

*На правах рукописи*



**Бржезинский Антон Станиславович**

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ  
ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ МОСКВЫ И ПЕПЛОВ ДЕЙСТВУЮЩИХ  
ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ**

1.6.4 – Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

1.4.2 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории геохимии наночастиц Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научные руководители: **Федотов Петр Сергеевич**,  
доктор химических наук, зав. лаб геохимии наночастиц  
ГЕОХИ РАН

**Шилобреева Светлана Николаевна**,  
кандидат геолого-минералогических наук, ведущий  
научный сотрудник ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Карпов Геннадий Александрович**,  
доктор геолого-минералогических наук, главный  
научный сотрудник ИВиС ДВО РАН

**Мурадова Айтан Галандар кызы**  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
наноматериалов и нанотехнологии РХТУ  
им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
Образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет  
М.В. Ломоносова»

Защита состоится 10 декабря 2025 года в 14-00 на заседании Диссертационного совета Д 24.1.195.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте [www.geokhi.ru](http://www.geokhi.ru) в разделе Диссертации

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Кронрод Екатерина Викторовна

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** К наночастицам (НЧ) относят мельчайшие частицы размером от 1 до 100 нм хотя бы в одном измерении. За последние десятилетия НЧ стали объектом интенсивных исследований в различных областях науки, в том числе химии, физике, медицине, наногеохимии. Это обусловлено уникальными свойствами НЧ: высокой удельной поверхностью, сорбционной способностью, химической активностью, подвижностью, проникающей способностью и биодоступностью. За счет своих малых размеров НЧ, в отличие от микрочастиц, активнее участвуют в процессах переноса и перераспределения химических элементов, а также способны легче проникать в живые организмы, оказывая физиологическое воздействие.

НЧ могут поступать в окружающую среду в результате природных процессов, таких как вулканическая активность, эрозия почв, пожары, а также в результате антропогенной деятельности, включая промышленное производство, автотранспортные выбросы, сжигание мусора и строительство. Независимо от происхождения — природного или антропогенного — НЧ становятся частью сложных полидисперсных природных образцов, таких как пыль, почва, вулканический пепел и атмосферные аэрозоли.

Городская дорожная пыль содержит НЧ различного происхождения. Благодаря высокой удельной площади поверхности они способны накапливать потенциально токсичные элементы (ПТЭ). Термин ПТЭ был предложен ИЮПАК (Международным союзом теоретической и прикладной химии) в 2002 г. как альтернатива неоднозначному термину «тяжёлые металлы». К ПТЭ обычно относят высокотоксичные элементы As, Cd, Hg, Pb, Tl а также Ni, Cr, Cu, Zn, Te, Ag, Tl, Bi, Mo, Sn, Sb и др., что позволяет обозначать широкий круг элементов, потенциально опасных для здоровья человека и окружающей среды, с учётом их токсичности, биодоступности и конкретных условий воздействия. Исследования показали, что содержание ПТЭ в НЧ городской пыли могут значительно превышать их содержание в более крупных фракциях в десятки и сотни раз. Высокая проникающая способность и биодоступность НЧ представляют потенциальную угрозу для здоровья населения. Особенно остро экологическая ситуация стоит в промышленных и транспортно-нагруженных городах, где источники загрязнения многочисленны и сложноидентифицируемы. Эффективным инструментом комплексного исследования НЧ в таких условиях являются многомерные статистические методы, включая метод главных компонент (МГК) и корреляционные матрицы, позволяющие выявлять различные источники поступления элементов в НЧ.

Несмотря на высокую актуальность темы, комплексных исследований, охватывающих большие массивы данных о составе НЧ городской пыли и источниках поступления ПТЭ, в настоящее время нет.

В отличие от НЧ городской пыли, НЧ вулканического пепла имеют только природное происхождение, что делает пепел удобной моделью для исследования

процессов эруптивной детальности. В геохимии, вулканологии и петрологии накоплены обширные сведения о микрочастицах вулканического пепла — их гранулометрическом составе, морфологии, элементном составе и минералогии. Эти данные используют для анализ типов извержений, условий кристаллизации и дегазации магмы и изучения других эруптивных процессов. Однако особенности морфологии, размерного распределения и состава НЧ вулканического пепла практически не изучены. Между тем НЧ вулканического пепла существенно отличаются от микрочастиц: демонстрируя повышенную сорбционную активность, более высокую подвижность и иной химический состав. Исследования показали, что концентрации ряда элементов (Ni, Zn, Cd, Ag, Sn, Se, Te, Hg, Tl, Pb, Bi) в НЧ пепла могут в 10-500 раз превышать общее содержание этих элементов в исходных образцах. Эти данные позволяют рассматривать НЧ не только как потенциально опасные для окружающей среды, но и как геохимические индикаторы эруптивных процессов. Например, анализ распределения элементов в НЧ вулканического пепла может быть использован для построения моделей их образования в процессе извержения. Помимо этого, частицы вулканического пепла, особенно НЧ, способны переноситься на большие расстояния и участвовать в формировании загрязнения городов (например, на Камчатке).

Изучение НЧ вулканического пепла – междисциплинарная задача, требующая применения комплекса методов пробоподготовки и анализа. Основная проблема при их изучении, как и в случае НЧ городской пыли, связана с низким содержанием частиц в исходных полидисперсных образцах, которое обычно составляет сотые, а в редких случаях десятые доли процента. Для выделения достаточной для дальнейшего количественного анализа фракции НЧ в последнее время активно используют метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК). При помощи данного метода с использованием деионизованной воды в качестве элюента были успешно выделены и исследованы весовые количества НЧ городской пыли. Однако при работе с рядом образцов вулканического пепла количество получаемых НЧ оказалось недостаточным для определения широкого круга микроэлементов.

Таким образом, развитие методологии изучения состава, свойств и процессов образования НЧ городской пыли и вулканического пепла является актуальной междисциплинарной задачей. Кроме этого, расширение возможностей исследования элементного состава НЧ вулканического пепла позволит открыть новые перспективы для решения фундаментальных задач геохимии.

**Цель работы.** Развитие методологии изучения элементного состава и свойств наночастиц городской пыли и вулканического пепла.

### **Задачи исследования:**

- Выделить весовые количества фракций наночастиц городской пыли с использованием метода фракционирования в ВСК для решения задач экологического мониторинга;
- Выявить потенциальные источники поступления наночастиц московской городской пыли;
- Предложить и оптимизировать новую методологию выделения наночастиц из вулканического пепла;
- Провести выделение весовых количеств и последующий элементный анализ фракций наночастиц пеплов 9 действующих вулканов Камчатки: Толбачик (Большое Толбачинское Трещинное Извержение (БТТИ) Южный прорыв, Толбачинское Трещинное Извержение (ТТИ)), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский;
- Выявить взаимосвязь между элементным составом нано- и микрочастиц вулканического пепла, а также элементным составом лав и вулканических газов.

**Научная новизна.** Впервые получены большие массивы данных элементного анализа НЧ городской пыли Москвы. Методы статистической обработки данных позволили выявить ряд природных и антропогенных процессов, приводящих к поступлению элементов в НЧ в городской пыли. Предложен новый подход к выделению НЧ из вулканического пепла с использованием пирофосфата в качестве элюента при проточном фракционировании в ВСК. Новый способ пробоподготовки показал существенные преимущества перед «традиционным» выделением НЧ в дионизованной воде, который не обеспечивал полноту выделения НЧ, достаточную для их дальнейшего количественного анализа. С использованием предложенного подхода впервые определен широкий круг микроэлементов в НЧ пеплов 9 действующих вулканов Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский, Карымский), что позволило изучить взаимосвязь между элементным составом нано- и микрочастиц пепла, а также элементным составом лав и газов.

Работа представляет собой крупное междисциплинарное исследование, выполненное по двум научным специальностям: 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и 1.4.2 – Аналитическая химия.

В рамках специальности 1.6.4 исследование выполнено по направлению 13 (*изучение химического состава природного вещества и процессов распределения, концентрирования и фракционирования химических элементов*). Изучен элементный состав фракций НЧ вулканического пепла девяти вулканов Камчатки, выполнено его

сопоставление с данными о составе лав, пепла и вулканических газов, рассчитаны коэффициенты концентрирования и охарактеризованы особенности распределения потенциально токсичных элементов.

По направлению исследований 22 (*экологическая геохимия и геохимический мониторинг окружающей среды*) проведена оценка степени загрязнения городской пыли, пространственного распределения потенциально токсичных элементов и установлены источники поступления микроэлементов в НЧ.

В рамках специальности 1.4.2 – Аналитическая химия. По направлению исследований 8 (*методы маскирования, разделения и концентрирования*) предложена новая методика выделения фракций НЧ из вулканического пепла, позволившая существенно увеличить выход НЧ и обеспечить возможность определения элементов, ранее находившихся ниже предела обнаружения.

По направлению исследований 12 (*анализ объектов окружающей среды*) впервые получены данные о элементном составе фракций НЧ пеплов девяти действующих вулканов Камчатки, отнесённых к различным типам магматизма.

### **Практическая ценность работы.**

Разработанный комплексный подход к изучению состава, свойств и процессов обеспечивающих поступление НЧ в городской пыли можно применять для оценки потенциальной опасности НЧ для окружающей среды. Кроме того, он позволяет выявить источники поступления ПТЭ в НЧ городской пыли.

С использованием предложенной новой методики фракционирования образцов вулканического пепла удалось увеличить массу получаемой фракции НЧ в 10 раз по сравнению с «традиционным» фракционированием в ВСК с использованием деионизованной воды в качестве элюента. Благодаря этому стало возможным определение ряда элементов (Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Ta, W, Tl, Bi) находящихся, как правило, ниже предела обнаружения. Расширение возможностей изучения элементного состава НЧ вулканического пепла перспективно для решения фундаментальных задач геохимии.

