermann, 2000]. Если смоделированная и экспериментальная кривые совпадают, это означает, что заданные параметры с определенной вероятностью соответствуют реальным. Для описания многостадийных процессов представляется корректным использовать метод нелинейной регрессии. 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 °С, обусловленному выделением адсорбированной воды и (или) процессом денатурации костного коллагена; вторая, третья, четвертая и пятая – сложному экзотермическому пику при 200–600 °С, 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 °С, возникающему из-за продолжения разложения гидроксиапатита с выделением CO₂ и других летучих компонентов (F, Cl и др.). Результаты расчетов с использованием модели с шестью независимыми стадиями приведены на рис. 3 и в табл.

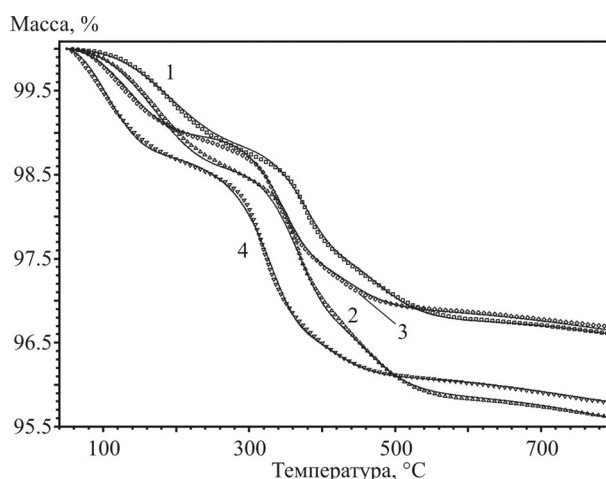


Рис. 3. Результаты моделирования кривых ТГ костной ткани методом нелинейной регрессии с использованием модели с шестью независимыми стадиями. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель. Кривые 1–4 получены при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 30 °С/мин.

Таблица

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 LgA , 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.

Заключение. Современные термические исследования биоминералов сводятся, как правило, к фиксации стадий 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 Президиума РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», гранта РФФИ №10-05-00355-а.

Литература

Смирнов Н. Г., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселева Д. В., Щапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Часть 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: «Гощицкий», 2009. 118 с.

Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. V. 60. P. 641–658.

Opfermann J., Wilke G., Ludwig W., Kaisersberger E., Gebhardt M., Hagen S. in *Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung (VI Herbstschule)* Ed. H. J. Flammershein (Jena: Friedrich – Schiller – Universitat). 1991. P. 51–79.

Ozawa T. Thermal analysis – review and prospect // *Thermochimica Acta*. 2000. V. 355. P. 35–42.