

纤蛇纹石石棉的纳米效应 与生物活性*

彭同江 董发勤 李国武 万 朴 刘福生 宋功保

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

主题词 纤蛇纹石石棉 一维纳米丝 纳米效应 生物活性

提 要 本文首次从纳米材料与纳米效应角度出发讨论了纤蛇纹石石棉的形态、表面结构、表面性质与生物活性的关系。结果表明, 纤蛇纹石石棉属自然界产出的一种特殊的一维纳米丝状矿物, 在形态、结构和表面性质等方面表现出了纳米材料所具有的一般特性, 其中, 形态上的一维纳米丝状、结构上的管状和表面(界面)层的高活性态等构成了它的纳米材料属性, 纤维的小尺寸及高表面化学活性构成了它的生物活性特征。纤蛇纹石石棉纤维对动物的危害, 既具有一般纤维的危害性, 又具有非晶质 SiO_2 的危害性。由于纤维的小尺寸效应和高表面活性而使生物活性大大增强。

在长期使用纤蛇纹石石棉过程中, 人们在逐步深入认识了它的纤维性质并加以利用的同时, 也发现了它对环境 and 人体的危害性。

至 80 年代, 国内外对纤蛇纹石石棉的矿物学研究已相当深入^[1~3], 同时, 关于石棉对于人体的危害性及其作用机理也做过深入的探讨^[4]。进入 90 年代, 受西方部分发达国家对石棉限制使用的影响, 我国对石棉的矿物学和应用的研究工作开展较少, 而对于石棉对人体危害及其作用机理的研究则逐步走向深入^[5]。

本文从纳米材料与纳米效应出发, 结合蛇纹石的晶体化学特点, 分析纤蛇纹石石棉的形态、表面结构、表面性质与生物活性的关系; 探讨纤蛇纹石石棉一维纳米材料的本质与纳米效应, 结合纤蛇纹石石棉形态上的一维纳米丝状、结构上的管状和表面(界面)层的高活性态等, 讨论其粉尘对人体的危害性。

1 纤蛇纹石的卷层构造与研究

对采自青海茫崖、小八宝、双岔沟、小黑刺沟和加拿大等产地的 13 个纤蛇纹石石棉样品的化学成分分析和晶体化学式计算表明, 结构中存在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等代替八面体中的 Mg^{2+} , Al^{3+} 、 Fe^{3+} 代替四面体中的 Si^{4+} 的类质同象代替现象。

蛇纹石族矿物属 1:1 型三八面体层状硅酸盐。它的理想晶体结构可以描述为: 每一结构单元层由一硅氧四面体片通过活性氧与一“氢氧镁石”八面体片连结而成, 并无任何扭

* 本文获国家自然科学基金项目(编号: 49502025)资助

第一作者简介 彭同江, 男, 1958 年生, 教授, 矿物学博士, 从事矿物晶体化学和矿物材料学的教学和研究工作。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-07-11

曲。在连结面上八面体片中有 $2/3$ 的(OH) 为四面体片中的活性氧所代替。这种结构单元层的对称为 $3m$, 空间群为 $P31m$ 。氢键加强了结构单元层之间的连结(图 1)。

