



ХИМИЯ

УДК 681.2

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОГИДРОКСИАПАТИТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИОРЕЗОРБИРУЕМОСТИ¹

М.А. Трубицын
Н.Г. Габрук
И.И. Олейникова
Ле Ван Тхуан
Доан Ван Дат

Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет,
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85
E-mail: gabruk@bsu.edu.ru

В работе проведены синтез и исследование морфологических характеристик биорезорбируемых материалов на основе наногидроксиапатитов, модифицированных карбонат- и силикат-ионами. Методом осаждения из растворов синтезированы модифицированные гидроксиапатиты (МГАП) с размером кристаллов 11–27 нм, что в 3–6 раз меньше немодифицированного гидроксиапатита. Изучено влияние варьирования коэффициентов замещения силикат- и карбонат-ионов на функциональные характеристики и биорезорбируемость МГАП. Установлено, что полученные МГАП являются перспективным биоматериалом для ортопедического и дентального протезирования.

Ключевые слова: гидроксиапатит, модифицированный наногидроксиапатит, кремнийсодержащий наногидроксиапатит, карбонатсодержащий наногидроксиапатит, биорезорбируемость.

Введение

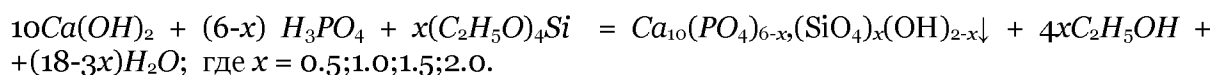
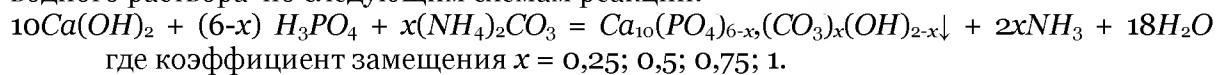
В настоящее время перспективным направлением исследования является разработка биоматериалов на основе фосфата кальция для замены и восстановления поврежденных костных тканей. В ряду биоматериалов, используемых в костной хирургии и стоматологии гидроксиапатит (ГАП , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) занимает особое место, так как он является синтетическим аналогом минеральной составляющей костной ткани и биологически совместим с организмом человека [1]. Однако применение немодифицированного гидроксиапатита имеет существенный недостаток, вследствие низкой скоростью резорбции при контакте в организме с межтканевыми жидкостями. Увеличение резорбируемости материалов на основе гидроксиапатита может быть достигнуто путем увеличения удельной поверхности порошков фосфатов кальция при уменьшении размеров кристаллитов, изменения параметров кристаллохимической решетки и степени упорядоченности структуры, а также химического модифицирования фосфатов кальция биосовместимыми ионами [2]. Было установлено, что апатитные материалы, в частности, гидроксиапатиты, модифицированные ионами кремния и карбоната, способствуют улучшенной пролиферации остеобластов и росту внеклеточного матрикса, а также ускоренной минерализации костной ткани [3]. В данной работе для регулирования скорости резорбции биоматериалов на основе гидроксиапатита выбрали метод химического модифицирования как наиболее перспективный подход.

¹ Работа выполнена в рамках договора об условиях предоставления и использования субсидии на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения № 13.G25.31.0006 от 07.09.2010г. «Биосовместимые композиционные и кальцийсодержащие остеопластические и лечебно-профилактические материалы для медицины».

Целью нашей работы являлся синтез и исследование морфологических характеристик кремнийсодержащего (Si-ГАП) и карбонатсодержащего (КГАП) наногидроксиапатитов с заданным составом, а также их биорезорбируемости.

Материал и методы исследования

Образцы модифицированных ГАП были синтезированы методом осаждения из водного раствора по следующим схемам реакции:



К насыщенному раствору $Ca(OH)_2$ добавляли определенное количество реагента, учитывая что силикат- и карбонат-ионы замещают в кристаллической решетке ГАП либо OH -группы, либо PO_4^{3-} -группы до 7.4% [4], а соотношение $Ca/(P+Si) = Ca/(P+CO_3^{2-})$ равно 1,67 и остается постоянным. Затем добавляли рассчитанное количество фосфорной кислоты при интенсивном перемешивании. Осадок отстаивали при комнатной температуре в течение 24 час. и отделяли от маточного раствора фильтрованием, сушили до постоянной массы. Для достижения наибольшей степени кристалличности и более полного удаления побочных продуктов реакции образцы МГАП прокаливали в течение 2 час. В качестве объекта сравнения выбран, синтезированный ранее немодифицированный ГАП.

Структуру поверхности и физико-химические характеристики полученных образцов исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и методом БЭТ (измерение удельной поверхности и пористости). Для оценки биорезорбируемости образцов МГАП изучали динамику их растворения в растворе хлороводородной кислоты с $C(1/1HCl) = 10^{-3}$ М с помощью pH -метра Metter Toledo.

Результаты исследования и обсуждение

Для исследования формы частиц, кристаллической структуры продуктов и их химического состава проводили анализ с помощью просвечивающей электронной микроскопии со встроенным детектором энергодисперсионного анализа на приборе Tecnai G2 20F S-TWIN. Установлено, что немодифицированный гидроксиапатит в водной суспензии существует в виде кристаллов длиной 100–200 нм и шириной 15–20 нм, у частиц Si-ГАП длина кристаллов составляет 60–95 нм и ширина 4–8 нм, у КГАП 75–115 нм и 10–15 нм, соответственно (рис. 1). Предполагалось, что подобная структура и размер кристаллов модифицированных ГАП могут обеспечить повышение резорбируемости, а, следовательно, и биоактивность материала по сравнению с обычным ГАП.

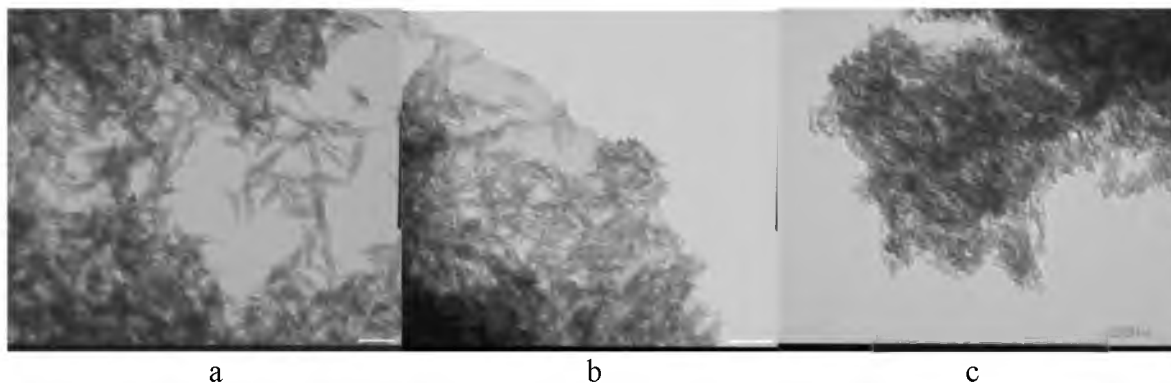


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография наночастиц ГАП (а), Si-ГАП (б) и КГАП (с)



