
УДК 666.9-1; 666.9-128; 631-453

ТОКСИЧНОСТЬ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ

© 2024 г. Цыганова Т. А.¹, Соколов А.², Лушанкин Я. П.¹, Старицын М. В.³,
Куриленко Л. Н.¹, Анфимова И. Н.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова,

³НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49

e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.24

После доработки 10.05.24

Принята к публикации 9.07.24

В статье представлены результаты исследования токсичности высококремнеземных кварцоидных стекол (КС), содержащих цезий, полученных на основе двухфазного щелочноборосиликатного стекла. Установлено, что токсичность исследуемых КС по отношению к *Paramecium caudatum* не превышает допустимого уровня и изменяется в зависимости от содержания щелочных ионов в КС и времени контакта мелкодисперсного порошка КС с водой. Предположено, что выявленная токсичность связана, прежде всего, с извлечением в водный раствор ионов натрия и цезия.

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, кварцоидные стекла, токсичность, биотестирование, цезий

DOI: 10.31857/S0132665124040058, **EDN:** QBTMRS

ВВЕДЕНИЕ

Исследование токсичности (биоактивности) КС, содержащих цезий, связано с актуальностью изучения современных материалов с точки зрения экологической безопасности. Высококремнеземные КС, содержащие цезий, могут быть применены в установках медицинского назначения [1–2]. Кроме того, известно, что боросиликатные стекла используются для остекловывания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [3–4]. Исследуемые цезийсодержащие высококремнеземные КС, которые синтезируют на базе двухфазных щелочноборосиликатных стекол [5], представляют собой интерес как модельные стекла в качестве контейнеров для захоронения ЖРО [6–8]. С другой стороны, моделирование ситуации попадания во внешнюю среду токсичных веществ в результате аварий или природных катастроф, позволяет получить информацию для предварительной оценки последствий для живых организмов. Очевидно, что наличие в составе стекла щелочных металлов, в данном случае цезия и натрия, при попадании во внешнюю среду представляют собой потенциальную опасность для живых организмов из-за создания щелочной среды, приводящей к денатурации белка, и соответственно, к их гибели [9–10]. Предыдущие исследования токсичности пористых

стекло (ПС), являющихся перспективным материалом для применения в качестве водных фильтров, показали приемлемые значения уровня токсичности [11]. В продолжении работ, связанных с синтезом цезийсодержащих КС–Cs методом импрегнирования ПС растворами солей цезия и его последующим спеканием [8], было логичным получить новую информацию о характере воздействия КС на живые организмы в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы высококремнеземные кварцоидные стекла (КС), содержащие цезий. В результате проработки двухфазного стекла НФФ состава $6.8\text{Na}_2\text{O}\cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70.4\text{SiO}_2\cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.52\text{F}$ (мол. %) [5] с заводской т.о. $550^\circ\text{C} - 40\text{ ч.}$ в 3 моль/л HNO_3 в виде пластин (исходный размер $15\times 15\times 2$ мм), были синтезированы пористые стекла ПС НФФ состава $0.17\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3\cdot 93.75\text{SiO}_2\cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.05\text{F}$ (мас.%) [5], которые затем были последовательно пропитаны водными растворами CsNO_3 и термически обработаны до получения КС–Cs [8]. Содержание щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии (спектрометр «iCE 3000 Series» производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия и натрия в КС составляла ± 3 отн. %. Исследование линейного профиля концентрации цезия в КС по толщине образца проведено с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на поверхности перпендикулярного скола с шагом 25 мкм. Измерения проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega II, оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром, в режиме низкого вакуума. Давление в камере при включенном режиме низкого вакуума принимает значение около 15 Па. Ускоряющее напряжение электронной пушки при анализе элементного состава – 20кВ. Спектрометр, на котором проводились исследования X-Max (Oxford Instruments), детектор с площадью кристалла 50 мм^2 . Спектральное разрешение приставки 129 эВ (для Mn–K α). Результаты измерения элементного состава приведены в весовых процентах с ошибкой измерения 0.1%. Измерения pH водных вытяжек проводили с помощью pH-метра Hanna HI 2211.