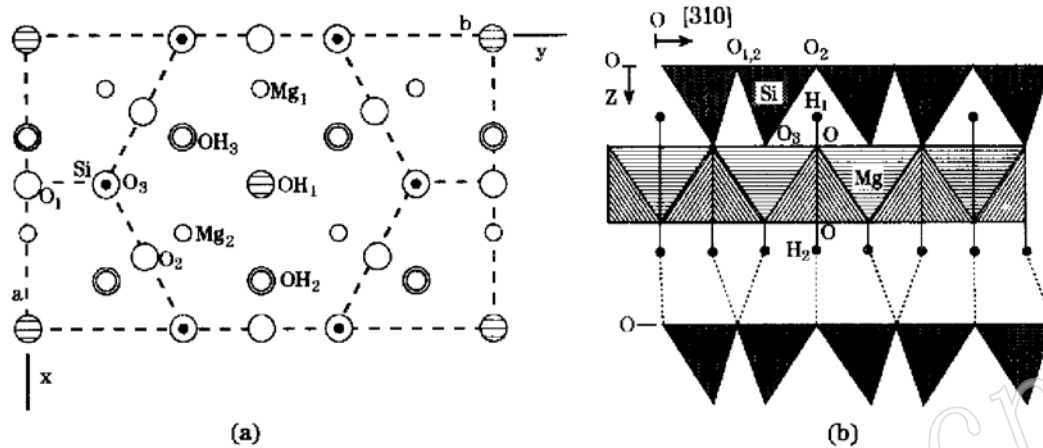


图 1 蛇纹石的理想晶体结构图

Fig. 1 Idealized crystal structure of serpentine

(a) 在(001)面上的投影; (b) 在(130)面上的投影

在蛇纹石族矿物的实际晶体结构中,上述四面体片与八面体片的配置是不协调的。这是由于沿结构层的方向四面体片与八面体片的轴长不相等所致。理想的 $b_{tet} = 0.915 \text{ nm}$, $b_{oct} = 0.945 \text{ nm}$ ^[1], 两者相差 0.030 nm 。因为 $b = \sqrt{3}a$, 所以, 这种不协调性不仅表现在 b 轴方向上, 沿 a 轴方向或沿结构层其他的任何一个方向也存在一定的不协调性, 但沿 b 轴方向结构层存在最大的不协调性。

研究认为, 为了消除结构层的这种不协调性, 蛇纹石族矿物在形成过程中采取了如下三种方式: ①在硅氧四面体中以较大半径的阳离子, 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 代替 Si^{4+} ; 在八面体中以较小半径的阳离子, 如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等代替 Mg^{2+} ; ②使四面体片和八面体片变形, 通过增强键力达到协调; ③采取四面体片居内、八面体片居外的结构层弯曲达到协调。在同一蛇纹石矿物晶体中, 可同时存在这三种方式。

纤蛇纹石主要是通过四面体片居内、八面体片居外(沿 a 轴, 较少情况沿 b 轴或 $a-b$ 平面上其他方向)的结构层弯曲的方式克服四面体片与八面体片之间的不协调。并形成卷层状结构和管状形态。根据卷曲的方式不同, 可分为套管式、螺旋式和卷轴式^[2]。纤蛇纹石石棉的许多物理或化学性质与卷层构造有关。

纤蛇纹石石棉无论肉眼观察还是在扫描电镜和透射电镜下观察都呈纤维形态。矢田庆治等(1976)^[6]获得了不同卷曲类型的纤蛇纹石石棉的横截面晶格条纹象, 并进行了深入的研究。

笔者利用日本产 S-530 型扫描电镜和 JEM-100CX 与 JEM-200CX 型透射电镜对采自青海茫崖、小八宝、双岔沟、小黑刺沟和加拿大魁北克石棉矿的 7 个纤蛇纹石样品进行了分析, 获得了石棉纤维的形貌象和晶格条纹象^[7]。

在透射电镜下, 不同样品的石棉纤维均呈管状形态。对 7 个样品的 140 多根纤维的内、外径测量结果表明, 石棉纤维外径在 $16 \sim 56 \text{ nm}$ 之间, 绝大多数在 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 之间; 纤维的

内径在 3.5~ 24 nm 之间,多数小于 11 nm。

在石棉纤维的晶格条纹象上,可以清楚地看到结构单元层呈卷曲状,形成一种卷层构造。所见到的卷层构造,根据纤维的生长方式可分为:套管状、卷管状和卷锥状等。不同的卷层构造将导致不同的表面结构和化学悬空键特点,从而引起纤维表面具有不同的电性和化学活性。