С целью определения фазовой чистоты, параметров элементарной ячейки, степени кристалличности и размера кристалла, а также пространственной группы полученных порошков проводили РФА на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Полученные результаты приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1

Рентгенокачественные характеристики полученных образцов

	Число фаз	Постоянная решетки, Å ^o		Кристалличность, %	Размер кристаллов, нм	
		a=b	c			
ГАП	1	9.414	6.865	91.00	65.51	
Si-ГАП	x=0.50	1	9.440	6.916	92.49	19.29
	x=1.00	1	9.423	6.902	90.25	12.78
	x=1.50	1	9.424	6.904	85.39	11.37
	x=2.00	1	9.420	6.908	88.43	11.68
КГАП	x=0.25	1	9.442	6.904	90.49	26.49
	x=0.50	1	9.436	6.906	89.86	24.66
	x=0.75	1	9.424	6.910	90.23	20.84
	x=1.00	1	9.380	6.881	92.00	17.71

По данным РФА установлено, что полученные образцы принадлежат к пространственной группе $R\bar{6}_3/m$ гексагональной системы и являются однофазными. По смещению пиков у образцов Si-ГАП и КГАП относительно ГАП (рис. 2) можно сделать вывод об изменении объема элементарной ячейки за счет встраивания в решетку силикат- и карбонат-ионов. При этом наблюдается уменьшение размера кристаллов МГАП по сравнению с немодифицированным ГАП.

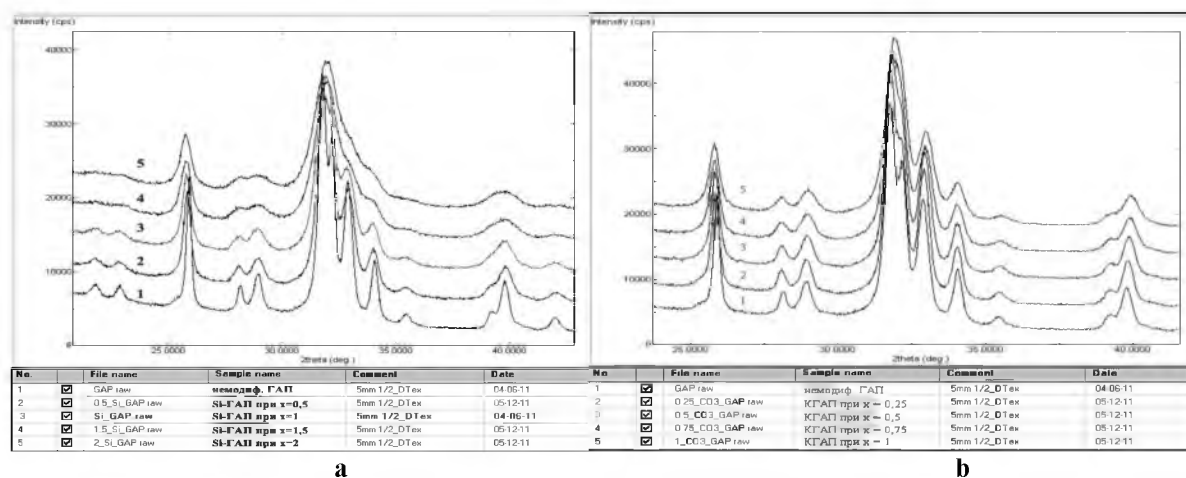


Рис. 2. Дифрактограммы РФА образцов Si-ГАП (а) и КГАП (б)

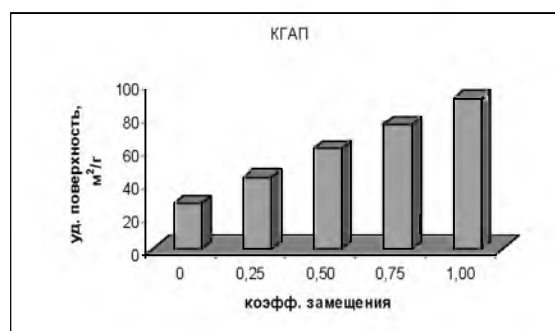
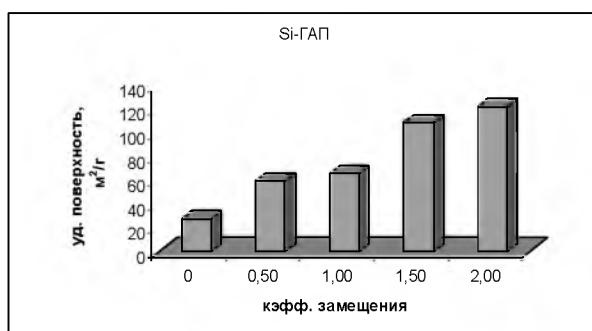
Помимо этого, из данных, представленных в таблице 1 видно, что при увеличении коэффициента замещения, увеличивается концентрация модифицирующего агента, а размер кристаллов у МГАП уменьшается. Кристалличность немодифицированного и модифицированных ГАП составляет 85–92%. Среди синтезированных образцов Si-ГАП, наибольшая кристалличность у $Si_{0,5}$ -ГАП, а наименьшая у $Si_{1,5}$ -ГАП.

В табл. 2. представлены результаты определения удельной поверхности, объема и среднего размера пор, которое проводилось методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота (метод БЭТ) на газо-адсорбционном анализаторе TriStar II 3020. Видно, что внедрение силикат- и карбонат-ионов в кристаллическую решетку ГАП приводит к увеличению удельной поверхности, объема и среднего размера пор почти в 2–4 раза по сравнению с обычным наногидроксиапатитом, что может положительно отразиться на сорбционных свойствах ГАП. При этом удельная поверхность образцов МГАП увеличивается с повышением коэффициента замещения (рис. 3).

Таблица 2

Физико-химические характеристики образцов ГАП и МГАП

		Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, А°
ГАП		27.703	0.118	171.76
Si-ГАП	X=0.50	59.065	0.275	278.11
	X=1.00	65.990	0.523	316.94
	X=1.50	108.969	0.582	212.17
	X=2.00	122.216	0.735	240.43
КГАП	X=0.25	43.459	0.394	362.92
	X=0.50	60.536	0.421	264.79
	X=0.75	75.542	0.481	254.56
	X=1.00	91.004	0.496	218.05



а

б

Рис. 3. Зависимость удельной поверхности образцов Si-ГАП (а) и КГАП (б) от коэффициента замещения

Качественный анализ на наличие силикатов и карбонат-ионов в тех или иных позициях кристаллической структуры был проведен методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (рис. 4).