Биотестирование для определения токсичности КС проводилось по отношению к *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька) с помощью прибора «Биотестер 2М» (погрешность измерений 5%), согласно аккредитованной методике [12]. Приготавливались водные суспензии мелкодисперсных порошков (размер зерен ≤ 0.063 мм), полученных при измельчении пластин КС, с концентрацией КС в маточном растворе 1.0 г/л. Порошки выдерживались различное время (1–10 суток), затем их отфильтровывали для отделения водной вытяжки от сухого остатка. Суть методики состоит в определении способности живых организмов реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций (в направлении изменения концентраций) этих веществ (хемотаксическая реакция), избегая их вредного воздействия [12]. Согласно методике, для каждого образца было подготовлено по 3 кюветы.

Количественной оценкой параметра тест-реакции является индекс токсичности Т, характеризующего токсическое действие путем расчета соотношения числа клеток инфузورий, наблюдаемых в контрольной и анализируемой пробах. Индекс токсичности Т может принимать значения от 0 до 1 и рассчитывается по формуле [12]:

$$T = \frac{\bar{I}_K - \bar{I}_{\text{ан.пробы}}}{\bar{I}_K}$$

где T – индекс токсичности (безразмерная величина); \bar{I}_K и $\bar{I}_{\text{ан.пробы}}$ – средние значения интегральных сумм пересечения инфузориями линии раздела сред в пробе, для контрольных и анализируемых соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты эксперимента. В ходе исследований было оценено изменение рН водных растворов по сравнению с исходным ($\text{pH}_{\text{исх}} = 6.20$), которое показало небольшой сдвиг этого показателя в щелочную область на 0.08–0.80. Учитывая, что эксперимент проводился на порошках КС с большим значением поверхности (435 см²/г), происходит частичное «выщелачивание» КС, при котором во внешний раствор выходят щелочные ионы натрия и цезия (содержание в исходных КС в табл. 1). Это подтверждается исследованием содержания щелочных ионов в конечных растворах (табл. 2 и рис. 2).

Сопоставление результатов исследования токсичности КС показало, что для вымачивания в течение 5 суток наблюдается максимальная токсичность для КС без цезия, которая связана выделением ионов натрия в раствор, что согласуется с данными анализа растворов (рис. 2, табл. 2). При этом, для КС с цезием наблюдается увеличение токсичности с увеличением содержания цезия в КС (рис. 2).

При дальнейшем увеличении времени вымачивания КС в воде до 10 суток происходит уменьшение токсичности КС без цезия, хотя выделение этого иона

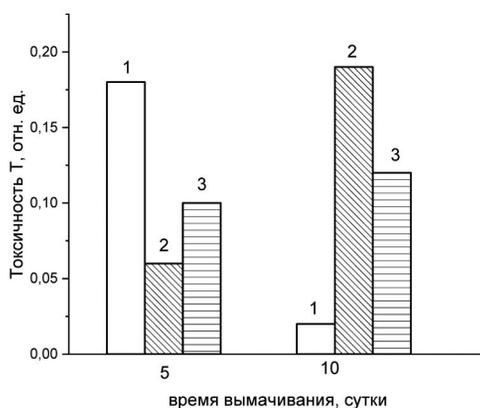


Рис. 1. Токсичность водной вытяжки порошка КС в зависимости от времени выдержки в воде по отношению к *Paramecium caudatum*. 1 – КС без цезия (ПС без пропитки), 2 – КС-Cs-0.3 (пропитка ПС в 0,3 М CsNO₃ – 1 сутки), 3 – КС-Cs-0.6 (пропитка ПС в 0,6 М CsNO₃ – 1 сутки).