2 纤蛇纹石石棉的纳米属性

自本世纪 80 年代初纳米材料问世以来,由于其结构、性能上的特殊性及其潜在的应用前景,受到各国材料工作者的密切关注。

纳米材料是指晶粒和晶界等显微构造能达到纳米级尺度水平的材料^[8]。目前,把材料中任一相至少在一维方向上的尺寸小于 100 nm 的材料称为纳米级材料或纳米材料。而把颗粒至少在一维方向上的尺寸小于 100 nm 的纳米粉体材料称为超微细粉末^[9,10]。

纳米材料具有的共性是粒度极小、表面积大。根据对纳米材料的研究,其表面部分是原子排列既无长程有序又无短程有序的非晶层,而在其中心部位存在结晶有序和周期性排布的原子。正是纳米粒子的这种特殊结构特点,导致了纳米材料的特殊表面效应和尺寸效应,使其基本物理性能(如电、磁、热、密度、熔点等)和力学性能产生了奇特的变化。

在纳米材料中,界面原子占了极大的比例,而且原子排列互不相同,界面周围的晶格原子结构互不相关,构成了与晶态和非晶态不同的一种新的结构状态,使其具有独特的力学、电磁学和光学性能。

因此,纳米级材料区别于其他材料的标志是表征材料的某一几何尺寸及尺寸效应所赋予材料的新特性。

2.1 纤维形态

根据许多作者对纤蛇纹石石棉的电子显微镜研究结果^[11],纤蛇纹石石棉纤维在垂直于纤维轴的二维方向上的尺寸小于 100 nm,一般在 20~ 50 nm 之间,因此,它是一种天然产出的纳米级矿物,符合纳米材料的定义,属纳米材料。

纳米级材料种类繁多,分类方法也各不相同。其中既能表征材料的几何尺寸,又能够描述与材料特性密切相关的几何形状的分类法是比较合适的。

根据滕荣厚(1998)^[9]对纳米级材料的分类方法,纤蛇纹石石棉属一维的纳米针材料。由于石棉纤维的长度与直径相差十分悬殊,因此,属于纳米丝材料。

在纳米材料的研究中,人工合成的巴基管(即碳纳米管)与纤蛇纹石石棉纤维有一定的相似之处。巴基管是由类似石墨的六边形网格所组成的管状物,管子一般由多层组成,两端封闭,直径在几纳米到几十纳米之间,长度可达数微米^[12]。纤蛇纹石石棉是由硅氧四面体片和“氢氧镁石”八面体片组成的结构层卷曲的管状物,管子由结构单元层卷曲而成,两端通常是敞开的。

纤蛇纹石石棉的纳米材料属性不仅表现在其纤维具有二维方向的纳米尺寸,而且还表现在纤维性质上。由于纳米尺寸效应,石棉纤维具有特殊的物理和化学性质,如很好的柔韧性、非常高的机械强度和表面活性等。

2.2 纤维的小尺寸效应

潘兆槽等(1993)^[11]给出了部分材料的抗拉强度,其中,纤蛇纹石石棉为1203.3~4237.5 MPa; 镁钠闪石石棉为158.9~1591.6 MPa; 碳纤维为1696.6~2951.8 MPa; 高强度钢为1304.3 MPa等。相对于块状材料,纤蛇纹石石棉纤维具有异常高的抗拉强度,与其他纤维状材料相比,也具有较高的抗拉强度。

分析认为,纤蛇纹石石棉具有非常好的柔韧性和抗拉强度与它的纳米丝状和一维强化学键链及小尺寸效应等有关。

在蛇纹石的理想晶体结构中,硅氧四面体片在二维方向上无限延展,其内部的Si—O键为共价键,即硅氧四面体片在二维方向上具有共价键的强化学键链;八面体片中的Mg—(OH)键为离子键。硅氧四面体片与八面体片之间以离子键连结,并形成1:1型结构层,在层的二维延展方向上具有共价键+离子键强化学键链;结构层之间仅靠分子键连结,即在垂直于层的方向上只有弱分子键链。

在纤蛇纹石中,由于结构层卷曲呈管状,所以,在沿管轴一维方向上存在共价键+离子键强化学键链,而在垂直于管轴的任意方向上,仅为分子键链,因此,沿纤维轴方向的键力比垂直于纤维轴方向的键力强得多,故纤蛇纹石石棉纤维表现为很高的抗拉强度。