Спектры продуктов синтеза имеют полосы поглощения, характерные для немодифицированного гидроксилapatита кальция. В спектрах МГАП наблюдаются слабые сигналы при 870 и 497 см⁻¹, указывающие на присутствие силикат-ионов в структуре гидроксилapatита и карбонат-ионов при 1479 и 875 см⁻¹. Интенсивность этих полос увеличивается при повышении коэффициента замещения. Для ГАП полосы валентных колебаний ионов OH^- при 3571 см⁻¹ и гидроксильное вибрационное колебание при 620 см⁻¹ аналогичны образцам МГАП. Однако их интенсивность не так велика, а с повышением содержания кремния и карбоната эти пики пропадают в связи с уменьшением количества ионов OH^- в соединении. Различие ИК-спектров кристаллического ГАП и МГАП наблюдается в интервале частот, отвечающих за деформационные колебания групп PO_4^{3-} . Если в ИК-спектре ГАП имеется характерный триплет с частотами при 653, 620 и 589 см⁻¹, то в спектрах МГАП в этой области присутствуют только две полосы при 651 и 589 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям групп PO_4^{3-} . Обнаруживаются фосфатные колебания при 962–960 см⁻¹, и при 1085–1007 см⁻¹, интенсивность которых уменьшается при увеличении коэффициента замещения. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о формировании Si-ГАП и КГАП смешанного типа, то есть замещение на SiO_4^{4-} или CO_3^{2-} группы происходит параллельно OH^- и PO_4^{3-} группами.

На рисунке 5 представлены результаты исследования биорезорбируемости образцов МГАП. Установлено, что внедрение биосовместимых ионов в кристаллическую решетку ГАП приводит не только к оптимизации физико-химических характеристик, но и к повышению биорезорбируемости. С повышением содержанием доли силикат- и карбонат-анионов в структуре МГАП наблюдается заметное увеличение биорезорби-



руемости МГАП. При этом, скорость растворения $Si_{2,0}$ -ГАП примерно в 1.2 раз больше, чем у $Si_{0,5}$ -ГАП. КГАП и Si -ГАП обладают сравнимой скоростью растворения.

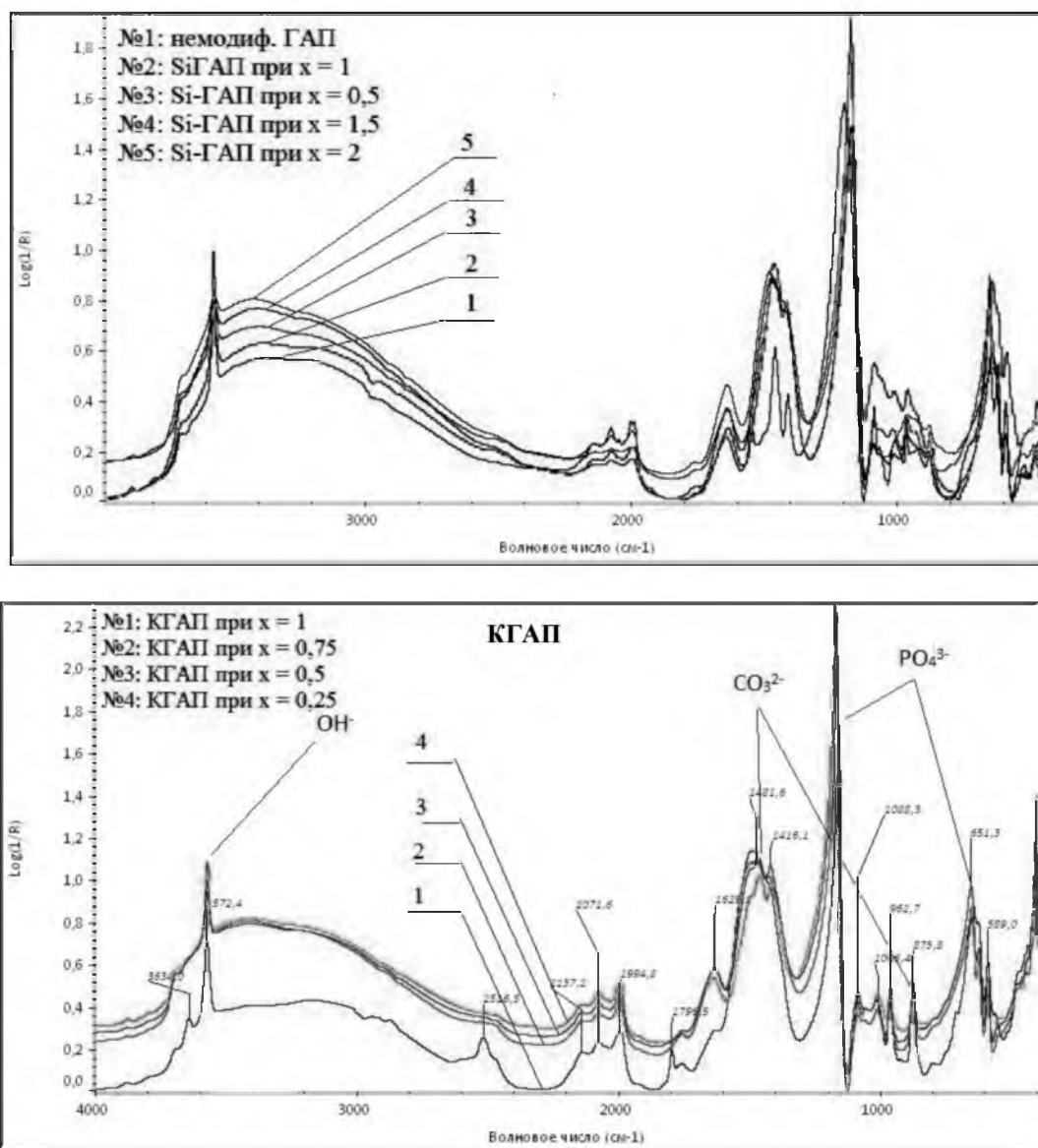


Рис. 4. ИК-спектры образцов Si -ГАП и КГАП

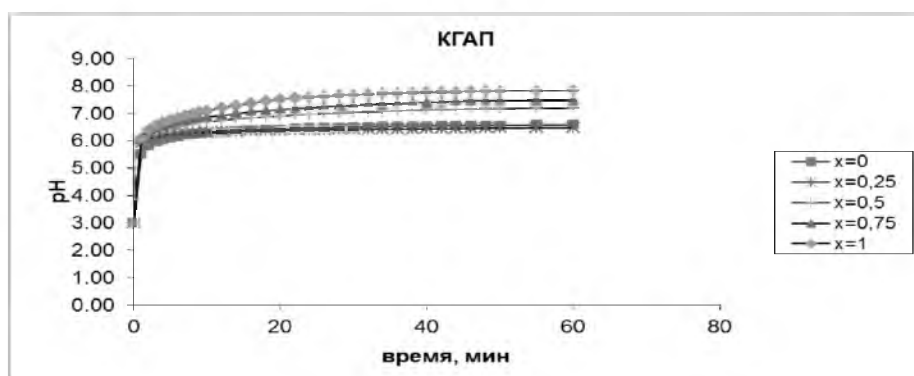
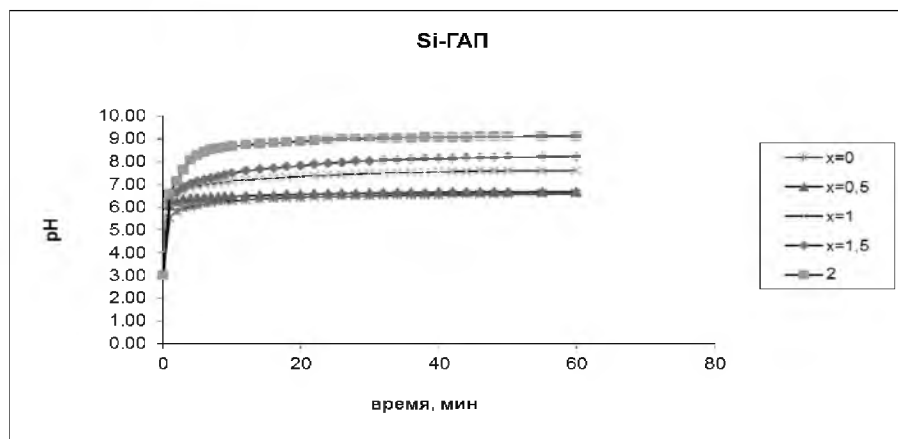


