

УДК 613.633:622.367.6

**Некоторые данные по физико-химическим свойствам
поверхности хризотил-асбестового волокна**

Ибраев С.А.¹, Отаров Е.Ж.¹, Зейниденов А.К.²

¹Карагандинский государственный медицинский университет;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

Мақалада Жітіқара кен орнының хризотил-асбест талшықтарының беткейінің физикалық-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Хризотил-асбест талшығы химиялық құрамы бойынша магний, темір, кальций және натрий гидросиликатты минерал болып табылады. Оның физикалық-химиялық қасиеттерінің басқа кен орнындарынан елеулі айырмашылықтары бар. Зерттеу нысанының физикалық-химиялық қасиеттерін және бейнелерінің таспасын алу үшін расторлық электрондық микроскоп пайдаланылды. Зерттеу жүргізу барысында хризотил-асбест талшықтарының локалды химиялық құрамы және морфологиялық сипаттамалары алынды.

The article is examined the results of research of physical and chemical properties of a surface of chrysotile asbestine fibers in Jitikara ore deposit. By a chemical compound chrysotile -asbestine minerals are water silicates of magnesium, iron, calcium and sodium. The fibrous structure is most brightly expressed at asbestos of serpentine groups where one kind of chrysotile -asbestos refers to. Its physical and chemical properties essentially differ in different deposits. For studying physical and chemical properties and reception of images of a surface of samples the raster electronic microscope was used. During researches the local chemical compound and morphological characteristics of chrysotile -asbestos fibers have been received.

Казахстан — один из крупнейших производителей хризотилового асбеста на мировом рынке. Ежегодно в стране добывается свыше 200 тыс. тонн хризотил-асбеста, из которых экспортируется 183 тыс. тонн (примерно 91 %). И лишь 17 тыс. тонн используется на внутреннем рынке для производства асбестоцементных, асбестотехнических, теплоизоляционных и других материалов. Единственным предприятием по добыче, обогащению руд и выпуску товарного асбеста является АО «Костанайские минералы», расположенное на Житикаринском месторождении, занимающее пятое место в мире по объему запасов.

Самый большой потребитель хризотил-асбеста — асбоцементная промышленность. Более 75 % хризотилового асбеста, который добывается в мире, используется в производстве асбоцементных изделий. В продуктах этих изделий (трубы и листы) содержится 10–15 % асбеста, в основном хризотил. Другим потребителем хризотил-асбестовых волокон является производство асфальта и виниловых плиток для покрытия пола.

По химическому составу хризотил-асбестовые минералы являются водными силикатами магния, железа, кальция и натрия. Волокнистое строение наиболее ярко выражено у асбеста серпентиновой группы, куда относится только один вид асбеста — хризотил-асбест. Его физические и химические свойства существенно отличаются в разных месторождениях.

Являясь уникальными по своим физико-химическим и механическим свойствам хризотил-асбестовые волокна, тем не менее, обладают канцерогенной активностью [1].

Для того чтобы оценить экологическую опасность хризотил-асбеста и принять решение о целесообразности его запрета либо о продолжении его использования, важно не только определить его химический состав и биологическую активность, но и изучить физико-химические свойства поверхности его волокон. Такие исследования позволяют, во-первых, разработать систему для тестирования

уровня экологической опасности волокон хризотил-асбеста при их эмиссии в окружающую среду, а во-вторых, целенаправленно воздействуя на волокна, снизить их опасность для живых организмов и человека [2].

Кроме того, результаты некоторых исследований показывают, что воздействие низкими дозами хризотила не представляет явного риска здоровью человека. Поскольку общая доза с течением времени полагает вероятность появления и развития заболевания, в ряде исследований доказано, что риск неблагоприятного результата может быть низким, если любые, даже высокие перенесенные дозы воздействия имели место в короткий промежуток времени [3].

Целью данного исследования явилось изучение физико-химических свойств хризотил-асбестовых волокон Житигаринского месторождения, в частности, величины наружного диаметра, локального химического состава и морфологического строения исследуемых образцов.