纤蛇纹石石棉与巴基管(碳纳米管)都具有卷管状构造。不同于其他纤维材料,这种卷管状构造与纳米丝状形态,使纤蛇纹石石棉具有非常好的柔韧性能和密封性能。

在角闪石结构中,平行*c*轴方向具有“**I**”字束,“**I**”字束内以共价键和离子键结合,“**I**”字束之间以离子键相连,故平行角闪石石棉纤维的方向为最强化学键链方向。纤蛇纹石石棉平行纤维方向也为最强化学键链方向。因此,两者都应具有很好的机械性能。

纤蛇纹石石棉的抗拉强度明显高于高强度金属材料,而且比较粗的角闪石石棉纤维(直径一般在200 nm~800 nm)的抗拉强度高得多,与碳纤维、硼纤维和玻璃纤维的抗拉强度相当。研究认为,这与纳米材料的小尺寸效应等有关。

朱自尊等(1981)^①对角闪石石棉进行了纤维细度和抗拉强度关系的研究,结果表明:纤维平均直径越小,角闪石石棉纤维的抗拉强度越大。

所以,笔者认为:纤蛇纹石石棉具有非常好的柔韧性和抗拉强度除与一维强化学键链有关外,主要与它的二维纳米尺寸效应(即小尺寸效应)有关。

2.3 纤维的表面效应与表面活性

1981年,原西德Searlands大学的Gleiter教授首先注意到这样一个事实:纳米晶块体材料同与之相对应的大晶粒尺寸材料相比,其界面原子所占体积分数非常高,从而可拥有不同于大晶粒尺寸材料的性能。

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的减小而急剧增大后引起性质上的变化。由于粒径的减小,表面原子数的增加,导致表面能和表面结合能的迅速增加。例如,粒径为10 nm时,比表面积可达 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[13]。

Whittaker等(1971)用电镜法计算得出的纤蛇纹石石棉纤维的比表面积为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。朱自尊等(1986)^[2]用氮吸附法测得纤蛇纹石石棉纤维的比表面积最大为 $56.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在纳米材料中,由于表面原子周围缺少相邻原子,存在许多悬空键,容易与其他原子相

① 朱自尊,等. 我国蓝石棉矿物及其基本物化性能研究(研究报告). 成都地质学院等, 1981.

结合而稳定下来,从而具有很高的化学活性。

在石棉纤维两端的端面上,存在不饱和的 $O-Si-O$ 、 $Si-O-Si$ 、 $Mg-O$ 键,特别是暴露的 O^{2-} 具有很强的活性。在石棉纤维的柱面上,除存在活性较强的 $(OH)^-$ 原子面外,根据卷层构造的形式还存在其他类型的悬空键(表 1)。

表 1 不同卷层构造柱面上的化学悬空键的类型
Table 1 Types of unsaturated chemical bonds on the prismatic face with different roll structures

卷管构造类型	悬空键的类型
套管状	氢键
卷管状	氢键、 $O-Si-O$ 、 $Si-O-Si$ 、 $Mg-O$ 键
卷锥状	氢键、 $O-Si-O$ 、 $Si-O-Si$ 、 $Mg-O$ 键

就严格意义上讲,纤蛇纹石石棉纤维不具有三维周期性重复规律的空间格子状构造。由于它是卷管状,故只有非严格意义上的一维方向上的周期性重复规律。因此,相对于其他非管状纳米材料来讲,除由于存在大量的表面原子而导致的很高的表面活性外,由于卷管状构造而引起的

