

Наумова Л. Н., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ КИСЛОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА ХРИЗОТИЛЦЕМЕНТНОЙ ПЫЛИ

naymova_ln@mail.ru

Установлено, что пребывание хризотилцементной пыли в кислой среде приводит к структурным изменениям в кристаллической решетке волокнистой составляющей.

Происходит постепенное разрушение цементной матрицы и высвобождение хризотилеволокон, вероятно, с неизменными (канцерогенными) свойствами, что будет представлять опасность для организма человека.

Ключевые слова: хризотилцементная пыль, биологическая агрессивность, кислая среда, структурные изменения, пучки волокон, химический состав.

Большое внимание во всем мире уделяется профилактике хризотилеобусловленных заболеваний. В России 80 % хризотила используется для производства хризотилцементных изделий и вопрос биологической агрессивности хризотилцементной пыли [1, 2, 3] продолжает оставаться открытым. Поэтому представляет интерес изучение пути расщепления пучков хризотила на единичные волокна как в модельных экспериментах, так в живом организме.

С целью физико-химического моделирования процессов, происходящих в организме человека при вдыхании хризотилцементной пыли, была проведена кислотная обработка в течение различного периода времени.

Изучение вещественного, в том числе и химического состава, структурных изменений в кристаллической решетке волокнистых частиц хризотилцементной пыли в кислой среде проведено с использованием комплекса методов анализа.

Используемая для эксперимента хризотилцементная пыль была отобрана в месте распиловки хризотилцементных изделий на шиферном производстве №1 ОАО «БелАЦИ» и прошла стадию диспергации с использованием центробежного сепаратора с тангенциальным поддувом воздуха.

Рентгенофазовый анализ пробы хризотилцементной пыли показал, что исследованная проба представлена хризотилом, клинкерными минералами, кальцитом. При петрографических исследованиях пыли установлено, что она содержит, в основном, неволокнистые дисперсные частицы размером от 1 до 15 мкм, реже до 150 мкм, с преобладанием частиц 1–4 мкм. По минералогическому составу частицы пыли представлены мелко мозаичным кальцитом - $CaCO_3$ ($N_g = 1,658$, $N_p = 1,460$), очень небольшим количеством - до 5 % - арагонита ($N_g = 1,681$, $N_p = 1,528$) и кварцем - SiO_2 ($N_e = 1,553$, $N_o = 1,544$).

Количество хризотила по данным петрографического анализа ($N_g = 1,546$, $N_p = 1,536$) в

пыли невелико - 1–2 % от общего состава пыли. Отдельные волокна в основном имеют диаметр 1–2 мкм, длину 15 мкм, редко - до 20–60 мкм. Среди них встречаются нераспушенные агрегаты толщиной до 30–40 мкм и длиной до 160–400 мкм, что соизмеримо с размерами волокон товарного хризотила и свидетельствует о плохой распушке хризотила.

Для исследования влияния кислотности среды на химический состав волокнистых частиц хризотилцементной пыли были приготовлены растворы соляной кислоты с $pH=3$; $pH=4$; $pH=6$. Методика заключалась в следующем: хризотилцементную пыль в количестве 1 г помещали в пробирку и приливали 20 мл раствора соляной кислоты. Растворы готовили следующим образом: к 60 мл дистиллированной воды приливали 10 мл 0,1М раствора соляной кислоты получали кислый раствор $pH=3$; к 60 мл дистиллированной воды приливали 5 мл 0,1М раствора соляной кислоты получали кислый раствор $pH=4$; к 60 мл дистиллированной воды приливали 2,5 мл 0,1М раствора соляной кислоты получали кислый раствор $pH=6$. Пробы хризотилцементной пыли выдерживали в каждом растворе в течение 2ч, 1 сут., 3 сут., 1 нед при температуре 30°C. По истечении вышеуказанного срока пробы промывали дистиллированной водой. Далее исследуемые пробы изучали в растровом ионно-электронном микроскопе при увеличении $200\times$, $500\times$, $5000\times$, $10000\times$ и анализировали их химический состав. По полученным электронномикроскопическим снимкам проводили визуальный подсчет количества волокон и пучков.

Результаты подсчета числа волокон и пучков хризотила обработанных HCl образцов хризотилцементной пыли при одном из выбранных увеличений электронного микроскопа ($\times 5000$), суммарно в 300 полях зрения приведены в табл. 1. Полученные данные показывают, что после кислотной обработки произошло увеличение числа волокон в образце и уменьшение количе-

ства пучков (параллельно- волокнистых агрегатов) хризотила. На основании вышесказанного можно сказать, что происходит разрушение цементной оболочки вокруг агрегатов волокон, а также аморфного межфибриллярного вещества серпентинитового состава и, следовательно, высвобождение более тонких пучков хризотила из их толщи.