**Вклад автора.** Автор работы принимал участие в планировании исследований, пробоподготовке образцов, в проведении экспериментальных работ, обработке и обсуждении полученных данных и подготовке публикаций. Результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его участии.

### **Защищаемые положения:**

1. Наночастицы осевшей пыли Москвы обогащены потенциально токсичными элементами (Cu, Zn, Cd, Sb, Pb, Hg) по сравнению с микрочастицами, что указывает на важную роль наночастиц в аккумуляции загрязняющих веществ. Наночастицы равномерно распределены по территории города независимо от типа функциональной зоны.

2. Выявленные с использованием многомерных статистических методов основные природные и антропогенные источники поступления потенциально токсичных элементов в наночастицы городской пыли показали, что суммарный вклад антропогенных источников (транспорт, износ конструкций) сопоставим с природным (эрозия почвы). Высокая подвижность наночастиц затрудняет точную пространственную локализацию отдельных источников.
3. Изучение распределения Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией осевшей дорожной пыли Москвы указывает на то, что Pt и Pd в виде наночастиц составляют 1.6–1.8% от их общего содержания в илистой фракции пыли. Средние содержания водорастворимых фракций Pt и Pd – от 4 до 10%. В основном Pt и Pd (88–94%) ассоциированы с микрочастицами.
4. Разработанная и апробированная методика выделения наночастиц из вулканического пепла с предварительной обработкой солевыми растворами и использованием пирофосфата натрия в качестве элюента обеспечивает увеличение массы извлекаемой фракции наночастиц в 10 раз по сравнению с методикой, основанной на применении деионизованной воды как элюента. Определены элементы, ранее находившиеся ниже предела обнаружения: Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Cs, Eu, Tb, Tm, Ta, W, Tl и Bi.
5. Наночастицы вулканического пепла, выделенные из образцов пепла девяти действующих вулканов Камчатки (Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский), характеризуются высоким содержанием потенциально токсичных элементов (Cu, Hg, Ag, Bi, Pb и др.). Коэффициенты концентрирования данных элементов по отношению к исходному пеплу достигают 207. Элементный состав пеплов близок к составу лав, в то время как взаимосвязь с составом вулканических газов для исследуемых образцов не установлена. Сравнительный анализ элементного состава лав, пеплов и наночастиц, выделенных их пеплов, позволил предположить два механизма формирования наночастиц: конденсация из газовой фазы и механическое дробление изверженного материала.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на IV съезде аналитиков России (г. Московский, Россия, 2022), на всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (г. Москва, 2024) и на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. (г. «Сириус», 2024).

**Публикации.** Основные результаты, изложенные в диссертации, были отражены в 5 научных статьях и 4 тезисах докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационное исследование включает введение, четыре главы, заключительные выводы, перечень использованных источников и семь приложений. Объем текста составляет 162 страницы, работа содержит 21 таблицу, 22 иллюстрации, 3 формулы и 233 библиографические ссылки.

### **Основное содержание работы**

В **первой главе** (обзор литературы) рассмотрены современные подходы к исследованию НЧ окружающей среды, происхождение НЧ, их свойства и влияние на городские экосистемы. Описаны основные природные и антропогенные источники НЧ. Отдельное внимание уделено городской пыли как объекту, содержащему НЧ различного происхождения.

Рассмотрена вулканическая активность как один из ключевых природных источников НЧ. Описаны действующие вулканы Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв, ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский, приведены их классификация по химическому составу лавы, типам извержений, а также охарактеризован элементный состав газов и пеплов.

Рассмотрены методы выделения, фракционирования и изучения НЧ. Описаны седиментация, центрифугирование, мембранная фильтрация, а также проточное фракционирование в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК), приведены сравнительные характеристики методов, их ограничения и перспективы использования. Описаны методы исследования морфологии и гранулометрического состава НЧ: электронная микроскопия, светорассеяние и капиллярный зонный электрофорез, а также аналитические методы исследования элементного состава НЧ, такие как рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), МС-ИСП в режиме анализа единичных частиц (МС-ИСП-ЕЧ) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Отмечена необходимость применения комплекса взаимодополняющих методов фракционирования, изучения гранулометрического состава и элементного анализа при исследовании НЧ окружающей среды. Обоснована целесообразность применения ВСК в комплексном подходе к изучению НЧ окружающей среды, входящих в состав сложных полидисперсных образцов, таких как пыль и пепел.

**Вторая глава** посвящена описанию анализируемых образцов, применяемых реагентов, материалов, приборов и методик эксперимента. Описаны способы отбора и пробоподготовки образцов городской пыли и вулканического пепла, методики выделения НЧ, гранулометрического и элементного анализа. Схема отбора образцов городской пыли Москвы представлена на рисунке 1., а список исследуемых образцов пеплов действующих Камчатских вулканов в таблице 1.

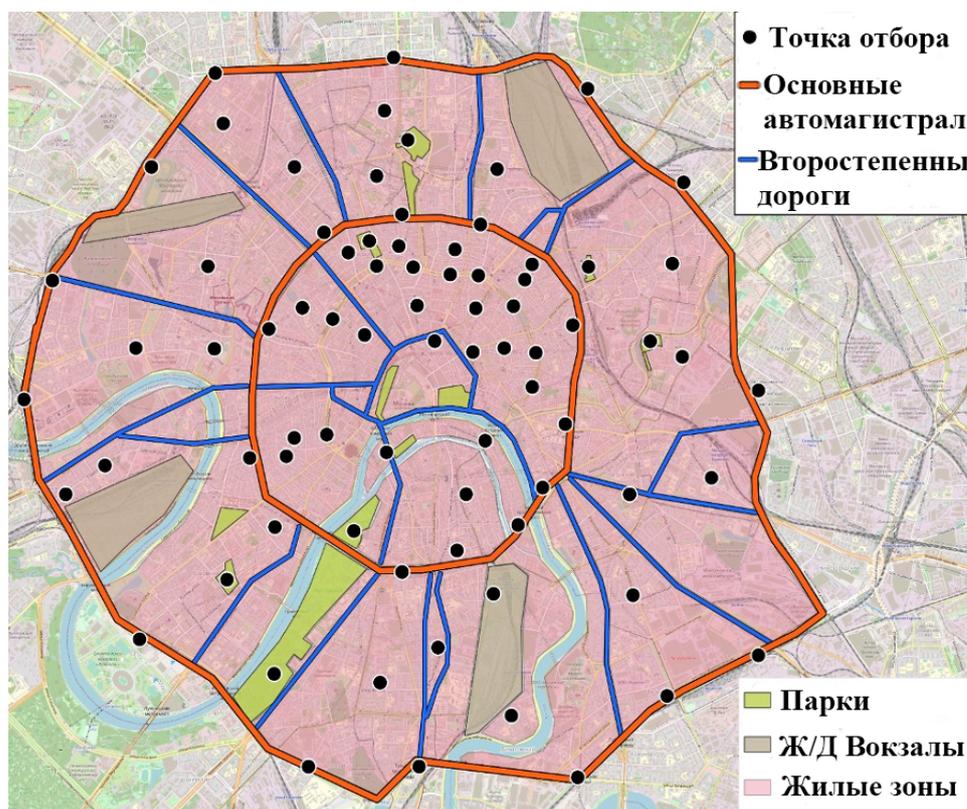


Рисунок 1. Карта отбора образцов в г. Москва. Третье Транспортное Кольцо (ТТК) и Садовое кольцо обозначены красными линиями, второстепенные дороги – синими линиями.

Таблица 1. Исследуемые образцы пепла действующих вулканов Камчатки (Карымский, Жупановский, Корякский, Шивелуч, Кизимен, Толбачик (БТТИ, Южный прорыв, ТТИ), Ключевской, Безымянный)<sup>1</sup>

Вулкан	Дата Извержения	Дата отбора
Карымский	2013	Август 2013
Жупановский	2013	Октябрь 2013
Корякский	2009	Апрель 2009
Шивелуч	2010	Октябрь 2010
Кизимен	2011	Январь 2011
БТТИ (Южный прорыв)	1977	Февраль, 1977
ТТИ-50	2014	Ноябрь 2014
Ключевской	2013	Февраль 2013
Безымянный	2019	Апрель 2019

<sup>1</sup>Образцы пепла вулканов Карымский, Жупановский, Корякский, Шивелуч, Кизимен и Толбачик (БТТИ, Южный прорыв) предоставлены к.г.-м.н. Н. А. Малик, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Образцы пепла вулканов Толбачик (ТТИ), Ключевской, Безымянный предоставлены д.г.-м.н. Г. А. Карповым, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Применяемая методика широко используется для сбора городской пыли. В период с 10 по 14 июля 2021 года в сухую и безветренную погоду было отобрано 78 образцов на участках с различной антропогенной нагрузкой: крупных ( $n = 26$ ) и

второстепенных дорогах ( $n = 20$ ), в жилых и офисных зонах ( $n = 21$ ), городских парках ( $n = 7$ ). Плотность сети точек отбора — 1 точка на 1,3 км<sup>2</sup>. Образцы собирали с поверхности дорог и тротуаров вдоль бордюров и городских конструкций. В каждой точке пыль сметали полипропиленовой щёткой с трёх участков (~1 м<sup>2</sup>) на расстоянии 5–15 м, объединяли в один пакет, маркировали и доставляли в лабораторию. Образцы выдерживали 48 ч при комнатной температуре, затем взвешивали и просеивали через сито (100 мкм) для удаления крупных частиц

Образцы вулканического пепла отбирали после извержения с поверхности земли. Все образцы, кроме пеплов вулканов Карымский и Толбачик (БТТИ, Южный прорыв), отбирали с помощью полипропиленового совка с поверхности снежного покрова вместе с его частью и переносили в полиэтиленовые пакеты. Снег, содержащийся в отобранных образцах, растапливали, а вулканический пепел высушивали при температуре 25 °С в хорошо вентилируемом помещении. Пеплы вулканов Карымский и Толбачик (БТТИ, Южный прорыв) были отобраны сухими по той же методике пробоотбора. Перед началом исследований все образцы вулканического пепла просеивали через сито (100 мкм).