晶格弯曲,还会引起附加的内能和表面能,从而使纤蛇纹石石棉产生更高的化学活性。

因此,纤蛇纹石石棉的表面高活性主要有三个原因:比表面积大、高活性表面及晶格弯曲。

3 纳米效应与石棉纤维粉尘及生物活性

通过上述分析可以得出:纤蛇纹石石棉作为一种天然的纳米材料,具有优良的机械性能和表面活性。长期以来,纤蛇纹石石棉作为一种廉价的功能材料一直被广泛应用于国民经济各个领域。但在石棉及其制品的生产过程中所产生的粉尘对环境对人体造成了一定的危害。虽然对纤蛇纹石石棉纤维的致病机理至今尚未取得一致的认识,但普遍的看法是石棉危害人体健康,可导致石棉肺,并诱导产生间皮瘤及癌症。

不同的石棉纤维对人体的危害程度是不一样的。镁钠闪石石棉的危害最大,铁闪石石棉次之,纤蛇纹石石棉较小。石棉对人体的危害是通过呼吸道吸入而造成的,其危害的程度与环境空气中粉尘的浓度和接触粉尘的时间长短有很大关系。

分析认为,纤蛇纹石石棉对环境和人体的危害程度主要与其下述性质有关,一是它的纤维性质与小尺寸效应;二是纤维的高比表面积、高活性与生物活性。

由于纤蛇纹石石棉纤维的直径为纳米级,分散后极易形成气溶胶,即使是纤维束也极易分散于空气中。纤蛇纹石石棉的纤维特性和小尺寸效应导致分散于空气中的粉尘具有很强的悬浮能力而不易沉降下来,从而为石棉纤维被吸入人体创造了条件。

纤蛇纹石石棉置于蒸馏水中,搅拌后 pH 值达 8 或 8 以上。可湿面积越大, pH 值越高。对于分散度比较高的样品, pH 值可达 10 以上。采用加酸的方法使石棉水悬浮液的 pH 值保持在对于石棉来说是平衡状态值的酸性一侧,那么羟基和镁离子就可从晶格中全部析出,只剩下脆性的 SiO_2 质纤维残骸。残留的 SiO_2 对动物体进一步产生危害。这与医学专家得出的纤蛇纹石石棉对人体危害的结果与 SiO_2 相似的结论是一致的。

许多矿物纤维粉尘对体会产生危害。笔者在研究工作中利用电子显微镜拍摄到了巨噬细胞吞食包覆石棉纤维的照片,说明动物体对纤维异物具有排异作用。大量的生物结构,

从核酸、蛋白质、病毒到细胞器,其线度都在1~100 nm。动物体中的红细胞、巨噬细胞可将病毒等杀死或吞食后排出体外,但对于纤蛇纹石石棉纤维,由于纤维的长度远远大于纳米级水平,且石棉纤维通常是以纤维束的方式存在,所以不能通过上述方式完全排出动物体外。从而使矿物纤维粉尘在动物体内产生持久作用。

纤蛇纹石石棉纤维高比表面积和高活性使它在动物体体液中容易被溶解,并使其细度进一步变小,进而由巨噬细胞吞食。巨噬细胞吞食纤维主要发生在纤维的两端,因为纤维两端存在的强化学断键密度最大。这不同于镁钠闪石等角闪石石棉,它们除在纤维的两端存在这种强化学断键外,沿纤维轴方向“1”字束的两个侧面上也存在这种强化学断键。

角闪石石棉由于具有非常强的耐酸性和耐碱性,从而在人体内具有更强的耐久性。因此,纤蛇纹石石棉纤维的危害性明显低于镁钠闪石等角闪石石棉。

根据纤蛇纹石石棉纤维的表面结构和上述研究,可以得出:处在动物体中的石棉纤维,在不同的时间阶段和在纤维的不同部位其表面电性是不同的。卷管状表面结构完好的纤维在进入动物体后,纤维的两端断面上表现为负电性,柱面上为电中性,但 $(OH)^-$ 的质子端具有吸附负离子的趋向;在体液作用下,柱面上的 $(OH)^-$ 将很容易进入体液中,此时,柱面由电中性变为正电性;在体液持续作用下,进入体液中的 $(OH)^-$ 逐渐增加,以致于暴露出的 Mg^{2+} 离子也进入体液,柱面又由正电性变为负电性。在体液的长期作用下,由于 SiO_2 的溶解度小而残留在纤维的表面上,具有永久的负电性特征。由此可以得出,石棉纤维在动物体内所处的阶段不同,其生物活性特征也随之变化。纤维在动物体内长期滞留后,逐渐形成具非晶质 SiO_2 外壳的脆性纤维。这种纤维既具有一般纤维的危害性,又具有 SiO_2 非晶质物的危害性。这些危害性由于纤维的小尺寸效应和高表面活性而使生物活性大大增强。

