



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%.

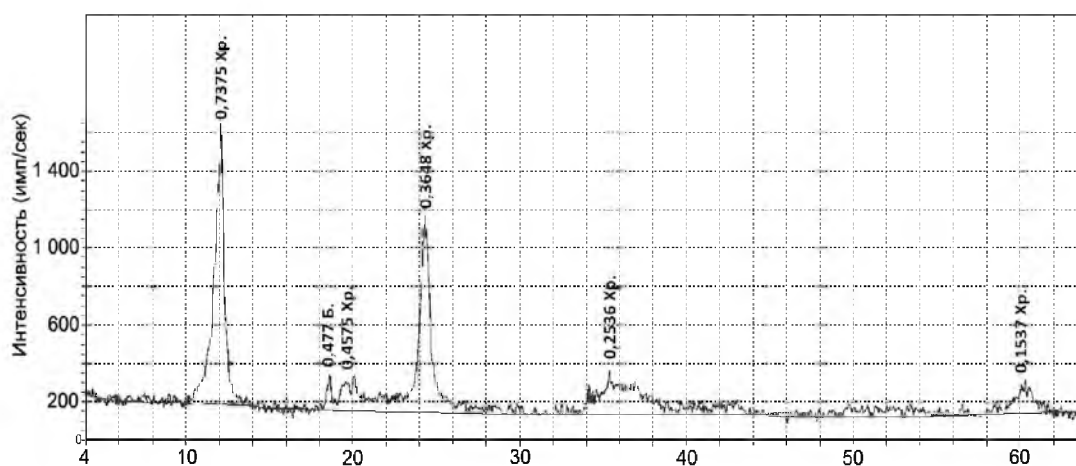


Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма хризотил-асбеста марки А4-20. Начальный угол = 4°; конечный угол = 64°; шаг = 0,05; экспозиция = 0,38; максимальное число импульсов = 620. Хр. – хризотил-асбест, Б. – брусит.

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  $2\theta$  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.

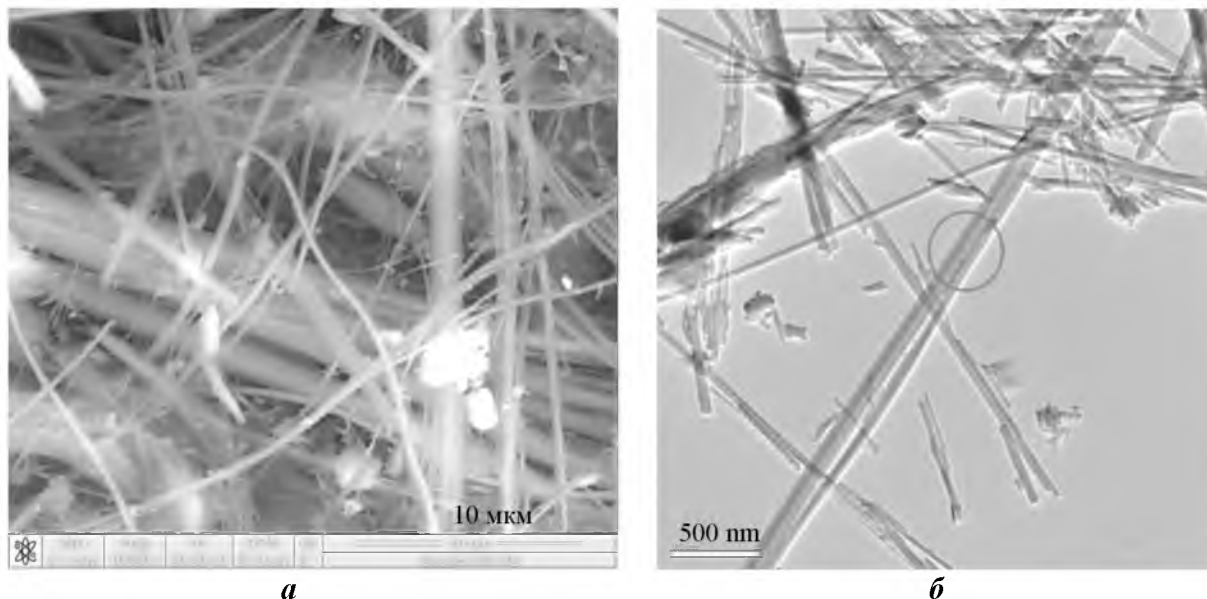


Рис. 2. Волокна коммерческого хризотил-асбеста: а – РЭМ, б – ТЭМ

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  $2.5 \times 4$  до  $30 \times 50$  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, порообразующих серпентинитов и минералов дунит-гарцбургитового комплекса. Наиболее крупные изометричные частицы зафиксированные на приведенной электронно-микроскопической фотографии имеют размер  $2.5 \times 4$  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  $21^\circ\text{C}$  и температуре воды  $18.3^\circ\text{C}$  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 =  $22^\circ\text{C}$  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  $8^\circ\text{C}$  и его перемешивали с периодичностью один раз в месяц.