Приведены методики расчета индекса геоаккумуляции (Igeo), коэффициента концентрирования (КК). Также рассмотрены статистические методы, применяемые для выявления источников НЧ в городской пыли, включая МГК, корреляционный анализ в сочетании с множественной линейной регрессии (МЛР).

Описан метод определения Pt и Pd в илистой фракции московской городской пыли с использованием МС-ИСП-ЕЧ.

Основные результаты и их обсуждение представлены в **главах 3-4**.

В третьей главе представлены результаты комплексного исследования НЧ городской пыли Москвы, включающего анализ их гранулометрического и элементного состава, оценку степени загрязнения ПТЭ, выявление природных и антропогенных источников их поступления в окружающую среду, а также изучение распределения Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли.

На первом этапе размерное распределение выделенных в ВСК фракций НЧ 78 образцов городской пыли Москвы изучали методом лазерной дифракции (ЛД) (Рис. 2). Средний размер частиц составил 160 нм, при этом доля частиц в диапазоне 300–500 нм не превышала 2%. Согласно определению ИЮПАК, наночастицей является частица с размером хотя бы в одном измерении в диапазоне от 1 до 100 нм. Однако частицы окружающей среды могут образовывать агломераты, в связи с чем частицы и их скопления в субмикронном диапазоне размеров ( $\leq 1000$  нм) тоже следует рассматривать как НЧ.

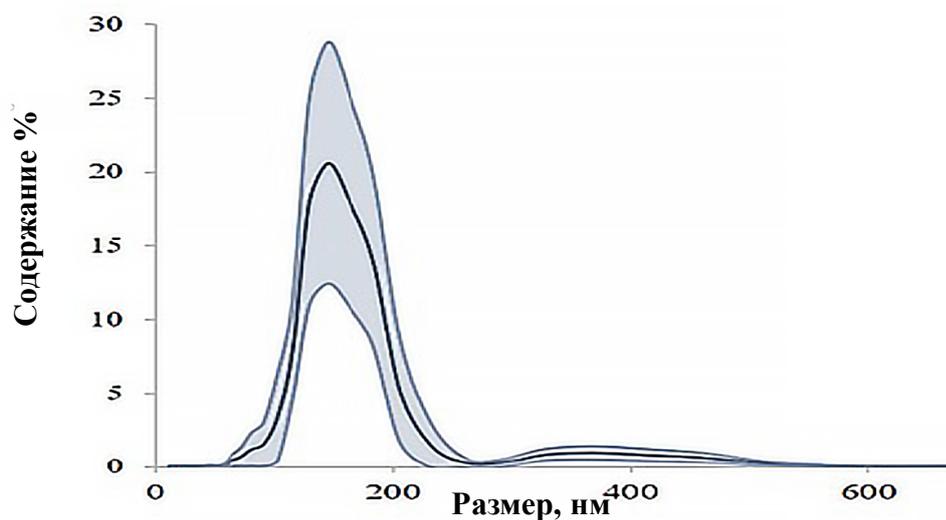


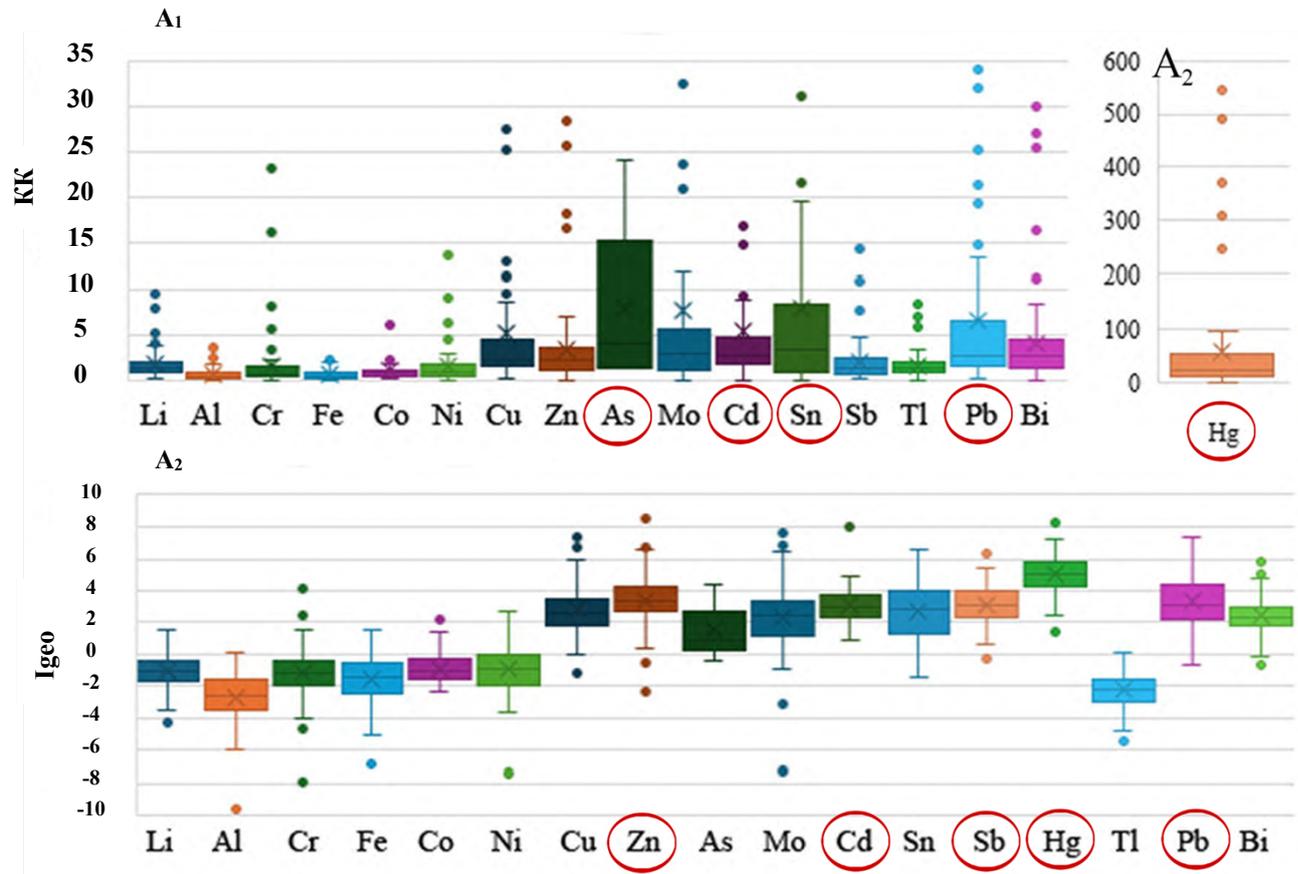
Рисунок 2. Распределение размеров НЧ, выделенных из московской городской пыли (78 образцов), измеренное с помощью метода ЛД; затемненные области указывают на стандартное отклонение

На следующем этапе выделенные фракции НЧ осаждали на целлюлозных фильтрах с размером пор 50 нм (Millipore, Франция), высушивали и разлагали смеси кислот в автоклавах и анализировали методами АЭС-ИСП (iCAP-650 Duo, Thermo Scientific, США) и МС-ИСП (X-7, Thermo Scientific, США). Помимо выделенных фракций НЧ, элементный анализ данными методами был проведен и для исходных образцов городской пыли.

Загрязнение НЧ городской пыли Москвы оценивали с использованием КК и Igeo (рис. 3). КК рассчитывали как отношение концентрации элементов в НЧ к их содержанию в исходных образцах пыли (1). Igeo использовался для определения уровня загрязнения путем сравнения концентрации элементов в НЧ с их геохимическим фоновым содержанием в верхней континентальной коре (2).

Оценка КК показала, что наночастицы городской пыли характеризуются накоплением ряда ПТЭ. Для Cu, Zn, Bi и Sb установлено умеренное накопление (средние КК, составляют 2–5), As, Cd, Sn и Pb продемонстрировали значительное накопление (КК=5–8). Наиболее высокие значения выявлено для Hg (КК=59) соответствующее чрезвычайно высокому накоплению.

Анализ Igeo также подтвердил, что НЧ городской пыли содержат высокие концентрации ПТЭ, таких как Cu, Hg, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb и Bi. Уровень загрязнения варьируется: умеренное – для Mo, Bi и Sn (Igeo=1,5–3), от умеренного до сильного – для Cu (Igeo=4), сильное – для Zn Cd, Sb и Pb (Igeo=5–8), а для Hg (Igeo=59) выявлено экстремальное загрязнение. Вероятно, высокая степень накопления ПТЭ обусловлена их сорбцией на природных минеральных частицах и образованием отдельных «нанофаз» в результате антропогенных процессов. Значения Igeo в НЧ оказались до трех раз выше, чем в исходных образцах пыли, что свидетельствует о большей подверженности НЧ загрязнению по сравнению с микрочастицами.



KK	Степень накопления
$\leq 2$	Минимальное накопление
2-5	Умеренное накопление
5-20	Значительное накопление
20-40	Очень высокое накопление
$\geq 40$	Чрезвычайно высокое накопление

$$KK = \frac{C_i(\text{наночастиц})}{C_i(\text{исходный образец})} \quad (1)$$

$I_{geo}$	Степень загрязнения
$< 0$	Нет загрязнения
0-1	Нет загрязнения/ умеренное загрязнение
1-2	Умеренное загрязнение
2-3	Умеренное / сильное загрязнение
3-4	Сильное загрязнение
4-5	Сильное/экстремальное загрязнение
$\geq$	Экстремальное загрязнение

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_i(\text{наночастиц})}{1.5 * B_i} \right] \quad (2)$$

где,  $B_i$  — это геохимическое фоновое значение элемента (i) в верхней континентальной коре

Рисунок 3. Коэффициенты концентрирования ( $A_1$  и  $A_2$ ) и индексы геоаккумуляции  $I_{geo}$  (Б), рассчитанные для микроэлементов в НЧ, выделенных из московской пыли.