Рис. 5. Динамика растворения МГАП в HCl



Окончание рис. 5. Динамика растворения МГАП в HCl

Выводы

Таким образом, данным методом осаждения получены модифицированные наноразмерные образцы на основе гидроксиапатита. Продукты синтеза являются однофазными. С помощью комплекса инструментальных методов анализа исследована их морфология. Установлено, что биорезорбируемость МГАП увеличивается с повышением коэффициента замещения модифицирующего агента. Полученные результаты дают основание полагать, что гидроксиапатит, модифицированный силикат- и карбонат-ионами может стать перспективным биоматериалом для ортопедического и дентального протезирования.

Список литературы

1. Климашина Е.С. Синтез, структура и свойства карбонатзамещённых гидроксиапатитов для создания резорбируемых биоматериалов: Автореф. дисс. ... к. хим. н. – М., 2011. – 23 с.
2. Трубицын М.А., Нгуен Х.Н.Ч. Синтез и кристаллохимическое модифицирование наноразмерного гидроксилапатита // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сб. докл. III Всероссийской научн.-практ. конф. Томск, 19–21 мая 2010 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – С. 319–324.
3. Соин А.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов // Международный научн. журн. – 2007. – Т. 45. – № 1. – С. 130–132.
4. Лазебная М.А., Нгуен Х. Н. Ч., Трубицын М.А. Синтез и исследование свойств кремний-замещенного наноразмерного гидроксиапатита // Сборник тезисов III Всероссийской шк.-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых (Белгород, 6–9 октября 2010 г.) / Под ред. д-ра хим.наук, проф. О.Е. Лебедевой. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2010. – С. 75–77.

SYNTHESIS OF MODIFIED NANO HYDROXYAPATITE IS A METHOD OF DEPOSITION BY PRECIPITATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND STUDY OF THEIR RESORBABLE

M.A Troubitsin
N.G Gabruk
I.I Oleynikova
Le Van Thuan
Doan Van Dat

Belgorod State National Research University
 Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
 E-mail: gabruk@bsu.edu.ru

In this paper the synthesis and study of the morphological characteristics of materials based on bioresorbable nano hydroxyapatite modified by carbonate and silicate ions are conducted. By precipitation from aqueous solutions, modified hydroxyapatite powders (MHAP) with a crystal size of 11 to 27 nm, which is 3-6 times less compared to the unmodified hydroxyapatite, were synthesized. The effect of varying the replacement rates of silicate and carbonate ions on the functional characteristics and bioresorbable MHAP was studied. It is established that the obtained MHAP are promising biomaterial for orthopedic and dental prostheses.

Key words: hydroxyapatite, modified nano hydroxyapatite, silicate hydroxyapatite, carbonate hydroxyapatite, resorbable.



УДК 549.623.78+553.676.2

ВЛИЯНИЕ ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЫ НА ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ КОММЕРЧЕСКОГО ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА

А.И. Везенцев
А.Н. Тищенко

Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет,
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85
E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru;
nyuta.t.87@mail.ru

Установлено, что при двенадцати и даже шестимесячном воздействии Черноморской воды на хризотил-асбест его минералогический состав остается неизменным, но происходит некоторое изменение химического состава волокон хризотил-асбеста, что предполагает снижение его биологической активности при сохранении эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: хризотил-асбест, амфибол-асбест, минерализованный водный раствор, асбестовый канцерогенез, биологическая активность.

Введение

Асбест – собирательное название двух групп волокнистых минералов – амфибол-асбеста и хризотил-асбеста, которые резко отличаются друг от друга по внешним признакам, химическому составу, строению кристаллической решетки, физико-химическим и технологическим свойствам, биологической активности и влиянию на организм человека.

Амфиболовые асбесты являются ленточными, а хризотилитовые – слоистыми силикатами. В таблице 1 приведены кристаллохимические формулы некоторых представителей группы амфибола.

Таблица 1

Представители амфиболовых асбестов

Название амфиболовых минералов	Кристаллохимическая формула
Амозит	$MgFe_6(OH)_2[Si_4O_{11}]$
Антофиллит	$Mg_6Fe(OH)_2[Si_4O_{11}]$
Режикит	$Na_3Mg_4Fe^{3+}(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Родусит (магнезиорибекит)	$Na_2Mg_3Fe^{3+}(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Крокидолит (рибекит)	$Na_2Mg_3^{2+}Fe^{3+}(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Рихтерит	$Na_2CaMg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Арфедсонит	$Na_3Fe_4^{2+}Fe^{3+}(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Актинолит	$Ca_2(Mg,Fe)_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Тремолит	$Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Ферроактинолит (ферротремолит)	$Ca_2Fe_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Кумминтонит	$Fe_7(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Глаукофан	$Na_2Mg_3Al_2(OH)_2[Si_8O_{22}]$
Эккерманит	$Na_3Mg_4Al(OH)_2[Si_8O_{22}]$

Эти виды асбеста, как и фактически все химически стойкие волокнистые частицы, в количестве, превышающем предельно допустимые концентрации, могут вызывать заболевания, в том числе и онкологические. Амфиболовые волокна мало изменяются в организме человека, поэтому обладают наибольшей биологической активностью, а волокна хризотил-асбеста быстро разлагаются под действием даже слабых кислот тканевых

жидкостей и тем самым быстрее выводятся из организма, в результате чего обладают умеренным фиброгенным и канцерогенным действием [1].

Хризотил-асбест является уникальным природным волокнистым жильным минералом, слоистым гидросиликатом магния группы серпентина, идеализированная кристаллохимическая формула которого – $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$. Сочетание высокого предела прочности на разрыв, значительной адсорбционной ёмкости, огне- и теплоустойчивости, тепло-, звуко- и электроизоляционных свойств, щелоче-устойчивости и способности образовывать стабильные композиции с различными неорганическими и

органическими вяжущими материалами сделали хризотил-асбест незаменимым при производстве более 3000 видов изделий [1], которые находят применение в производстве строительных материалов, энергетике, машиностроении и других отраслях современной промышленности и новейшей техники, включая авиакосмическую, что обусловило его важное народно-хозяйственное и оборонное значение.