Таблица 1. Содержание щелочных металлов в КС

Обозначение стекла	Условия пропитки ПС	Na ₂ O, масс. %	Cs ₂ O, масс. %
КС-Cs-0.3	0,3 М CsNO ₃ – 1 сутки	0,46	0,76
КС-Cs-0.6	0,6 М CsNO ₃ – 1 сутки	0,50	1,14

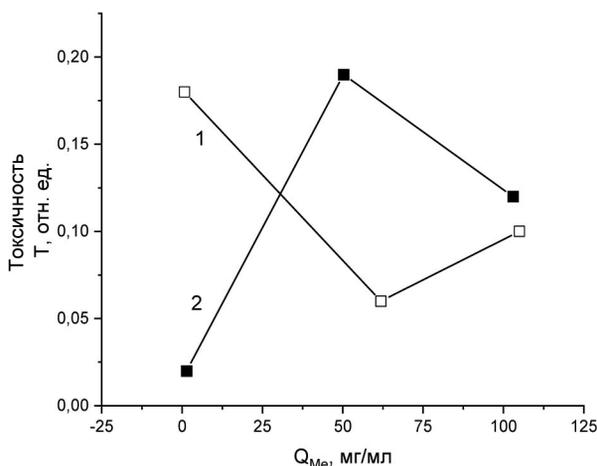


Рис. 2. Зависимость уровня токсичности Т от суммарного содержания щелочных ионов Q_{Me} (натрия и цезия в пересчете на оксиды) в воде от времени вымачивания КС в воде. 1 – 5 суток вымачивания КС, 2 – 10 суток вымачивания КС.

Таблица 2. Содержание щелочных металлов в конечных растворах (в пересчете на оксиды)

Стекло	Q_{Na_2O} , мг/мл		Q_{Cs_2O} , мг/мл	
	5 суток	10 суток	5 суток	10 суток
без Cs	0,74	1,37	–	–
КС-Cs-0.3	0,57	0,61	61,32	49,66
КС-Cs-0.6	0,49	1,13	104,5	101,8

в раствор продолжается. Можно предположить, как это было в работе [11], что такое уменьшение токсичности с увеличением концентрации ионов натрия в растворе связано с его частичной адсорбцией на частицах коллоидного кремнезема. Для КС-Cs-0.3 и КС-Cs-0.6 сохраняется тенденция увеличения уровня токсичности для каждого стекла в зависимости от содержания цезия в КС. Однако, в этих условиях вымачивания наибольшая токсичность достигается для КС-Cs-0.3. Отсутствие прямой зависимости уровня токсичности исследуемых КС от содержания натрия и цезия приводит к предположению о некоторой концентрационной зоне эссенциальных (жизненно необходимых) элементов, благоприятных для исследуемого организма. Это подтверждается результатами предыдущего эксперимента [11], которые продемонстрировали для стекла ПС НФФ даже инверсию уровня токсичности в сторону отрицательных значений.

Измерения линейных профилей концентрации цезия в КС (рис. 3) демонстрируют для исследуемых образцов сходную между собой картину распределения цезия по толщине, кроме краевых значений.

При сопоставлении этих данных с результатами анализа на общее содержание цезия в КС (табл. 1) можно предположить, что именно за счет большего содержания цезия на краях образцов для КС-Cs-0.3 происходит увеличение токсичности порошков, полученных из этого стекла (рис. 1, 10 сут).

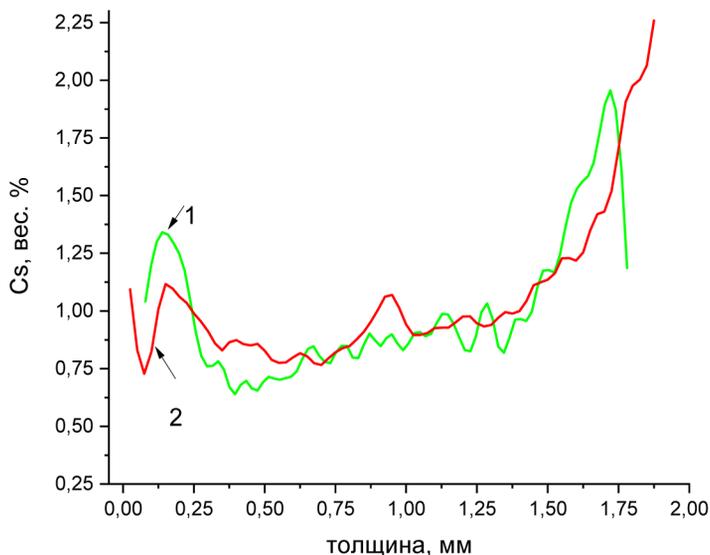


Рис. 3. Распределение Cs по толщине образцов КС по данным ЭДС в зависимости от условий пропитки в водном растворе нитрата цезия: 1 – КС-Cs-0.3 – 1 сутки; 2 – КС-Cs-0.6.