При электронномикроскопическом исследовании свободных от цементной матрицы волокон не обнаружено (рис. 1, 2). Изображения микродифракции (рис. 4, 5) электронов показали, что с течением времени кристаллическая решетка волокон и фибрилл хризотила, пребывающих в кислой среде аморфизуется, что позволяет предположить о снижении канцерогенных свойств.

Таблица 1

Количество волокон и пучков хризотила в хризотилцементной пыли после обработки HCl (300 полей зрения сканирующего электронного микроскопа $\times 5000$)

Время инкубации	Волокна			Пучки		
	pH раствора			pH раствора		
	3	4	6	3	4	6
Исходное количество	1800	1800	1800	1200	1200	1200
2 часа	1503	12002	9005	601	603	302
24 часа	2407	24004	15003	305	304	304
72 часа	18005	15007	15004	303	602	0
7 суток	27010	27009	45002	0	301	0

На рисунке 1 и 2 представлены электронномикроскопический снимок и микродифракционная картина товарного хризотила марки А-5-65

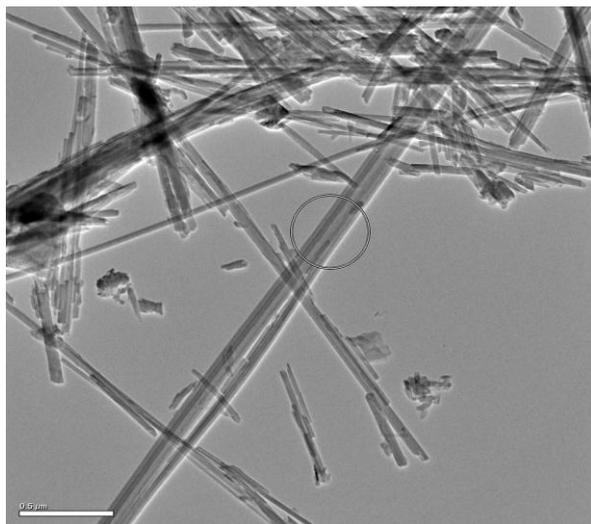


Рисунок 1. Товарный хризотил марки А-5-65 Баженовского месторождения

онная картина товарного хризотила марки А-5-65 Баженовского месторождения.

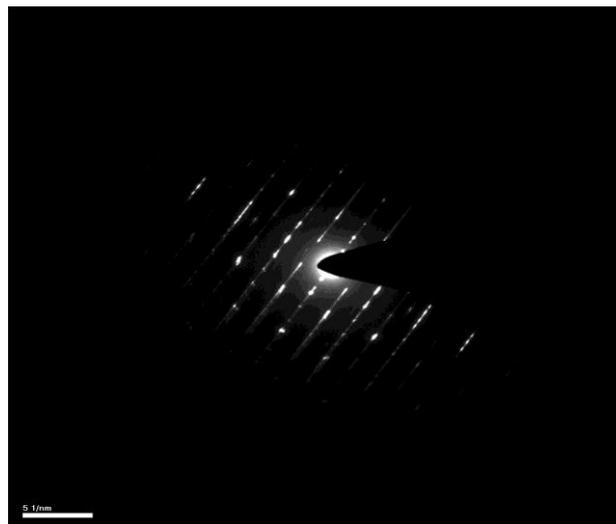


Рисунок 2. Микродифракционная картина товарного хризотила марки А-5-65 Баженовского месторождения

На рисунке 3 и 4 представлены электронномикроскопический снимок и микродифракционная картина продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 2 час.

Анализ энергодисперсионных спектров показал уменьшение количества структурообразующих волокон хризотила элементов *Mg* и *Si*, а также железа и значительное увеличение содержания кальция. При этом, очевидно, имеет место как хемосорбция *Ca* в вакантных по *Mg* позициях поверхности монокристаллов хризотила, так и диффузия *Ca* в более глубокие его слои.

На рисунке 5 и 6 представлены электронномикроскопические снимки и микродифракционная картина продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 1 нед.

Химический состав продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 по данным энергодисперсионного микроанализа представлен в таблице 2.

Таким образом, можно сказать, что после обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты на волокнах зафиксированы следы коррозионного процесса, контур волокна и

самой поверхности размыт. Микродифракционные картины продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты сви-

детельствуют о структурных изменениях в кристаллической решетке, особенно после выдержки ее в течение недели.