Крупнейшими в мире производителями хризотил-асбеста являются Канада, Россия и Казахстан. В связи с онкоопасностью все виды амфибол-асбеста запрещены во всем мире, а хризотил-асбест – в странах Европейского Союза. В США, Канаде, Японии, Китае, Индии, России, Украине и в большинстве других стран допустимо использование хризотил-асбеста при строгом соблюдении правил техники безопасности.

Вследствие жестокой борьбы сторонников и противников использования асбеста в мировой науке осуществляется интенсивное изучение механизма канцерогенного действия хризотил-асбеста [2].

Согласно последним исследованиям, проведенным ведущими токсикологическими лабораториями Швейцарии, Германии и США доказано, что хризотил-асбест является менее опасным волокнистым минералом среди аналогичных минералов и искусственных заменителей, таких как целлюлоза, волокно арамида и керамическое волокно [1].

В работах [3–6] доказано, что хризотил-асбест изменяется под действием окружающей среды (погодных условий: снег, ветер, дождь) и цементной матрицы [7–9]. Зафиксировано, что в результате трехгодичного воздействия комплекса погодных факторов онкоопасность хризотил-асбеста уменьшается в 10 раз [10].

До сих пор отсутствует общепризнанная причина канцерогенной активности асбестовых минералов [11]. Реализация онкоопасности асбеста зависит от дозы, т.е. продолжительности контакта биологического объекта с асбестом и его содержанием в атмосферном воздухе, последние факторы поддаются контролю [2]. Контролируемое использование хризотил-асбеста одобрено Международной организацией труда [12].

Канада, США, Китай и ряд других стран на протяжении многих лет отстаивают позицию безопасного контролируемого использования хризотил-асбеста. Правительство Квебека (Канада) оказывает финансовую поддержку по реализации проекта восстановления шахты Джеффри – одной из шахт Канады по добычи хризотил-асбеста. Подобное решение Правительства Квебека – очередной пример взвешенного и рационального подхода в оценке рисков, связанных с использованием хризотил-асбеста [12].

Правительство России, руководствуясь данными многочисленных зарубежных и российских исследований, также выступает за контролируемое использование хризотил-асбеста. Весной 2011 года Президент РФ Д.А. Медведев подписал закон «О присоединении к Роттердамской конвенции», что позволит России, являясь её полноправным участником, противостоять предлагаемым странами Европейского Союза недостаточно обоснованным и невыгодным для России решениям о запрете использования хризотил-асбеста [12].

Известно, что человек в повседневной жизни не может избежать контакта с волокнами асбеста, так как асбестосодержащие породы широко распространены (хризотил-асбест обнаруживается почти в двух третях земной коры) [13]. Хризотил-асбест встречается и в горных породах Кавказа. Залегания асбеста неглубокие и поэтому, вследствие процессов выветривания и вымывания горных пород, он включён в круговорот веществ в биосфере, задолго до начала промышленной разработки месторождений. По данным [14, 15] асбест обнаружен во льдах Гренландии, в водах Великих американских озер (провинция Квебек, Канада).

На черноморском побережье существуют предприятия производящие асбесто-содержащую продукцию, в частности Новороссийский асбестоцементный и Николаевский шиферный заводы. Существование указанных производств, а также массовое использование населением, сельскохозяйственными и промышленными предприятиями Черноморских городов и сел кровельных асбестоцементных изделий, предопределяет вероятность попадания хризотил-асбеста в воду Черного моря, в связи с чем вопрос об изменении либо не изменении химического состава и структурно-морфологических характеристик хризотила под действием Черноморской воды становится актуальным.



Объекты и методы исследования

Целью представленной работы являлось исследование влияния минерализованных водных растворов, в виде Черноморской воды, на вещественный состав коммерческого хризотил-асбеста.

Для проведения экспериментальных исследований использован коммерческий хризотил-асбест марки А4-20, Баженовского месторождения (Средний Урал, РФ) полученный через представительство ООО «Ураласбест» в г. Одесса (Украина). По ГОСТ 12871-93, ТУ 5721-10-0284351-2000 хризотил-асбест четвертой группы марки А-4-20 имеет следующие гарантируемые остатки на ситах с размером ячейки 4,8 мм – 20 масс.%, 1,35 мм – 58 масс.%, просев через сито 0,4 мм – не более 4,5%, массовая доля гали – не более 0,4%; массовая доля фракций: более 1,18 мм – 16%, менее 0,075 мм – 56%.

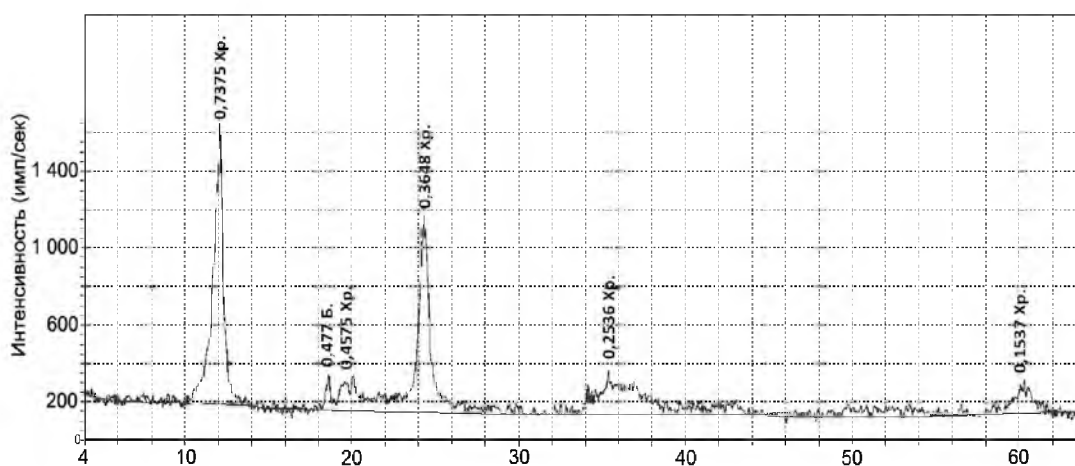


Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма хризотил-асбеста марки А4-20. Начальный угол = 4°; конечный угол = 64°; шаг = 0,05; экспозиция = 0,38; максимальное число импульсов = 620. Хр. – хризотил-асбест, Б. – брусит.

На рисунке 1 приведена рентгеновская порошковая дифрактограмма коммерческого хризотил-асбеста, полученная в Межкафедральной Лаборатории рентгенофазового анализа Института Строительного материаловедения Белгородского Технологического Государственного Университета имени В.Г. Шухова. Рентгенофазовый анализ проводили в автоматизированном режиме на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (анод – Cu) по методу порошка в диапазоне двойных углов 2θ 4÷64° с использованием программы PELdos.

Анализируя приведенную рентгеновскую порошковую дифрактограмму, установлено, что исследуемая проба представлена хризотил-асбестом с включением брусита.

Структурно-морфологические характеристики и химический состав хризотил-асбеста определяли в Центре коллективного пользования научным оборудованием НИУ «БелГУ» с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D и трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) JEM 2100 (рис. 2-6).