Для иллюстрации накопления микроэлементов в НЧ городской пыли Москвы были построены карты пространственного распределения  $I_{geo}$  для Cu, Sb, Zn и Hg — элементов с наибольшими и средними значениями КК и  $I_{geo}$  (рис. 4). Закономерности пространственного распределения НЧ не выявлены, тогда как для исходных образцов пыли установлено, что наименее загрязнённые пробы собраны в парках, наиболее загрязненные — вблизи магистралей и жилых кварталов. Вероятно, высокая подвижность НЧ в городской среде приводит к их достаточно равномерному распределению и затрудняет идентификацию локальных источников.

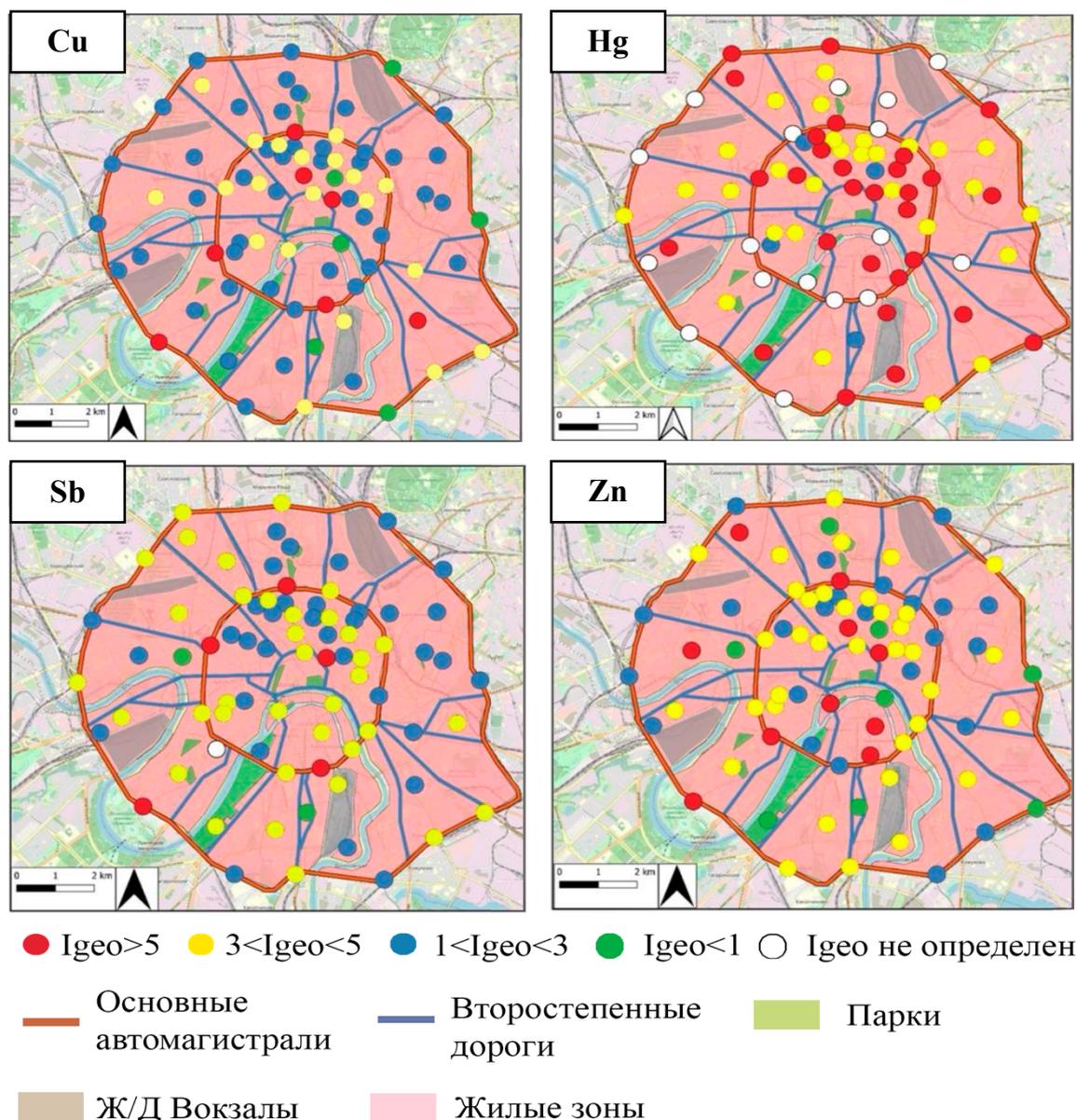


Рисунок 4. Пространственное распределение  $I_{geo}$ , рассчитанного для Cu, Hg, Sb и Zn в НЧ московской городской пыли в зависимости от места отбора проб

Для определения источников поступления элементов в НЧ городской пыли использовали МГК (рис. 5А). Выявление источников НЧ городской пыли проводили на основе концентраций Li, Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Sb, Tl, Pb и Bi, так как другие элементы

в 20% образцов находились ниже предела обнаружения. Установлено, что природные и антропогенные источники вносят сопоставимый вклад в поступление НЧ (рис. 5б). Основной процесс – эрозия почвы (45%), ответственный за накопление Li, Al, Fe и Tl. Второй по значимости источник – невыхлопные выбросы транспорта (35%), связанные с износом тормозных колодок, шин и деталей автомобилей, что приводит к поступлению Cu, Zn, Sb, Pb и Bi. Третий источник (3%) – износ металлических конструкций и дорожного покрытия, связанный с разрушением городских объектов и элементов транспортной инфраструктуры, что приводит к накоплению Cr. Количество выявленных источников поступления НЧ (3 источника) оказалось меньше, чем у исходных образцов пыли (4 источника), что вероятно объясняется их высокой подвижностью и перемешиванием в атмосфере. Для точной оценки вкладов источников дополнительно применена МЛР, позволившая количественно определить влияние каждого фактора.

А)

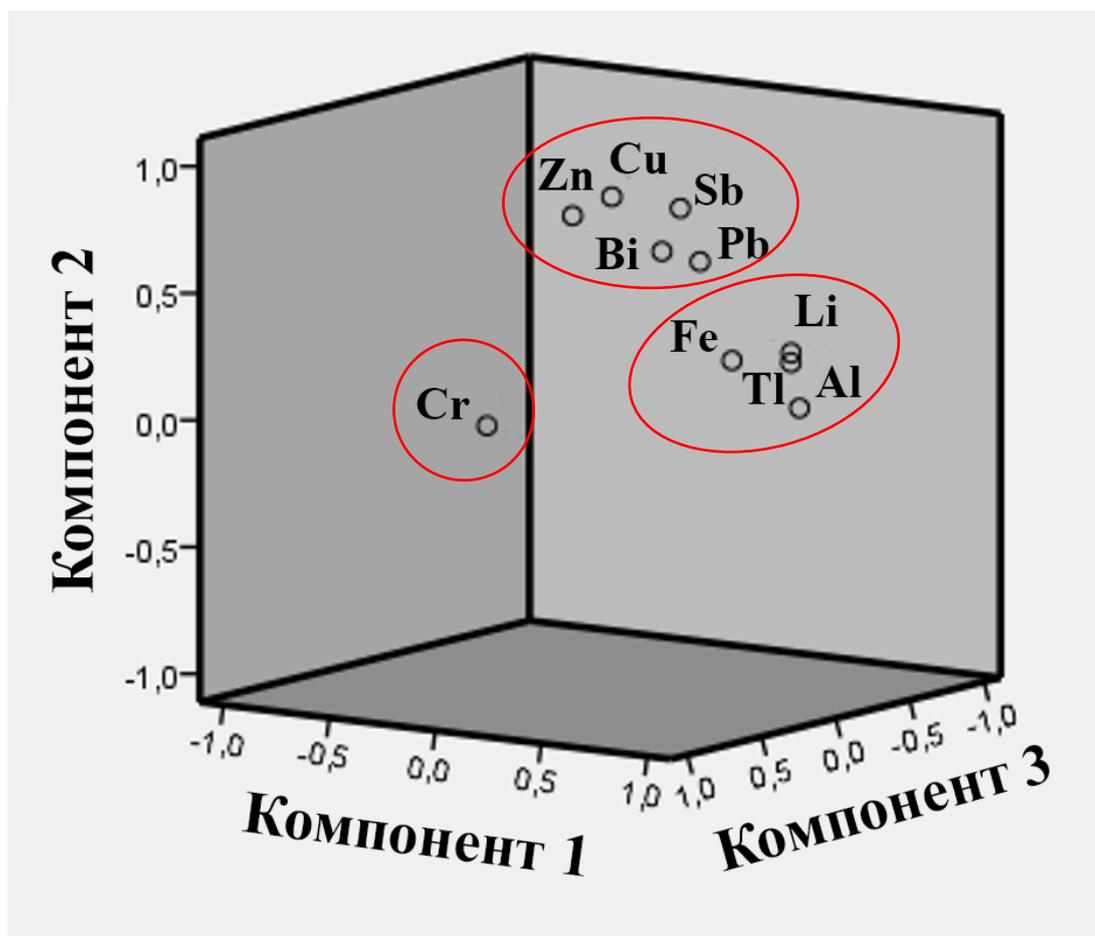




Рисунок 5. А) 3D-график коэффициентов главных компонент (нагрузок), полученных для микроэлементов в НЧ московской городской пыли Б) Вклад различных источников в поступление НЧ городской пыли Москвы, полученный с помощью анализа главных компонент (МГК) с множественной линейной регрессией

Следующим этапом работы стало выявление антропогенных источников поступления золота в московскую городскую пыль. Образцы были проанализированы методом МС-ИСП и исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что содержание золота в ряде проб превышает 1 мкг/г, достигая в отдельных случаях 30–35 мкг/г; частицы размером 2–3 мкм содержат до 99 % золота, что позволяет исключить ювелирные изделия в качестве его источника. На основании пространственного распределения образцов по карте отбора сделан вывод о вероятной связи золота с износом позолоченных куполов церквей.