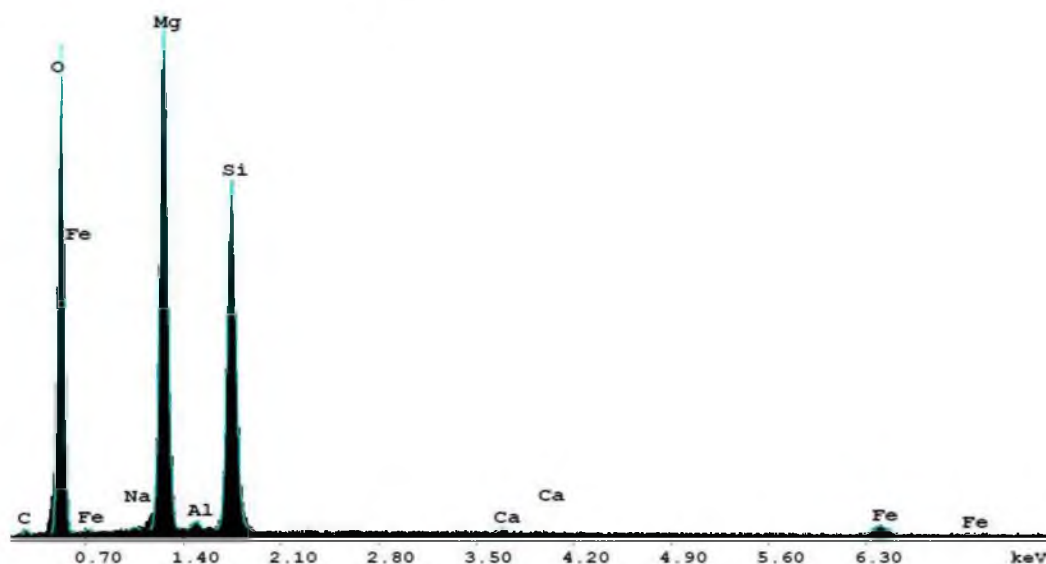


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр волокон коммерческого хризотил-асбеста

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.

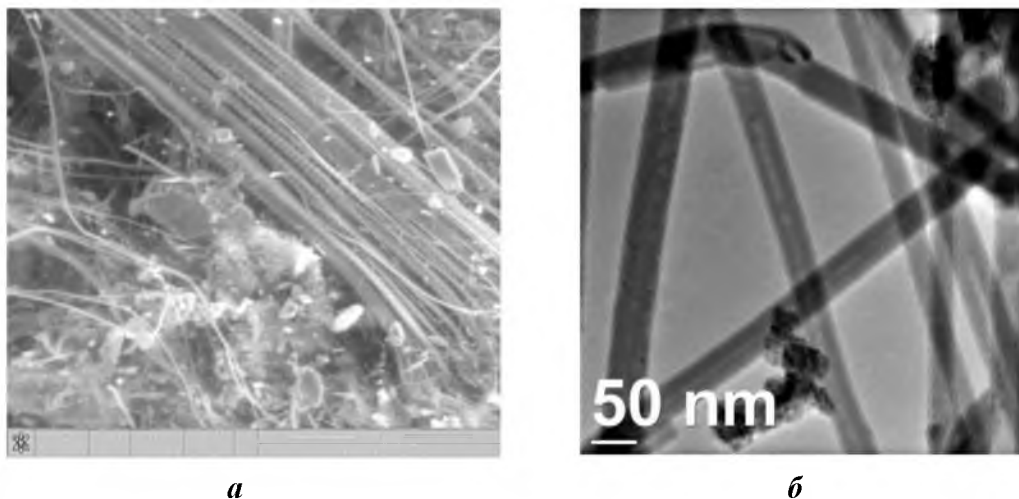


Рис. 4. Волокна хризотил-асбеста после шестимесячного воздействия Черноморской воды: *а* – РЭМ, *б* – ТЭМ

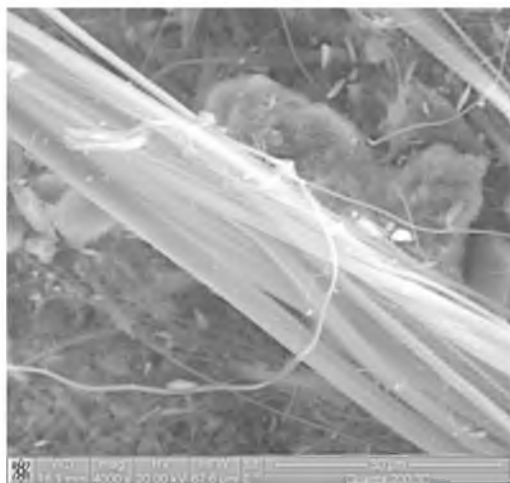


Рис. 5. Волокна хризотил-асбеста после двенадцатимесячного воздействия Черноморской воды

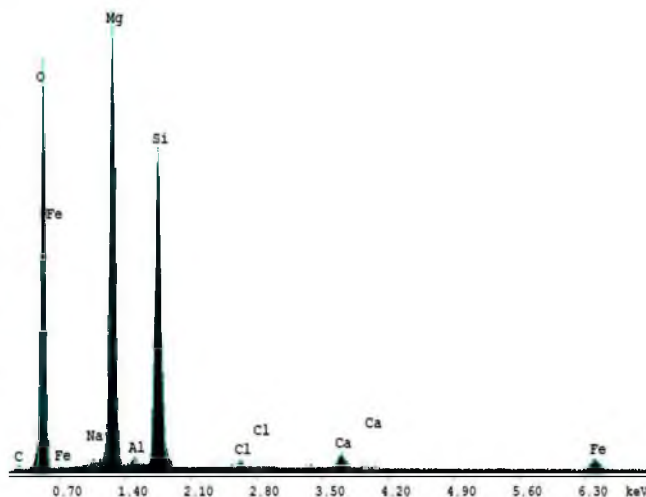


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр волокон хризотил-асбеста после двенадцатимесячного воздействия Черноморской воды

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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> 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](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.