Определение химического состава проводили методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемого электронным пучком. Спектры (рис. 3) получили с помощью энерго-дисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, совмещенного с ионно-электронным микроскопом. Расчет содержания химических элементов в исследуемом материале проводили с помощью программы, прилагаемой к растровому ионно-электронному микроскопу.

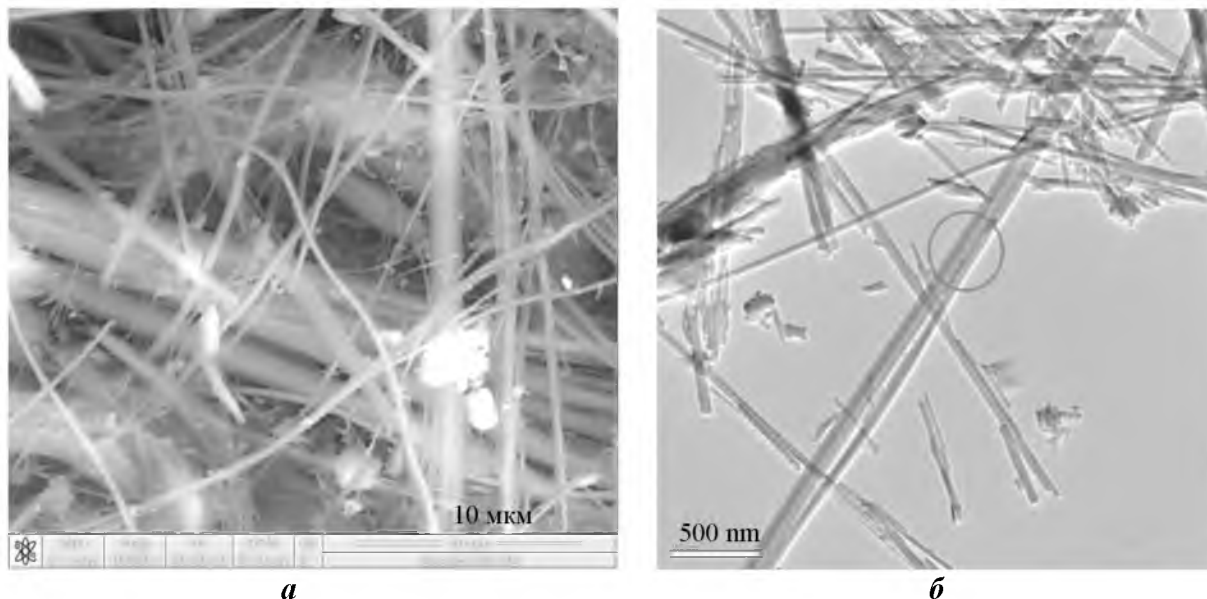


Рис. 2. Волокна коммерческого хризотил-асбеста: а – РЭМ, б – ТЭМ

Методом растровой электронной микроскопии обнаружены пучки хризотил-асбеста (рис.2) в виде параллельно-волоконистых агрегатов толщиной от 1 мкм до 100 мкм, длиной – более 350 мкм, а также изометричные частицы размером от 2.5×4 до 30×50 мкм.

На рис. 2а представлены параллельно-волоконистые агрегаты хризотил-асбеста, расщепляющиеся на более тонкие пучки волокон. Толщина указанных пучков колеблется от 1 мкм до 5–7 мкм, а длина от 8 до 40 мкм. Также присутствуют частицы изометричной формы, породообразующих серпентинитов и минералов дунит-гарцбургитового комплекса. Наиболее крупные изометричные частицы зафиксированные на приведенной электронно-микроскопической фотографии имеют размер 2.5×4 мкм.

На рис. 2б зафиксированы волоконистые агрегаты хризотил-асбеста и отдельные волокна в виде нанотубулярных монокристаллов. Толщина монокристаллов составляет 30–33 нм, а длина от 120 нм до 3 мкм.

Забор морской воды для исследования произведен 30 сентября 2009 года в районе станции «Аркадия», расположенной в устье Аркадийской балки Одесского залива Северо-Западного шельфа Черного моря (Украина) при температуре воздуха 21°C и температуре воды 18.3°C с помощью металлического литрового батометра, предоставленного Украинским научным центром экологии моря (УкрНЦЭМ), с глубины 1 метр.

Анализы химического состава морской (исходной) воды были произведены в УкрНЦЭМ и лаборатории Морской гидро-геологической экспедиции Причерноморского государственного регионального геологического предприятия (Причерномор ГРГП) города Одессы. Результаты анализа Черноморской воды приведены в таблице 2.

Методика эксперимента

Эксперимент начали сразу после отбора воды. В трехлитровую ёмкость поместили 100 г хризотил-асбеста и добавили 2.8 л Черноморской воды ($t = 21^\circ\text{C}$) при t воздуха = 22°C и закрыли крышкой. На протяжении всего эксперимента хризотил-асбест подвергался воздействию минерализованного водного раствора. В ходе эксперимента содержимое ёмкости испытывало колебания комнатной температуры от 22 до 8°C и его перемешивали с периодичностью один раз в месяц.

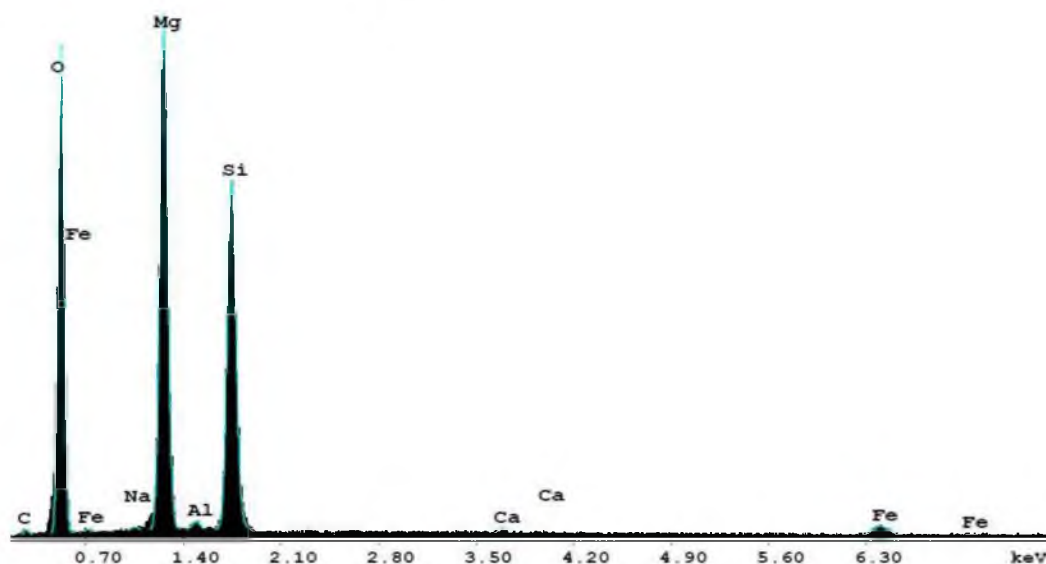


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр волокон коммерческого хризотил-асбеста