В рамках исследования оценено распределение Pt и Pd в дорожной пыли Москвы. Методом ЛД установлено, что основная часть илистой фракции пыли, полученной при помощи центрифугирования, представлена микрочастицами (1–10 мкм), тогда как НЧ (<100 нм) составляют 5–7%. Содержание Pt и Pd в пыли было определено методом МС-ИСП. Средние концентрации Pt и Pd составили 35 и 235 нг/г, что согласуется с данными для других мегаполисов, таких как Гонконг, Пекин и Торонто. Наибольшие концентрации благородных металлов зафиксированы в районах с интенсивным движением транспорта, тогда как в парковых зонах они не обнаружены, что подтверждает их антропогенное происхождение.

Анализ методом МС-ИСП-ЕЧ показал, что 88–94% Pt и Pd связаны с микрочастицами, а 1,6–1,8% – с наночастицами. (рис. 6).

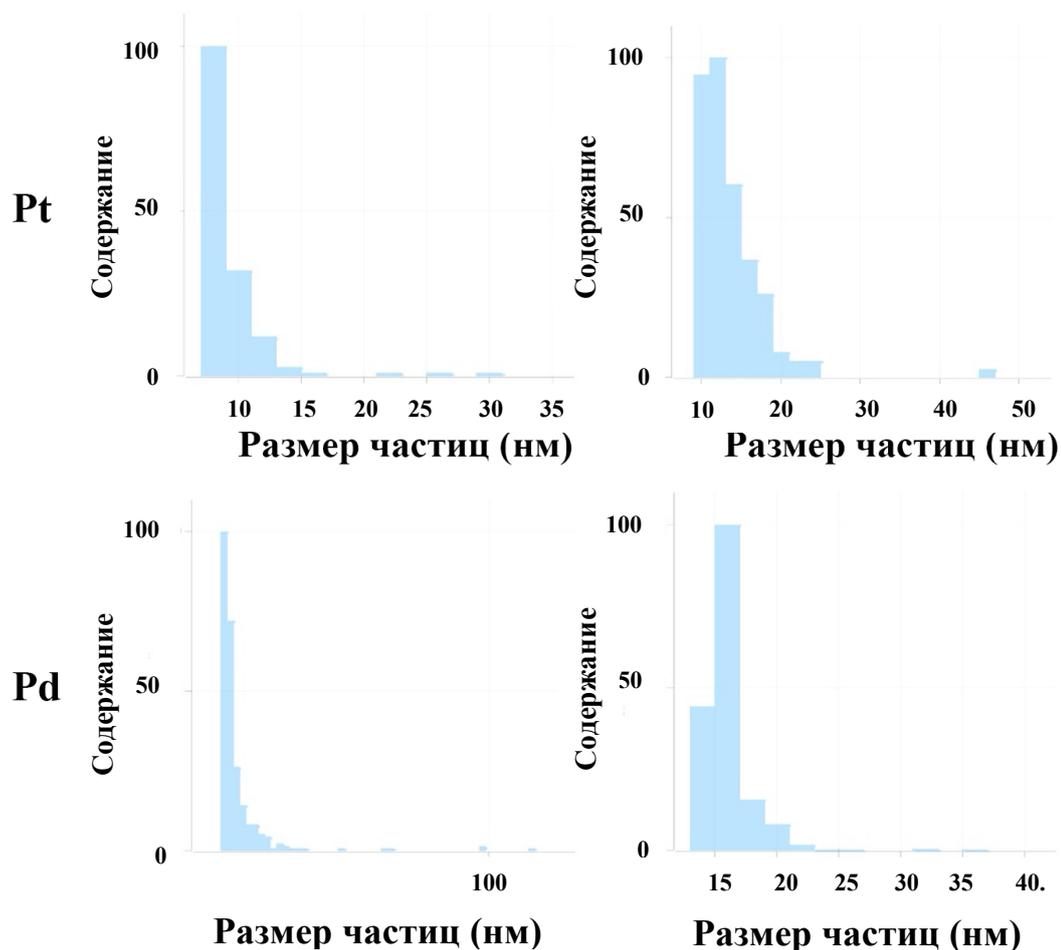


Рисунок 6. Распределения размеров НЧ Pt и Pd, полученные методом МС-ИСП-ЕЧ

Кроме того, проведена оценка содержания Pt и Pd в водорастворимой фракции. (рис. 7). Согласно полученным результатам, растворимые формы Pt составляют порядка 10%, Pd - 4% от общего содержания металлов. Большее содержание Pt в водорастворимой фракции, вероятно, объясняется большей стабильностью ее гидроксокомплексов по сравнению с менее растворимыми хлоридными и гидратированными формами Pd.

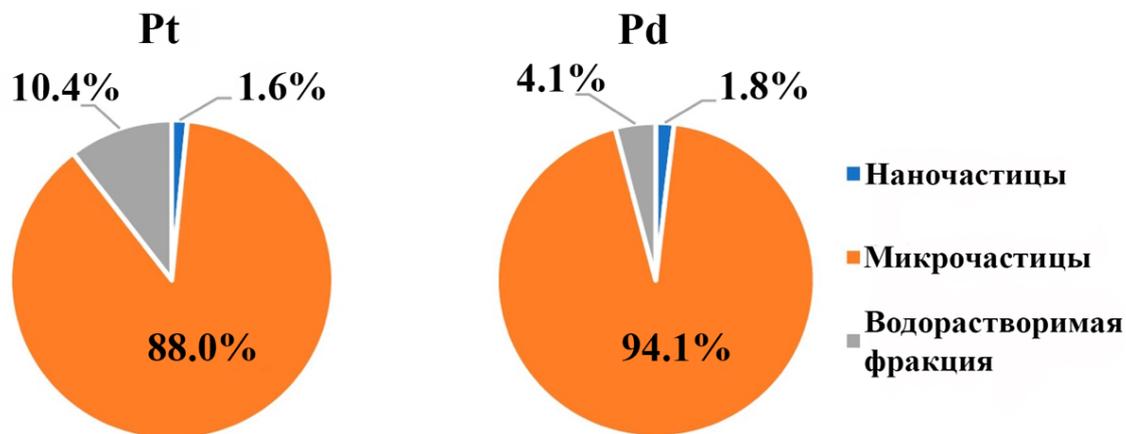


Рисунок 7. Распределение Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы

В четвертой главе на примере пепла вулкана Карымский оценена эффективность шести способов пробоподготовки и двух элюентов – деионизированной

воды и пирофосфата натрия – для выделения НЧ в ВСК. Оптимизированные условия выделения НЧ апробированы на пепле вулкана Жупановский, после чего проведено выделение фракций НЧ из пепла 9 действующих вулканов Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский. Выделенные фракции были исследованы методами элементного анализа, полученные данные сопоставлены с литературными и экспериментальными данными об элементном составе лав, вулканических газов и пеплов соответствующих вулканов с целью выявления взаимосвязи составов.

Оптимизация условий выделения НЧ в ВСК с использованием в качестве элюента 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  из пепла Карымского вулкана проводилась с использованием трех методик пробоподготовки:

1. Диспергирование только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в течение 24 ч.
2. Последовательное диспергирование в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (по 24 ч).
3. Выделение без предварительного диспергирования в солевых растворах.

Для сравнения эффективности исследуемых методик пробоподготовки также было проведено выделение НЧ вулканического пепла с использованием деионизованной воды в качестве элюента по аналогичным схемам. Установлено, что использование деионизованной воды в качестве элюента позволяет выделить лишь 0.09 мг НЧ из 1 г пепла, в то время как применение 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  без предварительного диспергирования увеличило выход НЧ в 6 раз (до 0.58 мг), диспергирование в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в течение 24 ч позволило выделить 0.99 мг НЧ, а последовательное диспергирование в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – в 10 раз (до 1.02 мг) (табл. 2). Таким образом, использование 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  с предварительным диспергированием в солевых растворах значительно повышает эффективность выделения НЧ.

Анализ размерного распределения выделенных фракций НЧ методом ЛД показал, что выделенные фракции НЧ пепла вулкана Карымский имеют размеры в диапазоне 56–130 нм (средний размер 90 нм), при диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 60–200 нм (средний размер 100 нм) при последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Элементный состав выделенных фракций НЧ изучали методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Показано, что использование  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  позволяет определить микроэлементы (Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Cs, Eu, Tb, Tm, Ta, W, Tl, Bi), которые находились ниже предела обнаружения при использовании деионизованной воды.