Материалы и методы

Для исследования были взяты хризотил-асбестовые волокна, содержащиеся в составе хризотил-асбестовой пыли при производстве хризотила. Для изучения физико-химических свойств и получения изображений поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп Tescan Vega\ LSU (производство Tescan, Чехия) с энергодисперсионным анализатором INCA PentaFET-x3 (производство Oxford Instruments, Англия).

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan Vega\ LSU позволяет изучать свойства и получать изображения объектов различного рода, помещаемых в камеру микроскопа. Принцип работы РЭМ Tescan Vega\ LSU основан на физических эффектах взаимодействия поверхности твердого образца со сфокусированным пучком электронов. Методы растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа основаны на облучении поверхности твердого образца сфокусированным пучком электронов высокой энергии (до 30 кэВ).

При этом взаимодействие электронного пучка с образцом порождает различные виды ответных сигналов, например, возникновение вторичных электронов, отраженных электронов, тормозного и характеристического рентгеновского излучений, длинноволнового электромагнитного излучения.

Каждый вид сигнала регистрируется своим детектором и отражает те или иные характеристики образца.

Нами для изучения образцов использовались следующие сигналы:

- *вторичных электронов* (детектор Эверхарта-Торнлей);
- *отраженных электронов* (регистрируется детектором сцинтилляторного типа на основе синтетического YAG кристалла);
- *характеристического рентгеновского излучения* (регистрируется энергодисперсионным детектором INCA PentaFET-x3).

Сигнал во вторичных электронах показывает топографию поверхности и позволяет получать высокое разрешение изображения. Сигнал в отраженных электронах дает возможность визуализировать составляющие по среднему атомному номеру с чувствительностью 0,1 среднего атомного номера. Характеристический рентгеновский спектр используется для определения элементного состава. Точное определение элементного состава возможно только при условии, что образец однороден в пределах области генерации рентгеновского излучения, размер которой зависит от энергии электронов зонда (в нашей работе типичные размеры области генерации составляли около 1 мкм по ширине и около 2 мкм по глубине).

Определение размеров и толщины волокон образцов хризотил-асбеста проводилось при помощи дополнительной опции «Геометрические измерения» программного обеспечения РЭМ Tescan Vega\ LSU методом параллельного измерения.

Информация о локальном химическом (элементном) составе была получена с помощью энергодисперсионного детектора INCA PentaFET-x3 и обработана INCA Energy из спектра, возбуждаемого быстрыми электронами характеристического рентгеновского излучения. Микроанализ позволяет получать информацию об элементном составе образца как о концентрации элементов, так и об их пространственном распределении (картирование). Рентгеновский спектр содержит линии, которые характеризуют присутствие данного элемента в пробе, поэтому качественный анализ проводится после идентификации линий по длинам волн (или по энергиям фотонов). Сравнение интенсивностей линий образца с интенсивностями тех же линий в стандарте (чистый элемент или соединение известного состава) позволяет определить концентрации элементов.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое исследование выявило у хризотил-асбеста волокнистое строение, характеризующееся широким разнообразием морфологических форм, что подтверждают данные о природной структуре хризотил-асбеста, являющегося природной разновидностью гидросиликатов, волокнистых минералов, легко расщепляющегося на тонкие прочные волокна, которые представляют собой кристаллы рулонной структуры.

Как показывают результаты полученных изображений в наших исследованиях, хризотил-асбестовые волокна были представлены по типу «расщепленные волокна» и «сгруппированные волокна». Расщепленный тип волокон (рис. 1а) представляет собой волокна, расщепляющиеся от одного ствола. Волокна типа «сгруппированных волокон» (рис. 1б) образуются в том случае, когда накладываются друг на друга, вместе сложены или находятся в переплетенном состоянии.

Волокнистое строение наиболее ярко выражено у асбеста именно серпентиновой группы, куда относится только один вид асбеста — хризотил-асбест, наиболее применяемый в промышленности. При этом исследованные волокна хризотил-асбеста имели кристаллографическую структуру и обладали крученым строением.