Таблица 2

Химический состав Черноморской воды

Качественные показатели	Количественный состав
<i>По данным УкрНЦЭМ</i>	
<i>P</i> , мкг/л	4.6
<i>Si</i> , мкг/л	110
<i>N</i> нитритный (N_{NO_2}), мкг/л	1.8
<i>N</i> нитратный (N_{NO_3}), мкг/л	30
<i>pH</i>	8.3
O_2 , мг/л	8.1
O_2 , %	95
БПК (биологическое потребление кислорода через 5 суток), мг/л	0.64
<i>T</i> воды, °C	18.3
<i>S</i> , (‰)	15.8
<i>По данным Причерномор ГРПП</i>	
Mg^{2+} , мг/л	717
Ca^{2+} , мг/л	184
Na^+, K^+ , мг/л	1865
SO_4^{2-} , мг/л	1229
<i>Cl</i> , мг/л	4260

Отбор первой пробы был произведен через 6 месяцев. Хризотил-асбест отбирали стеклянной палочкой в химический стакан. Перед анализом пробу промывали дистиллированной водой и отделяли от основной массы воды методом декантации. Далее исследуемая проба была изучена методами рентгенофазового анализа, аналитической сканирующей (рис. 4, а) и трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 4, б) в сочетании с энергодисперсионным определением химического состава. Методом рентгенофазового анализа не зафиксировано изменение минералогического состава исследуемых образцов.

На рис. 4а представлены параллельно-волокнистые агрегаты хризотил-асбеста, расщепляющиеся на более тонкие пучки волокон. Толщина пучков колеблется от менее 1 мкм до 90-100 мкм, а длина от 10 до 400 и более мкм. Также присутствуют частички различных размеров и форм, наиболее крупные представители имеют размер 30x50 мкм.

На рис. 4б зафиксированы очертания нанотубулярных монокристаллов хризотил-асбеста и сгустки нанодисперсных изометричных частиц гипербазитовых пород. Толщина волокнистых монокристаллов находится в пределах от 35 до 50 нм, а длина видимой на снимке части волокон достигает 350 нм.

Отбор второй пробы произвели через 12 месяцев, методом описанным выше. На рис. 5 приведена электронно-микроскопическая фотография волокон хризотил-асбеста второй пробы, а на рис. 6 показан энергодисперсионный спектр, по которому определили химический состав волокон данного образца.

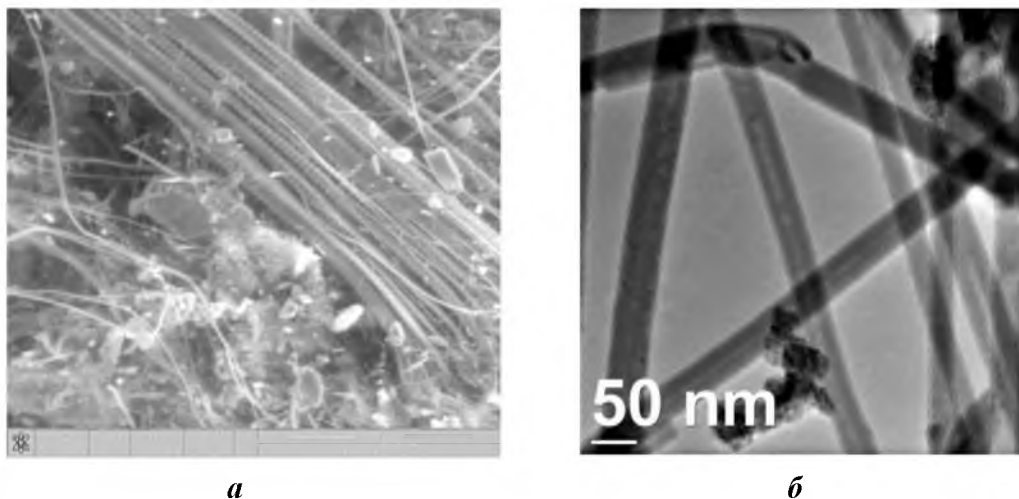


Рис. 4. Волокна хризотил-асбеста после шестимесячного воздействия Черноморской воды: *а* – РЭМ, *б* – ТЭМ

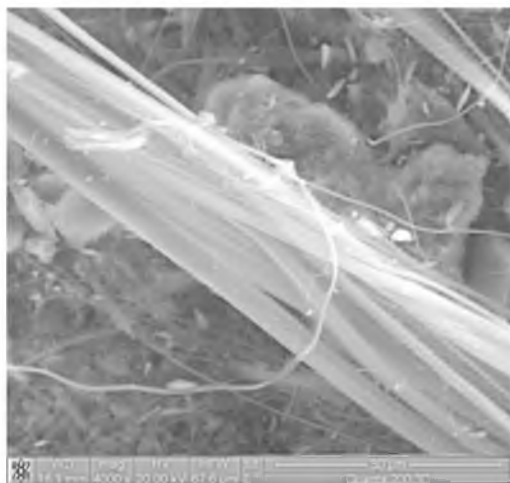


Рис. 5. Волокна хризотил-асбеста после двенадцатимесячного воздействия Черноморской воды

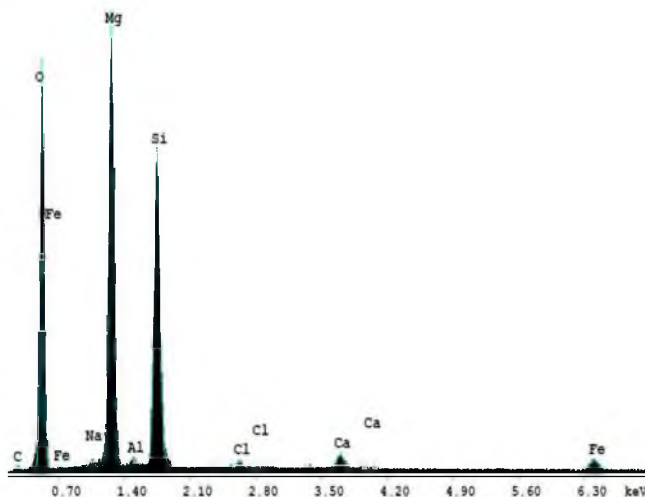


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр волокон хризотил-асбеста после двенадцатимесячного воздействия Черноморской воды

На рисунке 5, на переднем плане присутствует параллельно-волоконистый агрегат хризотил-асбеста (толщина – до 20 мкм, длина зафиксированной части волокна – более 80 мкм), расщепляющийся на более тонкие пучки (толщина – до 10 мкм) и отдельные волокна. Также присутствуют частички различных размеров и форм, наиболее крупные представители имеют размер от нескольких мкм до 30×50 мкм.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных в таблице 3 приведена сравнительная характеристика химического состава волокон, выделенных из исходного коммерческого хризотила и отобранных проб хризотил-асбеста, подверженного воздействию Черноморской воды.

Исходя из данных таблицы 3, прослежено уменьшение содержания в нелетучей части волокон хризотил-асбеста оксида магния от 44.43 до 43.37 масс.%, оксида алюминия от 1.34 до 1.13 масс.%, диоксида кремния от 48.93 до 48.25 масс.%, а также увеличение содержания оксида кальция от 0.73 до 2.21, оксида железа от 3.80 до 4.41 масс.% и оксида натрия от 0.42 до 0.63 масс.%.