4 结 语

纤蛇纹石石棉为天然产出的纳米矿物。从纳米材料和纳米效应的角度揭示纤蛇纹石石棉纤维的物理和化学性质具有重要的理论意义。

纤蛇纹石石棉纤维具有很好的柔韧性、抗拉强度和高表面活性,这是由一维纳米丝材料的小尺寸效应、表面效应和卷管构造等纳米效应所决定的。

纤蛇纹石石棉生物活性与纤维的纳米效应密切相关。石棉纤维对动物体和环境所产生的危害与其两方面的属性有关,这就是纤维的小尺寸及高表面化学活性,前者使它容易形成粉尘并进入人体;后者导致在人体内产生危害。

参 考 文 献

- 1 Wicks F J, Whittaker E J W. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*, 1975, 13: 227~ 243.
- 2 朱自尊, 范良明, 梁婉雪, 等. 我国几种石棉矿物研究. *矿物岩石*, 1989, 2(4): 1~ 68.
- 3 江绍英. 蛇纹石矿物学及性能测试. 北京: 地质出版社, 1987.
- 4 神山宣彦. 纤维状矿物的人体影响. *矿物学杂志(日)*, 1987, 18(3): 191~ 209.
- 5 董发勤, 万 朴, 彭同江, 等. 纤维矿物粉尘表面及体内外安全性评估研究. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(4): 352~ 357.

- 6 矢田庆治. 温石棉矿物的微细构造. 材料科学(日), 1976, 13(6): 240~ 247.
- 7 万 朴, 彭同江, 刘 维. 我国西北地区不同类型纤蛇纹石石棉的电镜研究. 岩石矿物学杂志, 1991, 10(2): 162~ 167.
- 8 白春礼. 纳米科学与技术. 昆明: 云南科技出版社, 1995.
- 9 滕荣厚. 纳米级材料的内涵、判据及其研究方向. 钢铁研究学报, 1998, 10(2): 61~ 65.
- 10 韩顺昌. 纳米材料的结构特性及其表征. 材料开发与应用, 1998, 13(1): 36~ 40.
- 11 潘兆楹, 万 朴. 应用矿物学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993.
- 12 慈立杰, 魏秉庆, 梁 吉. 碳纳米管的制备. 新型碳材料, 1998, 13(2): 65~ 70.
- 13 张立德. 材料新星——纳米材料科学. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997.

Nanostructure Effect and Bio_activity of Chrysotile Asbestos

Peng Tongjiang, Dong Faqin, Li Guowu, Wan Pu,

Liu Fusheng, Song Gongbao

(Institute of Mineral Materials and Application, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

Key words: chrysotile asbestos; one_dimensional nanometer_sized silk; nanometer_sized effect; bio_activity

Abstract

This paper for the first time discusses the relations of the configuration, surface structure and surface properties of chrysotile asbestos with bio_activity based on nanometer_sized material and nanostructure effect. Chrysotile asbestos is a kind of special mineral occurring naturally as one_dimensional nanometer_sized silk. It has the general properties of nanometer_sized material in configuration, structure and surface properties, which are chiefly marked by the configuration of one_dimensional nanometer_sized silk, tubular structure and high activity behavior of the surface (interface). And its bioactivity is formed by the very small size and very high surface activity of fibers. The injuries done by chrysotile asbestos fibers to creatures include not only those of general fibers but also those of the amorphous SiO₂ phase. The bioactivity of asbestos fibers increases greatly due to the nanometer_sized effect and the high surface activity of asbestos fibers.