Таким образом, наиболее эффективное выделение НЧ из вулканического пепла обеспечивают две методики с применением 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента: диспергирование только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и последовательное диспергирование в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

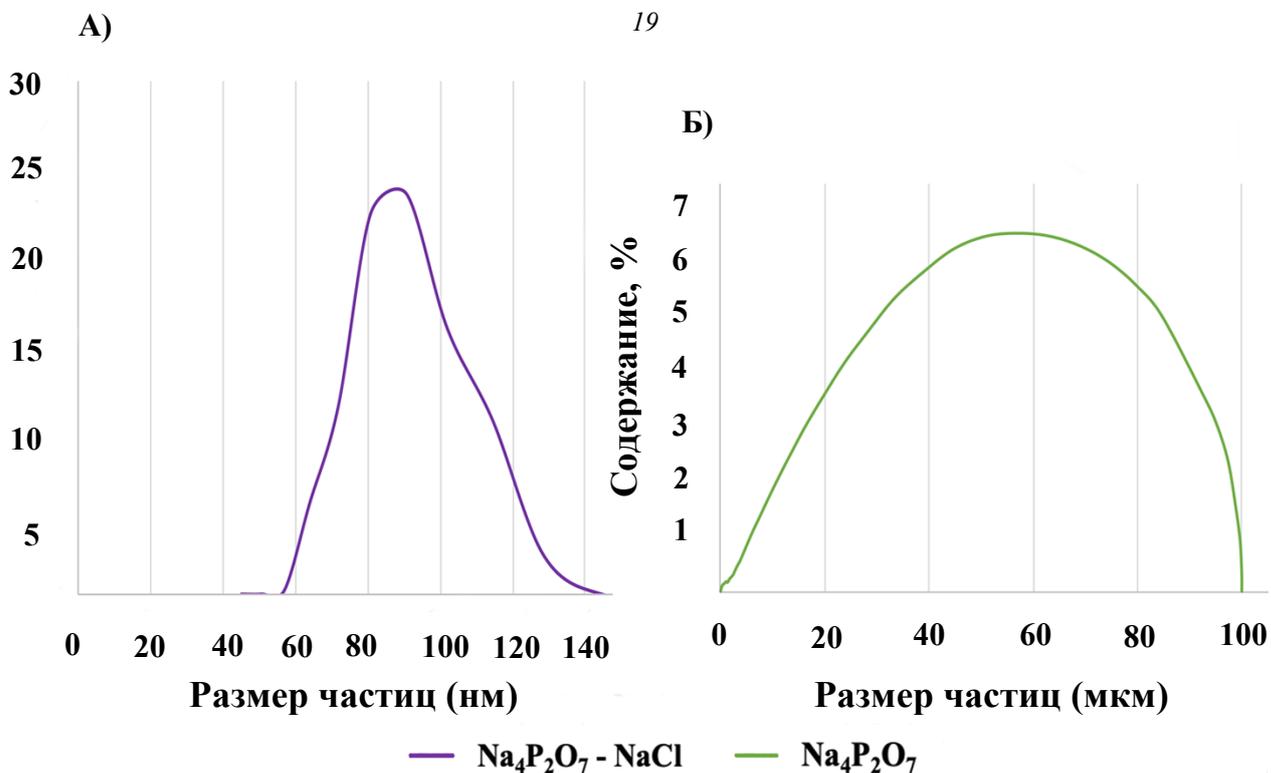
Таблица 2. Массы выделенных фракций НЧ пепла вулкана Карымский в зависимости от методики пробоподготовки и используемого элюента

№	Элюент	Методика выделения	$m_{\text{фракции наночастиц}}$ , МГ
1	2 мМ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Последовательное диспергирование в $\text{NaCl}$ и в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,99
2		Диспергирование в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1,02
3		Без предварительного диспергирования	0,58
4	$\text{H}_2\text{O}$	Последовательное диспергирование в $\text{NaCl}$ и в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,12
5		Диспергирование в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,12
6		Без предварительного диспергирования	0,09

Две выбранные методики были апробированы на пепле вулкана Жупановский. Результаты показали, что масса выделенных НЧ при диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  оказалась в три раза больше (2.64 мг по сравнению с 0.86 мг при последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Вероятно, это связано с образованием нерастворимых фосфатов кальция, что подтверждается повышенным содержанием Са в выделенных фракциях НЧ ( $19 \pm 2\%$  по сравнению с  $5.5 \pm 0.9\%$ ). Визуально данный эффект сопровождался помутнением суспензии НЧ. Можно предположить, что методика с предварительным диспергированием в  $\text{NaCl}$  обеспечила замещение  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ , что привело к удалению  $\text{Ca}^{2+}$  и исключению образования нерастворимых фосфатов.

Анализ размерного распределения фракций НЧ пепла вулкана Жупановский методом ЛД выявил различия в размерном распределении в зависимости от методики: При последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  размер НЧ варьировался в диапазоне 57–129 нм (средний размер 81 нм) (рис. 8А). При диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (рис. 8Б) размерное распределение выделенных частиц оказалось в микрометровом диапазоне и составило 0.013–100 мкм (средний размер частиц 63 мкм), что также, вероятно, свидетельствует об образовании микрочастиц нерастворимых солей  $\text{Ca}^{2+}$ .

Также отмечено значительное различие в результатах элементного анализа НЧ пепла вулканов Карымский и Жупановский при использовании различных методик пробоподготовки: диспергирования в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и последовательного диспергирования в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Ранее было показано, что значения КК для элементов Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb и Bi в НЧ пеплов различных вулканов Камчатки находилось в диапазоне 5–535.



Жупановского А) с последовательным диспергированием в 0,1 NaCl и 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  Б) с предварительным диспергированием в 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Обе фракции выделены с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента

Рассчитанные КК для НЧ пепла вулкана Карымский для Cu, Tl и Pb находятся в диапазоне 6–35 и не зависят от примененной методики пробоподготовки. В частности, КК Cu составил 14, Tl — 7 и 6, Pb — 35 и 32 соответственно при использовании разных методик пробоподготовки (рис. 9). В случае вулкана Жупановский обнаружены значительные различия в значениях КК в зависимости от способа пробоподготовки. При диспергировании 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  коэффициенты концентрирования Cu, Tl и Pb варьировались в диапазоне 0.6–1.8, что значительно ниже значений КК для НЧ, выделенных с использованием последовательного диспергирования в 0.1 М NaCl и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (5–10).

Установлено, что предварительное диспергирование образца пепла только 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  приводит к заниженным значениям КК. Таким образом, методика пробоподготовки с последовательным диспергированием в 0.1 М NaCl и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  является более универсальной, обеспечивая эффективное выделение НЧ без искажения результатов анализа образцов, содержащих значительное количество подвижных форм кальция.

На следующем этапе работы было проведено исследование элементного состава НЧ пепла ряда действующих камчатских вулканов: Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского, Жупановского, Карымского, Корякского и Безымянного. Выделение НЧ проводили в ВСК с использованием предварительно оптимизированных методик. В качестве элюента применяли раствор 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Перед проведением анализа пеплы просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм.

Для каждого образца вулканического пепла выполняли три параллельных выделения НЧ. Средние массы полученных фракций НЧ представлены в таблице 3.

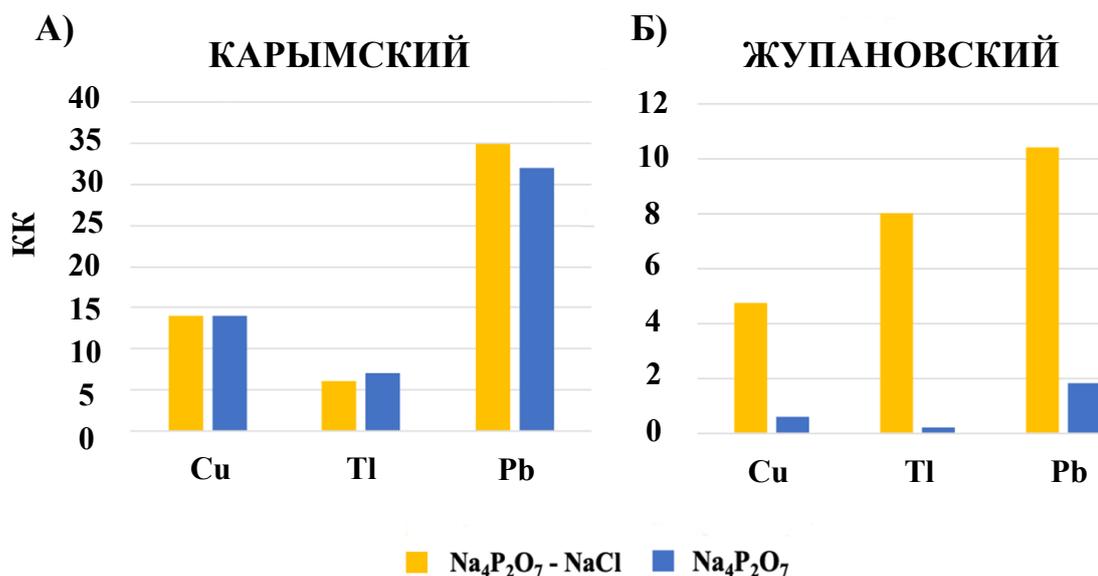
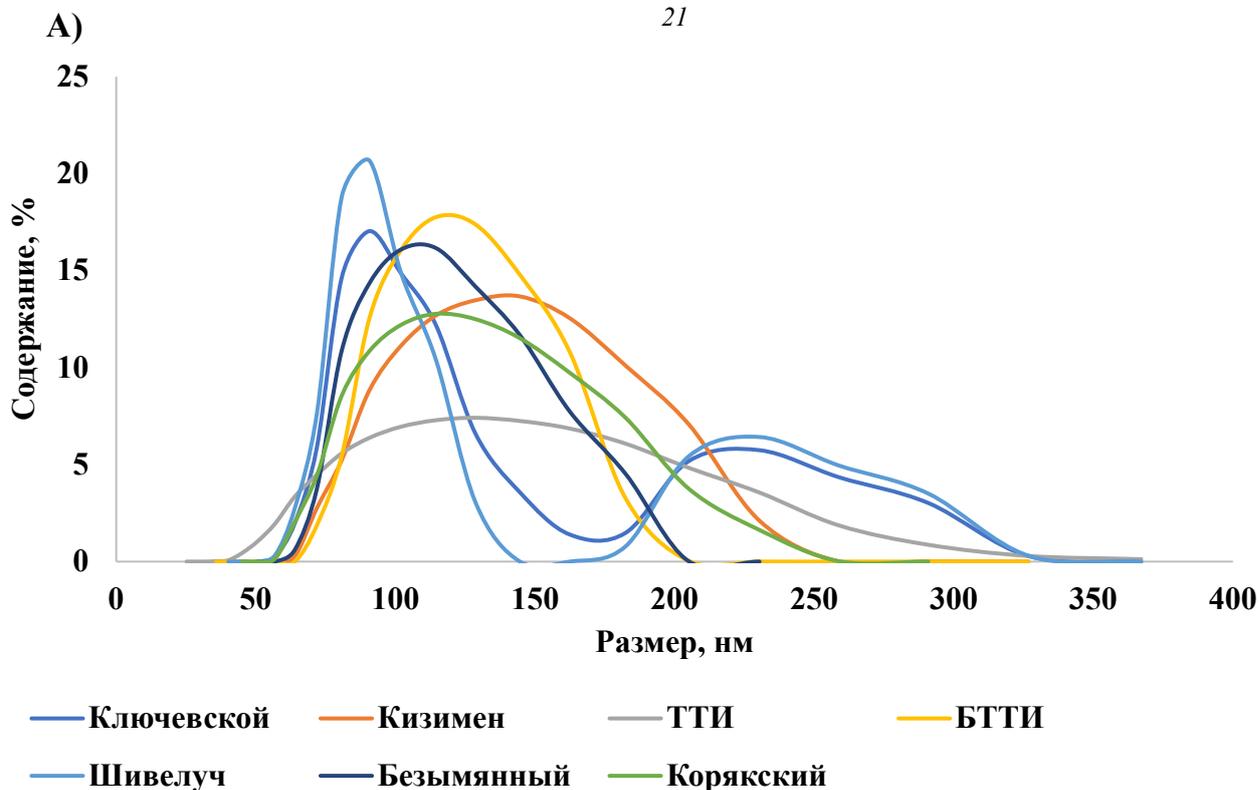