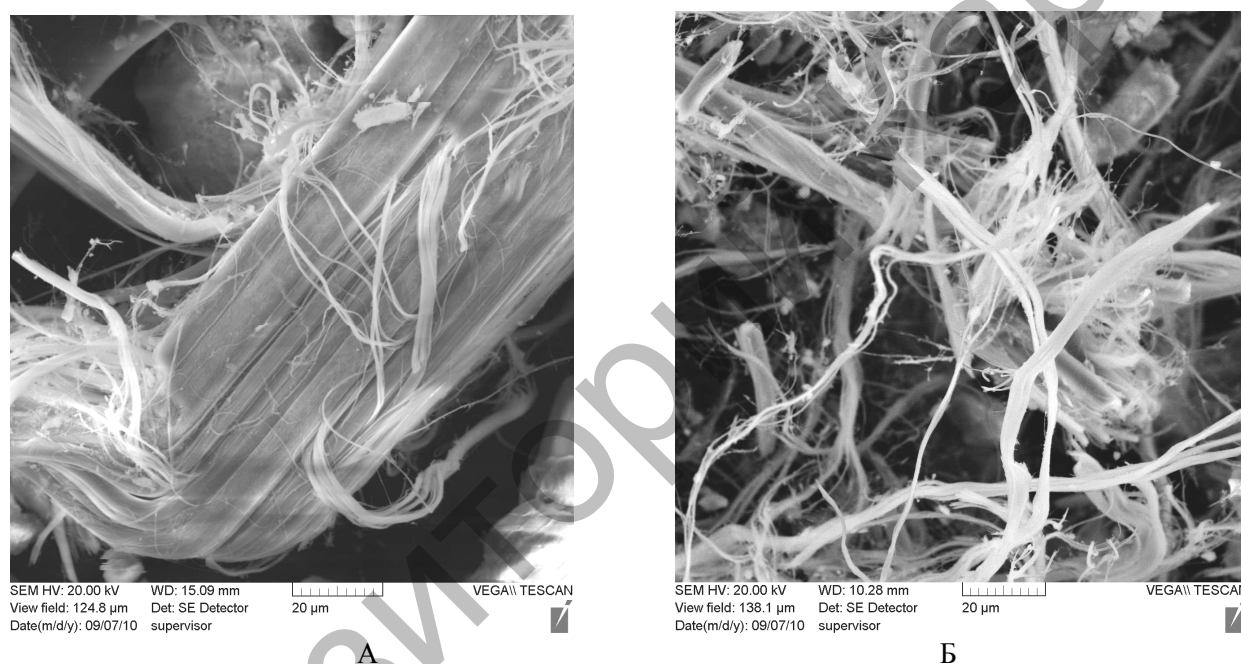


Рис. 1. Хризотил-асбестовые волокна, полученные с помощью РЭМ Tescan Vega\

Для изучения физических параметров хризотилового волокна нами были проведены определения числовых измерений толщины волокон и локального химического состава хризотилового волокна с помощью системы микроанализа INCA Energy.

Результаты исследования показали наличие различных величин наружного диаметра волокон хризотила, находящихся в пределах от 94 до 167 нанометров, т.е. можно предположить, что исследуемые волокна хризотила относятся к нановолокнам (рис. 2). В литературе нет четких данных о респираторности волокон менее 1000 нм, поэтому полученные нами данные требуют дальнейшего исследования и интерпретации. Известно, что в соответствии с международным соглашением [4] под понятием «волокно» подразумевают частицы, длина которых более 5000 нм, а отношение длины (L) к диаметру (d) составляет $L/d \geq 3000$ нм. При этом волокна диаметром менее 3000 нм считаются респираторными. Наиболее опасными считаются волокна длиной более 8000 нм и диаметром 3000 нм, так как короткие волокна менее 5000 нм не задерживаются в легочных альвеолах и выходят из легких наружу. Для данных микроснимков использовался РЭМ с целью обеспечения визуального обзора распределения размеров волокон. Как известно, длина волокон представляет собой важнейший производственный фактор при возникновении пневмокониоза и еще больше — неоплазии [5].