国家自然科学基金项目“生物活性矿物纤维表面介体及其活化机理研究”已发表论文

- 1 迟燕华, 庄稼, 易显华, 董发勤, 李克安, 李娜, 童沈阳. 邻{2-[α -(2-羟基-5-磺基苯偶氮)-亚苄基]胍基}苯甲酸与胃蛋白酶的作用机理. 应用化学, 2000, 17(1): 26~30.
- 2 庄稼, 迟燕华, 李克安, 李娜, 童沈阳. 茜素红 S 与蛋白质的反应机理研究. 化学学报, 1998, 56(8): 827~832.
- 3 迟燕华, 庄稼, 董发勤, 李克安, 李娜, 童沈阳. 茜素红 S 光度法测定人血清白蛋白. 分析化学, 1998, 26(7): 911.
- 4 迟燕华, 庄稼, 路进学, 董发勤. 锌试剂与赖氨酸相互作用的吸光光度研究. 理化检验, 2000, 36(2): 62~63.
- 5 迟燕华, 庄稼, 董发勤, 耿伟, 李克安, 童沈阳. 3-[二(羧甲基)氨基甲基]-1,2-二羟基蒽醌与蛋白质作用的研究. 化学学报, 2000, 58(1): 82~85.
- 6 Chi Yanhua, Zhuang Jia, Dong Faqin, Geng Wei. 3-[Di(Carboxymethyl) aminomethyl] 1, 2-dihydroxyanthraquinone and Bovine serum albumin. Chemical Journal of Chinese Universities, Supplement: 482.
- 7 宋功保, 张建洪, 彭同江, 董发勤, 万朴. 海泡石相变的粉晶 X 射线研究. 现代地质, 1998, 12(2): 204~209.
- 8 宋功保, 彭同江, 董发勤, 万朴, 张建洪. 海泡石的红外光谱研究. 矿物学报, 1998, 18(4): 140~147.
- 9 宋功保, 张建洪, 郭颖, 万朴, 彭同江, 董发勤. 海泡石中水的红外光谱及结构稳定性的指示作用. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 80~86.
- 10 邓建军, 董发勤, 蒲小允, 吴逢春, 赵世泉, 冯建军. 工业矿物粉尘对肺泡巨噬细胞影响的体外研究. 中国环境科学, 1999, 19(5): 466~468.
- 11 吴逢春, 董发勤, 蒲小允, 邓建军, 赵世泉, 唐焕君. 纤维状矿物粉尘对肺泡巨噬细胞膜损伤机制的研究. 川北医学院学报, 1999, 14(1): 2~4.
- 12 邓建军, 吴逢春, 赵世泉, 宋英, 董发勤, 李国武. 酸处理纤维水镁石对红细胞溶血能力的影响. 工业卫生与职业病, 26(2): 76~77.
- 13 邓建军, 董发勤, 吴逢春, 方育琼, 蒋惠芝. 几种阳离子交换剂对纤状海泡石溶血能力的影响. 西南工学院学报, 1999, 14(4): 43~45.
- 14 邓建军, 董发勤, 蒲小允, 吴逢春, 赵世泉, 唐焕君. 纤维状矿物粉尘与肺泡巨噬细胞作用的体外研究. 中国病理生理杂志, 2000, 待刊.
- 15 邓建军, 董发勤, 蒲小允, 方育琼, 蒋惠芝, 董跃君, 李德知. 纤状蛇纹石石棉对肺泡巨噬细胞影响的体外研究. 第三军医大学学报, 2000, 待刊.
- 16 李国武, 董发勤, 庄稼, 万朴, 彭同江, 赵世泉. 纤维矿物生物活性研究的新进展. 四川地质学报, 1998, 18(1): 48~52.
- 17 李国武, 董发勤, 万朴, 彭同江, 冯启明, 宋功保. 硅灰石矿物在有机酸体系中的溶解性实验研究. 矿物岩石, 1998, 18(2): 22~25.
- 18 李国武, 董发勤, 万朴, 彭同江, 宋功宝, 冯启明. 水镁石在有机酸体系中的溶解性实验研究. 西南工学院学报, 1998, 13(2): 53~58.
- 19 李国武, 董发勤, 万朴, 彭同江, 宋功宝, 冯启明. 水镁石矿物在氨基酸中的电化学及溶解性研究. 矿物学报, 1999, 19(3): 286~292.
- 20 李国武, 董发勤, 万朴, 彭同江. 几种多孔矿物的改型效果研究. 非金属矿, 1999(增刊): 65~67.