В целом, полученные результаты показали, что после контакта КС и КС-Cs с подвижными микроорганизмами для всего исследуемого диапазона содержания цезия в КС (во всем интервале исследованных концентраций пропитывающих растворов) все растворы имеют допустимый уровень токсичности ($T \leq 0,40$), что свидетельствует об их безопасности и безопасности самих образцов КС-Cs для окружающей среды [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты тестирования показали, что для исследуемых высококремнеземных КС, содержащих цезий, токсичность по отношению к *Paramecium caudatum* не превышает допустимый уровень ($T \leq 0,40$) и обусловлена прежде всего, присутствием в воде щелочных ионов натрия и цезия, вышедших из КС. Допустимый уровень токсичности водных вытяжек порошков КС демонстрирует безопасность растворов и безопасность самих образцов КС для окружающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (Тематика 3) и 1023032900385-8-1.4.3) (проект FFEM-2022-0004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rump A., Ostheim P., Eder S., Hermann C., Abend M., Port M. Preparing for a “dirty bomb” attack: the optimum mix of medical countermeasure resources // Military Medical Research. 2021. Vol. 8. Article 3.

2. *Hu P.-S., Chou H.-J., Chen C.-A., Wu P.-Y., Hsiao K.-H., Kuo Y.-M.* Devising Hyperthermia Dose of NIR-Irradiated Cs_{0.33}WO₃ Nanoparticles for HepG2 Hepatic Cancer Cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. Vol. 16. Article 108. P. 1–10.
3. *Abbasi A., Davarkhah R., Avanes A., Yadollahi A., Ghannadi-Maragheh M., Sepehrian H.* Development of Nanoporous Alumino-borosilicate as a Novel Matrix for the Sorption and Stable Immobilization of Cesium Ions // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2019. V. 30. P. 369–378.
4. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // *Radiochimica Acta.* 2017. V. 105. № 11. P. 927–959.
5. *Т.В. Антропова, Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н.* Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // *Физика и химия стекла.* 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.
6. *Lago D.C., Sánchez A.D., Prado M.O.* Cesium immobilization in porous silica And 137Cs self-heating simulations // *Journal of Nuclear Materials.* 2022. V. 565. 153697.
7. *Koroleva Olga N., Nevolina Lyubov A. and Korobatova Nadezhda M.* Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes // *J. Compos. Sci.* 2023. Vol. 7. P. 505. <https://doi.org/10.3390/jcs7120505>
8. *Tsyganova T. A., Girsova M. A., Kurylenko L. N., Dikaya L. F., and Staritsyn M. V.* New Cesium-Containing Quartzoid Glasses // *Glass Physics and Chemistry.* 2023. Vol. 49. No. 5. P. 456-462. DOI: 10.1134/S1087659622600417
9. *Schmitz S. I., Widholz B., Essers C., Becker M., Tulyaganov D. U., Moghaddam A., Gonzalo de Juan I., Westhauser F.* Superior biocompatibility and comparable osteoinductive properties: Sodium-reduced fluoride-containing bioactive glass belonging to the CaO–MgO–SiO₂ system as a promising alternative to 45S5 bioactive glass // *Bioactive Materials.* 2020. Vol. 5. Issue 1. P. 55–65.
10. *Brito A.F., Antunes B., Dos Santos F., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F.* Osteogenic capacity of alkali-free bioactive glasses. In vitro studies // *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2017. Vol. 105. N 8. P. 2360–2365.
11. *Цыганова Т.А., Рахимова О.В.* Исследование токсичности высококремнеземных пористых стекол методом биотестирования // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. N 1. С. 107–111. DOI: 10.31857/S0132665121010121.
12. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс-методом с применением прибора серии «Биотестер». ФР.1.39.2015.19242.