Рис. 2. Определение числовых измерений толщины хризотил-асбестовых волокон с помощью системы микроанализа INCA Energy

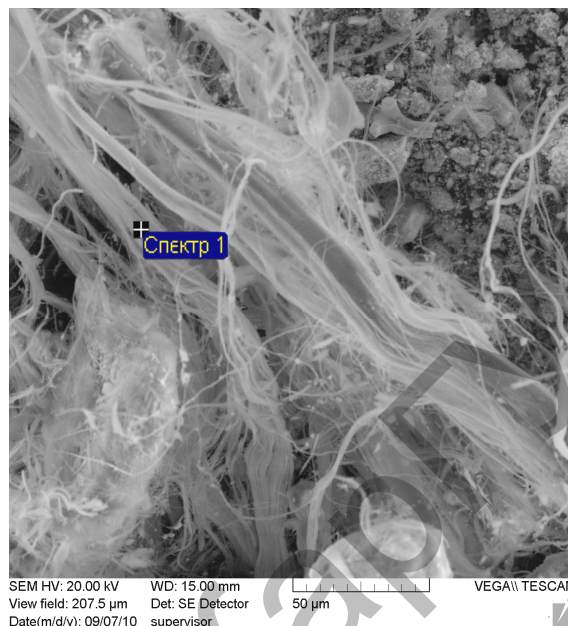


Рис. 3. Определение локального химического состава хризотил-асбестовых волокон с помощью системы микроанализа INCA Energy

Учитывая, что по химическому составу хризотил-асбестовые волокна Житикаринского месторождения являются водными силикатами магния, железа, кальция и натрия, от физико-химического состава хризотил-асбестовых волокон зависит ее биологическая активность, в частности, токсическое или раздражающее действие на организм человека. Нами были проведены исследования по химическому анализу хризотил-асбестовых волокон с помощью рентгеноспектрального микроанализа, который позволяет определить локальный химический состав разных участков исследуемого волокна.

В таблице приведены результаты измерения содержания химических элементов поверхности хризотил-асбестовых волокон в весовом и атомном процентном соотношении участка спектра 1, отраженного на рисунке 3.

Т а б л и ц а

Результаты химического анализа поверхности хризотил-асбестовых волокон в точке спектра 1

Элемент	Весовой %	Атомный%
C*	8.12	12.77
O	47.28	55.79
Mg	22.33	17.34
Al	0.48	0.33
Si	18.69	12.56
Cl	0.79	0.42
Mn	0.00	0.00
Fe	2.32	0.78
Итого	100	100

Из данных таблицы видно, что хризотил-асбестовые волокна имеют достаточно сложный элементный состав, из которых в наибольшем количестве содержатся O — 47,28 %, Mg — 22,33 %, Si — 18,69 %, что соответствует литературным данным по хризотилу [6].

С помощью картирования элементов при помощи энергодисперсионного спектрометра INCAPentaFET–x3 на базе программного обеспечения INCA Energy 350 были получены микроснимки

* Количество углерода в пробе указано ориентировочно вследствие суммирования с результатами термоэлектронной эмиссии катода электронной пушки микроскопа.

распределения химических элементов хризотил-асбестовых волокон и построены карты распределений основных элементов хризотил-асбестового волокна (рис. 4).