- 21 冯启明, 董发勤, 万 朴, 彭同江. 非金属矿物粉尘表面电性及其生物学危害作用探讨. 中国环境科学, 2000, 20(2): 190~ 192.
- 22 冯启明, 董发勤, 李国武, 宋功保, 彭同江, 万 朴. 矿物纤维粉尘的活性特征及其危害性探讨. 非金属矿, 1998, 增刊: 50~ 54.
- 23 董发勤, 万 朴, 宋功保, 李国武, 彭同江. 纤维矿物粉尘的表面特性及对生物活性的影响. 地质科技情报, 1997, 16(3): 77~ 82.
- 24 董发勤, 万 朴, 周开灿, 刘 杰, 罗素琼. 陕南水镁石纤维环境安全性评估研究. 中国环境科学, 1998, 18(1): 29~ 33.
- 25 董发勤, 万 朴, 冯启明, 宋功保, 彭同江, 李国武. 工业矿物纤维粉尘的表面特性研究. 矿物岩石, 1998, 18(3): 1~ 7.
- 26 Dong Faqin, John Huang, Wan Pu. The solubilities and health effect of fibrous brucite. Abstracts of 30th IGC, Vol. 1 of 3, 1996~ 08, Beijing: A46.
- 27 Dong Faqin, Wan Pu, Li Guowu, Peng Tongjiang, Zhuang Jia, Feng Qiming, Song Gongbao. The biochemistry feature and environmental significance of industrial mineral fibers in Gamble solution and organic system. Abstracts and programme of 17th general meeting of IMA, IMA Logo: Pyrochlore crystals on an aegirine needle from Mont St-Hilaire, Quebec: 47.
- 28 董发勤, 宋功保, 万 朴, 彭同江, 李 平, 李国武, 冯启明. 矿物流场冲击与极性吸附作用产物的红外光谱研究. 高压物理学报, 2000, 14(2): 125~ 132.
- 29 Dong Faqin, Wan Pu, Song Gongbao, Feng Qiming, Peng Tongjiang, Li Ping, Li Guowu. Study on the surface active sites and their variation of mineral dusts. PIECE'99, 1999, Yamaguchi, Japan: 23.
- 30 董发勤, 万 朴, 彭同江, 吴逢春, 庄 稼. 矿物纤维粉尘表面及体内外安全评估研究. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 352~ 357.
- 31 董发勤, 万 朴, 刘 杰. 重新评估新的工业矿物——纤维水镁石. 建材地质, 1997, (1): 1~ 4.
- 32 董发勤, 万 朴, 彭同江, 冯启明, 宋功保, 李国武. 矿物纤维粉尘的表面对比研究. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 增刊: 37~ 38.
- 33 董发勤, 万 朴, 冯启明, 宋功保, 彭同江, 李 平, 李国武. 矿物粉尘表面活性位及其变化分析. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(3): 264~ 272.
- 34 董发勤, 万 朴, 冯启明, 宋功保, 彭同江, 庄 稼. 矿物粉体表面官能团及其在材料中的作用. 中国矿业, 1999, 8(5): 88~ 92.
- 35 董发勤, 邓建军, 贺新生, 王 伟. 矿物尘粒与微生物作用研究进展. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 362~ 369.
- 36 董发勤, 万 朴, 潘兆鲁, 周开灿, 彭同江. 纤维水镁石(FB)应用矿物学研究. 成都: 四川科学技术出版社, 1997.

(董发勤 提供)