Рисунок 9. КК ряда элементов во фракциях НЧ вулканического пепла Карымского и Жупановского, выделенные в ВСК с использованием различных способов пробоподготовки и с использованием 2мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в качестве элюента

Таблица 3. Массы полученных в ВСК фракций НЧ пепла вулканов Камчатки,  $n=3$

№	Вулкан		$m$ фракции наночастиц·МГ
1	Толбачик	БТТИ	0.82±0.06
2		ТТИ	0.9±0.1
3	Кизимен		0.8±0.2
4	Шивелуч		0.6±0.1
5	Ключевской		0.3±0.2
6	Корякский		0.36±0.02
7	Безымянный		0.4±0.1

Анализ размерного распределения НЧ, проведённый методом ЛД, показал, что для НЧ пеплов Ключевского и Шивелуча получено бимодальное распределение с характерными размерами 90 нм и 230 нм. Средние размеры частиц в НЧ пепла Толбачика (БТТИ) составляют 115 нм, ТТИ — 130 нм, Кизимена — 145 нм, Безымянного и Корякского — 102 и 104 нм соответственно (рис. 10). Также выделенные фракции частиц были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan MiraLMU, Чехия). В качестве примера на рисунке 10 представлены микрофотографии НЧ, выделенных из образцов пеплов Толбачика (БТТИ, ТТИ), Ключевского и Шивелуча.



Б)

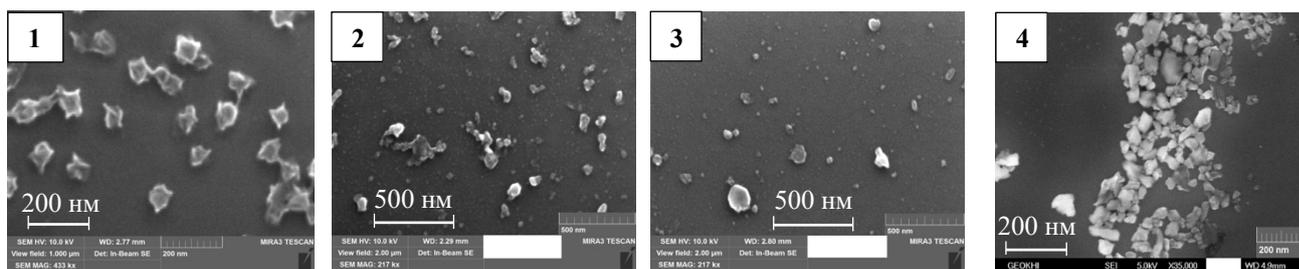


Рисунок 10. А) Распределение размеров НЧ, выделенных из вулканического пепла Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского Корякского и Безымянного, с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента, измеренное с помощью метода ЛД Б) Микрофотографии фракций НЧ вулканического пепла БТТИ (1), Ключевского (2), ТТИ (3) и Шивелуча (4)

Далее был проведен элементный анализ НЧ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Полученные данные сопоставлены с литературными сведениями о химическом составе лавы, вулканических газов и пепла. Показано, что элементный состав пепла и лавы вулканов в целом сопоставим, тогда как явная взаимосвязь с составом вулканических газов для исследуемых образцов не выявлена, что, вероятно, связано со сложностью пробоотбора газов и ограниченностью данных в литературе (рис. 11).

Показано, что НЧ вулканического пепла отличаются повышенным содержанием ряда ПТЭ (Ni, Cu, As, Se, Te, Ag, Hg, Tl, Pb, Bi) по сравнению с их содержанием в исходном пепле. Для количественной оценки были использованы КК. Выявлено, что КК для изученных элементов варьируются в широком диапазоне – от 10 до 207. Наиболее высокие значения КК (60–207) выявлены для Hg, Ag, Se, Bi и Pb, что указывает на их накопление в НЧ (рис. 12).

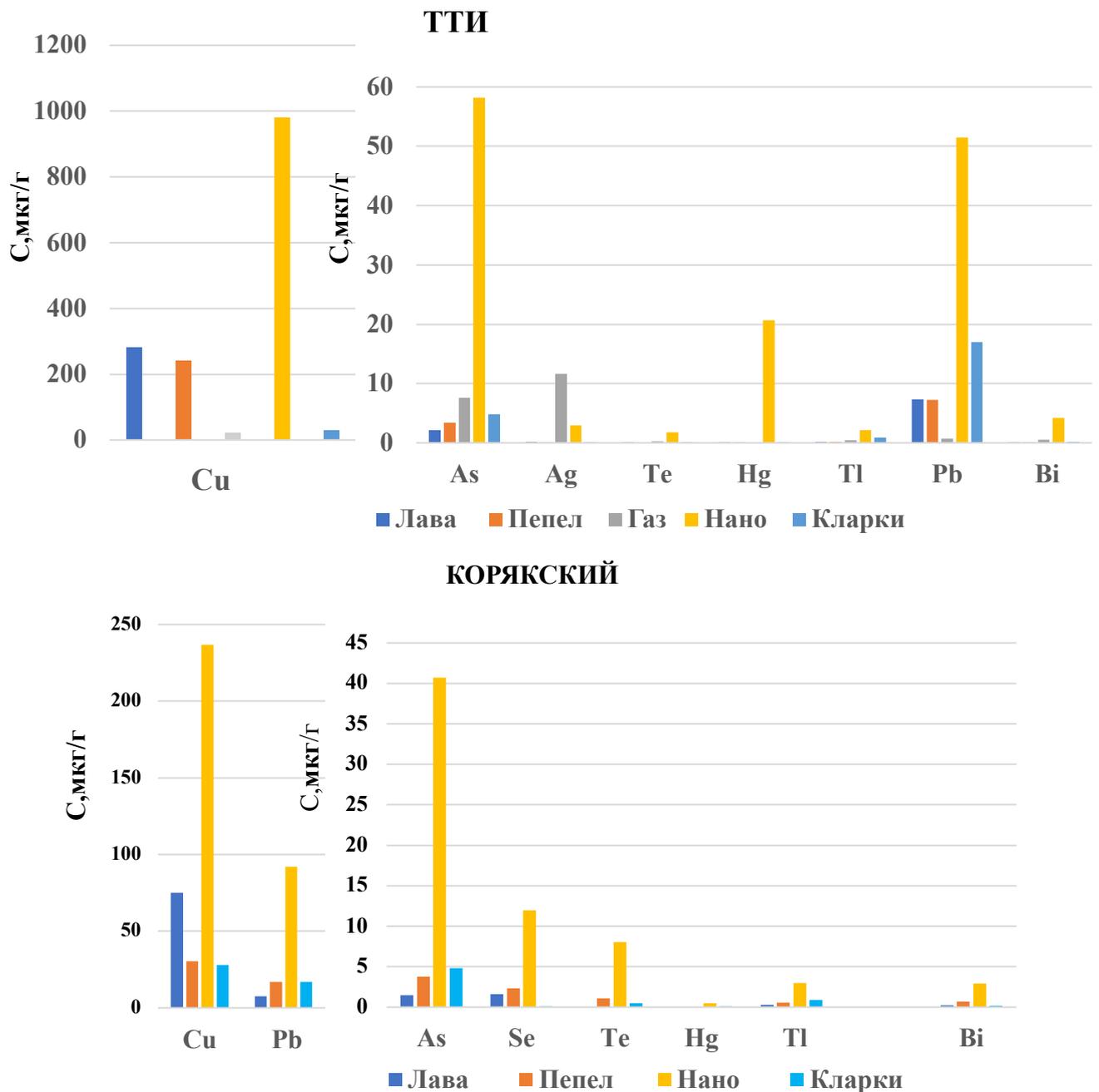


Рисунок 11. Диаграмма распределения ПТЭ в лаве, вулканических газах, пепле, и НЧ пепла вулканов Толбачик (ТТИ) и Корякский

Особый интерес представляет Cu, которая демонстрирует высокие значения КК и значительные абсолютные концентрации в НЧ. Для базальтовых вулканов (Толбачик, Ключевской) концентрация Cu в НЧ достигает 1000–1800 мкг/г, что в 3–4 раза превышает её содержание в НЧ вулканов кислого состава (Кизимен, Шивелуч, Корякский, Безымянный, Жупановский, Карымский), где оно составляет 300–400 мкг/г. При этом явная взаимосвязь между значениями КК для других элементов и типом магматизма вулкана (основной состав или кислый) не установлена (рис. 11).