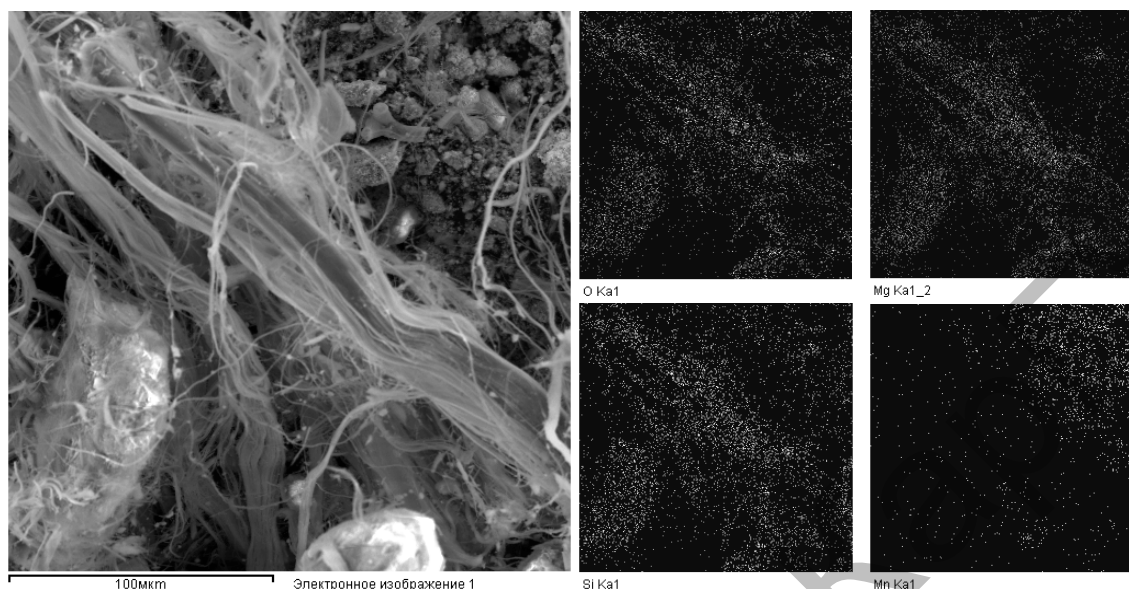


Рис. 4. Карты распределения элементов на поверхности хризотил-асбестовых волокон

Как показано на полученных микроснимках, каждому излученному фотону соответствует яркая точка на экране монитора. Поскольку сфокусированный пучок электронов сканирует по образцу синхронно, с разверткой катодно-лучевой трубки, плотность точек на экране показывает изменение концентрации выбранного элемента по площади сканирования, соответственно O; Mg; Si; Mn.

На основании изложенного выше можно сформулировать выводы.

1. Биологические характеристики хризотил-асбестовых волокон, возможно, зависят от величины частиц и меняющихся при этом их физико-химических свойств, которые требуют дальнейших исследований (например, размер волокон, поверхностные свойства) волокон.

2. С помощью растровой электронной микроскопии были определены возможности использования природного материала — хризотилового волокна как наноматериал, в виде нанотрубок с высокой абсорбционной способностью.

Список литературы

1. Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Стадникова Н.М. и др. Характеристика биологических свойств волокон хризотил-асбеста, обработанных кислотой // Гигиена и санитария. — 2006. — № 4. — С. 70–73.
2. Yarbrough C.M. Chrysotile as a cause of mesothelioma: an assessment based on epidemiology // Critical Reviews in Toxicology, 2006. — Vol. 36. — P. 165–187.
3. Везенцев А.И., Смоликов А.А., Пылев Л.Н. и др. Получение хризотил-асбеста и его изоморфных аналогов и оценка их канцерогенной активности // Журнал экологической химии. — 1993. — № 2. — С. 127–131.
4. Измеров Н.Ф., Денисов Э.И. Оценка профессионального риска в медицине труда: принципы, методы и критерии // Медицина труда и пром.экология РАМН. — М., 2004. — № 11. — С. 17–20.
5. Асбест и другие природные минеральные волокна // ВОЗ, МПБХ, гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 53. — Женева: ВОЗ, 1991 (рус. изд.).
6. Recent Assessments of the Hazards and Risks Posed by Asbestos and Substitute Fibres and Recent Regulation of Fibres Worldwide. European Commission DJ III. Environmental Resources. Oxford, November 1997.