Таблица 3

Химический состав нелетучей части волокон хризотил-асбеста

Волокна хризотила	Оксидный состав исследуемых волокон, в масс.%							Сумма
	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	
A4-20	44.43	48.93	1.34	0.73	3.80	0.25	0.42	100.00
Первая проба (6 мес.)	44.13	48.52	1.23	1.61	3.90	0	0.61	100.00
Вторая проба (12 мес.)	43.37	48.25	1.13	2.21	4.41	0	0.63	100.00

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что морфологические характеристики волокон природного хризотил-асбеста, подвергшихся воздействию минерализованного водного раствора, в виде Черноморской воды, как на уровне визуального контроля, так и при электронно-микроскопических исследованиях остались прежними, а химический состав – изменился, что позволяет предположить и изменение свойств хризотил-асбеста, в том числе и биологической активности. С учетом того, что канцерогенная активность хризотил-асбеста связана с содержанием хрома и никеля, а также магния [16, 17] в волокнах, можно прогнозировать уменьшение онкоопасности волокон хризотил-асбеста под действием Черноморской воды.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при шести и двенадцатимесячном воздействии Черноморской воды на хризотил-асбест его минералогический и гранулометрический состав остается прежним, но происходит неглубокое изменение химического состава волокон хризотила, что предполагает снижение его биологической активности, без изменения эксплуатационных характеристик.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу Украинского научно-центра экологии моря в лице Золотарёва Г.Г., коллективу лаборатории Морской гидро-геологической экспедиции Причерноморского государственного регионального геологического предприятия в г. Одесса (Украина) за помощь в проведении химических анализов проб черноморской воды, доценту кафедры общей и морской геологии Одесского Национального Университета имени И.И. Мечникова – к.г.-м.н. Кадурину В.Н., заведующему лабораторией электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа Центра коллективного пользования научным оборудованием НИУ «БелГУ» – к.т.н. Колесникову Д.А.

Список литературы

1. http://www.chrysotil.ru/node_2781 Сайт Международной Асбестовой (Хризотиловой) Ассоциации (МАА)
2. Пылёв Л.Н. Волокнистый (асбестовый) канцерогенез. Факты и гипотезы // Уральский медицинский журнал. Профессиональные канцерогены и рак. – 2008. – № 11. – С. 11-13.
3. Везенцев А.И., Наумова Л.Н. Влияние погодных факторов на эмиссию хризотил-асбеста с поверхности асбестоцементных изделий и его свойства. // Известия вузов. Строительство. – 1997. – № 6 (462). – С. 54-59.
4. Везенцев А.И., Нейман С.М., Гудкова Е.А. Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов. // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 104-105.
5. Везенцев А.И., Нейман С.М., Лугинина И.Г., Турский В.В., Наумова Л.Н., Нестерова Л.Л., Горшков А.И., Сивцов А.В. Видоизменение хризотил-асбеста под влиянием окружающей среды и продуктов гидратации цемента в асбестоцементе. // Безопасность и здоровье при производстве и использовании асбеста и других волокнистых материалов: Сб. докладов и выступлений/ Международная конференция. 3-7 июня 2002г., Екатеринбург. – Асбест: НО «Асбестовая ассоциация», 2003. – С. 97-103.
6. Пылёв Л.Н., Васильева Л.А., Стадникова Н.М., Зубакова Л.Е., Везенцев А.И., Кринари Г.А., Бахтин А.И., Нуриева Е.М., Сергеенко С.А. Влияние поверхности волокон асбеста на его биологическую агрессивность // Гигиена и санитария. – 1998. – № 3. – С. 28-31.
7. Везенцев А.И., Гудкова Е.А., Пылёв Л.Н., Смирнова О.В. Модифицирование поверхности волокон хризотил-асбеста под действием продуктов гидратации портландцемента. // Уральский медицинский журнал. – 2008. – № 11(51). – С. 42-45.

8. Горшков А.И., Везенцев А.И., Сивцов С.М., Нейман С.М., Турский В.В. Исследования хризотил-асбеста, эмитированного с поверхности асбестоцемента, методами аналитической электронной микроскопии // Доклады академии наук, 2002. – Т. 384, № 1. – С. 89-91.
9. Нейман С.М., Лугинина И.Г., Везенцев А.И., Турский В.В., Наумова Л.Н., Нестерова Л.Л., Горшков А.И., Сивцов А.В. Видоизменение поверхности асбестовых волокон в асбестоцементе под действием продуктов твердения цемента // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 22-23.
10. Пылёв Л.Н., Смирнова О.В., Васильева Л.А., Везенцев А.И., Гудкова Е.А., Наумова Л.Н., Нейман С.М.. Влияние модификации поверхности волокон хризотила на его биологическую активность // Гигиена и санитария. – 2007. – № 2. – С. 77-80.
11. Везенцев А.И. Адсорбционные процессы в механизме зарождения нанотубулярных монокристаллов хризотила // Учеб.-метод. Материалы Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи (Белгород, 14-17.09.2010 г.) / под ред. д-ра техн. наук, профессора А.И. Везенцева. – Белгород: 2010. – С. 23-31.
12. <http://ru-chrysotile.livejournal.com/26300.html>
13. Петров В.П. Асбест – горный лён / Рассказы о трёх необычных минералах. – М.: Недра, 1978. – С. 63-117.
14. Myers J.L. Handling Asbestos. Chrysotile asbestos in plastics. – Journal of Paint Technology, 1975. – V. 47, No. 611. – P. 63-67.
15. Langer A.M. The Subject of Continuous vigilance. Environ pathh Perspectives. – 1974. – No.9, pс., p. 53-56.
16. Васильева Л.А., Пылев Л.Н., Везенцев А.И., Смоликов А.А. Канцерогенная активность синтетических хризотил-асбестов с различными размерами волокон и химическим составом // Экспериментальная онкология. – 1989. – Т. 11, № 4. – С. 26-29.
17. Везенцев А.И., Смоликов А.А., Пылев Л.Н., Васильева Л.А. Получение хризотил-асбеста и его изоморфных аналогов и оценка их канцерогенной активности // Журнал экологической химии. – 1993. – № 2. – С. 127-131.

INFLUENCE OF THE BLACK SEA WATER ON MATERIAL STRUCTURE OF COMMERCIAL CHRIZOTIL-ASBESTOS

A.I. Vezentsev
A.N. Tishchenko

*Belgorod State National Research
University Pobedy St., 85, Belgorod,
308015, Russia*

*E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru;
nyuta.t.87@mail.ru*

It is established that after twelve and even six-months of chrysotile-asbestos exposure to the Black Sea water, its mineralogical structure remains invariable, but there is some change in the chemical composition of the fibres of chrysotile-asbestos, which implies a decrease in its biological activity, while its operational characteristics are preserved.

Key words: chrysotile-asbestos, amfibole-asbestos, mineralized water solution, asbestine carcinogenesis, biological activity.