Рассмотрены возможные механизмы образования НЧ, включая конденсацию элементов из газовой фазы и механическое дробление породы при извержениях. Несмотря на полученные высокие КК для летучих элементов (Hg, Se, Bi), отмеченную

ранее зависимость между летучестью некоторых ПТЭ и их способностью накапливаться в НЧ вулканического пепла, сделать однозначный вывод о том, что механизм их образования связан только с конденсацией из газовой фазы в виде индивидуальных наночастиц элементов или их соединений, не представляется возможным. Вероятнее всего, образование НЧ связано с рядом процессов, протекающим по разным механизмам, в частности дроблением породы и конденсацией из газовой фазы.

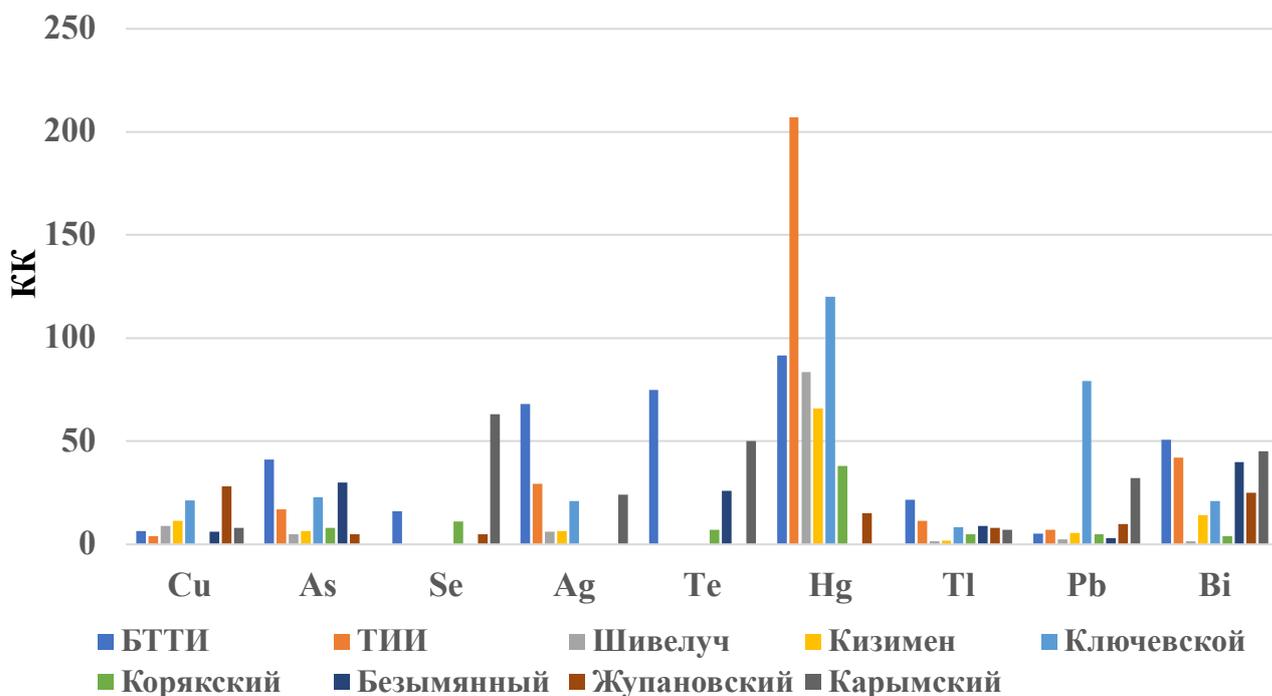


Рисунок 12. Коэффициенты концентрирования ПТЭ в наночастицах пепла вулканов: Толбачик: БТТИ (Южный прорыв), ТТИ, Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский

### Выводы

1. Проведено исследование НЧ, выделенных из 78 образцов осевшей пыли Москвы. Найдены высокие концентрации потенциально токсичных элементов, таких как Cu, Hg, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb и Bi. Согласно рассчитанным Igeo, уровень загрязнения НЧ варьируется: для Mo, Bi и Sn — умеренное загрязнение, для Cu — от умеренного до сильного, для Zn, Cd, Sb и Pb — сильное, а для Hg зафиксировано экстремальное загрязнение. Установлено, что уровень загрязнения не зависит от типа зон (парки, жилые районы, дороги), так как НЧ достаточно равномерно распределяются по городу.
2. Проведена идентификация источников поступления микроэлементов в НЧ городской пыли с использованием метода главных компонент и множественной линейной регрессии. Выделено три основных источника: первый компонент (вклад 45%) — эрозия почв (Li, Al, Fe, Tl); второй (35%) — невыхлопные выбросы транспорта (Cu, Zn, Sb, Pb, Bi); третий (3%) — износ металлических

конструкций и дорожного покрытия (Cr). Результаты показали, что суммарный вклад антропогенных источников сопоставим с природным. Меньшее количество выявленных источников (3 источника) по сравнению с исходными образцами городской пыли (4 источника), вероятно, связано с высокой подвижностью НЧ, что затрудняет точную идентификацию дополнительных источников.

3. Предложена новая методика выделения НЧ из вулканического пепла. Оценена эффективность шести способов пробоподготовки и двух элюентов (деионизованной воды и пирофосфата натрия) для извлечения НЧ из вулканического пепла с помощью проточного фракционирования в ВСК. Показано, что наиболее эффективным элюентом является 2 мМ раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , использование которого после предварительной обработки образца солевыми растворами 0,1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  обеспечивает увеличение массы выделяемой фракции в 10 раз по сравнению с деионизованной водой, что позволяет определять элементы, находившиеся в ряде пеплов ниже предела обнаружения (Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Cs, Eu, Tb, Tm, Ta, W, Tl, Bi).
4. Выделены НЧ из пепла 9 действующих вулканов Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский, их элементный состав был определен и сопоставлен с составом исходных пеплов и литературными данными о составе лавы и газов. Составы пепла и лавы оказались очень близкими, однако взаимосвязь с составом вулканических газов для исследуемых образцов не установлена. В НЧ выявлено повышенное содержание потенциально токсичных элементов (Ni, Cu, As, Te, Ag, Hg, Tl, Pb, Bi), коэффициенты концентрирования относительно исходных образцов составили от 10 до 207, наибольшие значения выявлены для Cu, Hg, Ag, Bi и Pb. Содержание Cu в НЧ вулканов основного состава (Толбачика и Ключевского) в 3-4 раза выше, чем в пеплах вулканов Камчатки кислого состава.
5. Сделано предположение, что образование НЧ вулканического пепла протекает по двум возможным механизмам: конденсация из газовой фазы в виде отдельных нанофаз элементов или их соединений и дробление изверженных пород.

**Основные результаты изложены в следующих публикациях:**

### Статьи

1. Anton S. Brzhezinskiy, Alexandr I. Ivaneev, Vasily K. Karandashev, Natalia N. Fedyunina, Mikhail S. Ermolin, Petr S. Fedotov. Nanoparticles of dust as an emerging contaminant in urban environments. *Environ Geochem Health* 46, 367 (2024).
2. Anton S. Brzhezinskiy, Alexandr I. Ivaneev, Vasily K. Karandashev, Mikhail S. Ermolin, Petr S. Fedotov. Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of

potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia, *Chemosphere*, Volume 321, April 2023, 138142

3. **Anton S. Brzhezinskiy**, Mikhail S. Ermolin, Alexandr I. Ivaneev, Natalia N. Fedyunina, Vasily K. Karandashev and Petr S. Fedotov. Distribution of Platinum and Palladium between Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Fractions of Road Dust. *Molecules* 2022, 27, 6107.
4. **Бржезинский А.С.**, Ермолин М.С., Иванеев А. И., Карандашев В.К., Мохов А.В. и Федотов П.С. Антропогенный источник золота в московской городской пыли. *Журнал аналитической химии*, 2022, Т. 77, № 10, с. 956-966.
5. **Бржезинский А.С.**, Ермолин М.С., В.К. Карандашев, П.С. Федотов. Оптимизация способов пробоподготовки для повышения эффективности выделения наночастиц из образцов окружающей среды. *Журнал аналитической химии*, 2025, Т. 80, № 9. С 937-948.

### **Тезисы докладов**

1. Бржезинский А.С., Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С., «Выделение и анализ наночастиц городской пыли Москвы при идентификации антропогенных и природных источников их образования». XXII Менделеевском съезд по общей и прикладной химии. (г. «Сириус», 2024).
2. Бржезинский А.С., Ермолин М.С., Шиловреева С. Н., Федотов П.С. «Развитие методологии выделения наночастиц вулканических пеплов». XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (г. «Сириус», 2024).
3. Бржезинский А.С., Ермолин М.С., Шиловреева С.Н., Федотов П.С. «Выделение и анализ наночастиц вулканического пепла» Всероссийский Ежегодный Семинар по Экспериментальной Минералогии, Петрологии и Геохимии (Хитариада 2024).
4. Бржезинский А.С., Иванеев А.И., Федотов П.С., Ермолин М.С., Карандашев В.К. «Оценка содержания тяжелых металлов в городской пыли города Москвы и их потенциальной опасности для городских экосистем». Конференция «Экоаналитика» (Устный). IV съезд аналитиков России. 26-30 сентября 2022, г. Москва.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научным руководителям д.х.н. Федотову П. С. и к.г.-м.н. Шиловреевой С. Н., а также к.х.н. Ермолину М. С. и к.х.н. Иванееву А. И. за ценные рекомендации, поддержку и участие на всех этапах исследования. Особая благодарность к.х.н. Карандашеву В. К. и к.х.н. Федюниной Н. Н. за неоценимую помощь, участие в обсуждении результатов, планировании экспериментов и проведении анализа исследуемых образцов. Автор также признателен коллективам кафедры сертификации и аналитического контроля, лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС», а также лаборатории геохимии наночастиц ГЕОХИ РАН за содействие в выполнении работы.