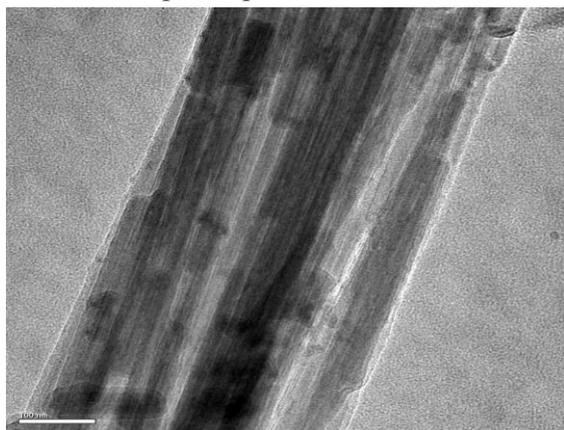


Рисунок 3. Продукты обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 2 час

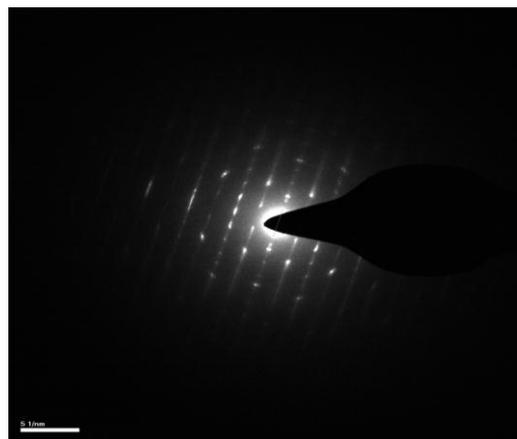


Рисунок 4. Микродифракционная картина продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 2 час

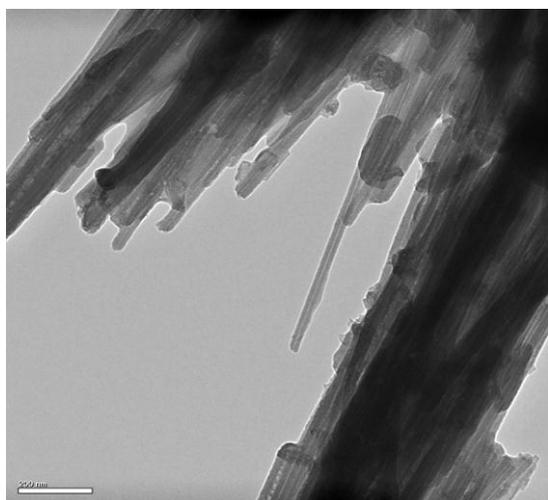


Рисунок 5. Продукты обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 1 нед.

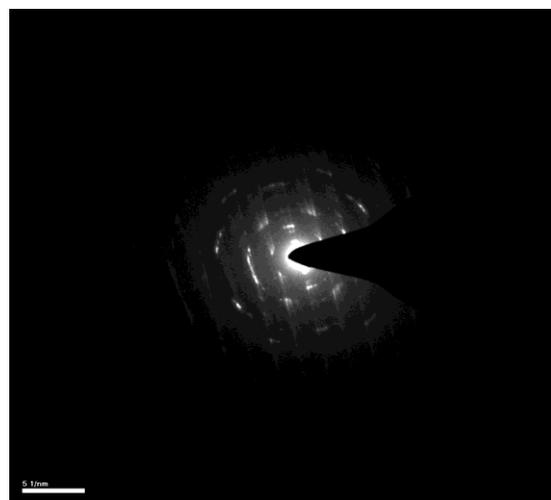


Рисунок 6. Микродифракционная картина продуктов обработки хризотилцементной пыли раствором соляной кислоты с pH=4 в течение 1 нед.

Таблица 2

Химический состав продуктов обработки хризотилцементной пыли

№	Кислотность среды	Время экспозиции	Содержание оксидов, масс. %			
			MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
1	pH=4	2 часа	19,82	33,75	3,18	0,39
2		1 неделя	5,67	46,06	4,79	0,21

Пребывание хризотилцементной пыли в кислой среде ведет к постепенному разрушению цементной матрицы и высвобождению из пучков хризотиловых волокон. Поэтому, наибольшую опасность для человека будут представлять высвободившиеся из пучков хризотиловые волокна, которые, вероятнее всего, будут иметь неизменные (канцерогенные) свойства. Но данный факт необходимо всесторонне изучать.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pott F., Huth F., Spurny K. Tumour induction after intraperitoneal injection of fibrous

dusts. // Biol. Eff. miner. Fibres. Vol1. – Lyon, 1980. – p.337–342.

2. Пылев, Л.Н. Роль модифицирующих факторов в канцерогенном действии асбеста и асбестосодержащих пылей [Текст] // Л. Н. Пылев // Экспериментальная онкология. 9. – 1987. – № 5. – С. 14–17.

3. Экспериментальная оценка фиброгенного действия асбестосодержащих пылей [Текст] / А.С. Яценко [и др.] // Гигиена и санитария. М. – 1993. – N8. – С.35–38.

