

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУКИ  
(ГЕОХИ РАН)

---

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н. Федотов П. С.

к.г.-м.н. Шилюбрева С.Н.

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1. Наночастицы в природе .....	13
1.1.1. Наночастицы природного и антропогенного генезиса .....	14
1.1.2. Городская пыль .....	16
1.1.3. Вулканический пепел .....	18
1.1.4. Вулканы Камчатки. Классификация по химическому составу лав .....	20
1.4.2.1. Действующие вулканы Камчатки основного состава: Толбачик, Ключевской .....	21
1.4.2.1.1. Толбачик .....	21
1.4.2.1.2. Ключевской .....	26
1.4.2.2. Действующие вулканы Камчатки кислого состава: Шивелуч, Кизимен, Корякский, Жупановский, Карымский и Безымянный .....	28
1.4.2.2.1. Кизимен .....	28
1.4.2.2.2. Шивелуч .....	29
1.4.2.2.3. Корякский .....	30
1.4.2.2.4. Безымянный .....	31
1.4.2.2.5. Жупановский .....	32
1.4.2.2.6. Карымский .....	34
1.2. Методы выделения и разделения частиц .....	34
1.3. Методы изучения морфологии и гранулометрического состава .....	40
1.4. Методы анализа частиц .....	43
1.5. Особенности изучение химического состава и свойств наночастиц окружающей среды .....	44
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 .....	45
ГЛАВА 2: АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	47
2.1. Исследуемые образцы .....	47
2.1.1. Городская пыль .....	47
2.1.2. Вулканический пепел .....	49
2.2. Используемые реагенты .....	50
2.3. Посуда и лабораторные принадлежности .....	51
2.4. Аппаратура и техника эксперимента .....	51
2.4.1. Пробоподготовка образцов .....	51
2.4.1.1. Московская городская пыль .....	51
2.4.1.2. Вулканический пепел .....	51

2.4.2. Выделение фракций наночастиц.....	52
2.4.3. Изучение гранулометрического состава выделяемых фракций НЧ и их осаждение на фильтры .....	54
2.4.4. Элементный анализ исходных образцов и выделенных фракций НЧ городской пыли Москвы и пеплов вулканов Камчатки <sup>2</sup> .....	55
2.5. Расчёт индекса геоаккумуляции и коэффициентов концентрирования .....	58
2.6. Многомерный статистический анализ .....	59
2.7. Определение Pt и Pd в илстой фракции московской городской пыли методом МС-ИСП-ЕЧ .....	60
2.7.1. Выделение илстой фракций из образцов дорожной пыли .....	60
2.7.2. Определение Pt и Pd .....	60
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА, ВЫЯВЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ МОСКВЫ.....	62
3.1. Изучение элементного состава и свойств наночастиц г. Москвы .....	62
3.2. Оценка степени загрязнения наночастиц городской пыли микроэлементами .....	68
3.3. Источники наночастиц в городской пыли .....	72
3.4. Распределение Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы.....	77
3.4.1. Содержание Pt и Pd в образцах городской пыли .....	77
3.4.2. Размерное распределение частиц илстых фракций дорожной пыли.....	79
3.4.3. Концентрация Pt и Pd в образцах дорожной пыли.....	79
3.4.4. Распределение Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы.....	81
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3 .....	83
ГЛАВА 4: ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ .....	85
4.1. Проблемы выделения наночастиц из вулканического пепла и возможные пути их решения .....	85
4.2. Оптимизация условий выделения наночастиц пепла вулкана Карымский и Жупановский с использованием метода проточного фракционирования в ВСК .....	87
4.3. Исследование элементного состава наночастиц пепла действующих вулканов Камчатки: Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского, Жупановского, Карымского, Корякского и Безымянного .....	95
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 .....	128
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	130

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
------------------------	-----

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НЧ- наночастицы;

ПФП – фракционирование в поперчном силовом поле;

Сед- ПФП – седиментационное ПФП;

ВСК – вращающаяся спиральная колонка;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

МС-ИСП-ЕЧ - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме единичных частиц;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭРС – энергодисперсная рентгеновская спектроскопия;

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновской спектроскопия;

ЛД – лазерная дифракция;

МУС – многоугловое светорассеяние;

ДС – динамическое светорассеяние;

БТТИ – Большое Толбачинское Трещинное Извержение;

ТТИ – Толбачинское Трещинное Извержение;

ПТЭ – потенциально токсичные элементы;

ПО- предел обнаружения;

ДИ – доверительный интервал

ТТК – третье транспортное кольцо Москвы;

СВ – северо-восток;

ЮВ – юго-восток;

ЮЗ – юго-запад;

СЗ – северо-запад;

СО – стандартное отклонение;

ОСО – относительное стандартное отклонение;

КО – коэффициент обогащения;

КК – коэффициент концентрирования;

МГК – метод главных компонент

## ВВЕДЕНИЕ

**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: высокими 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 индустриальных 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 170. 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) 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.

## ГЛАВА 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Наночастицы (НЧ) поступают в окружающую среду как в результате природных процессов — таких как вулканическая активность, эрозия почв и горных пород, ландшафтные пожары, — так и вследствие техногенного воздействия, включая промышленные выбросы и обращение с отходами [1,2]. Эти частицы представляют собой неотъемлемый компонент природной среды. Благодаря высокой удельной поверхности НЧ способны аккумулировать различные элементы, включая потенциально токсичные (ПТЭ), перемещаться на значительные расстояния и проникать в различные биосистемы. Их изучение важно как для оценки рисков воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды, так и для понимания механизмов природных и антропогенных процессов. Исследование НЧ представляет собой многоэтапную задачу, включающую процедуры выделения, морфологического и гранулометрического описания, а также количественного и качественного анализа состава. В данной главе рассматриваются физико-химические характеристики, особенности поведения НЧ в природных средах и их потенциальная токсичность, а также методические подходы, применяемые для извлечения, идентификации и последующего анализа [1].

### 1.1. Наночастицы в природе

Нано- и субмикронные частицы (НЧ и СМЧ) присутствуют в природной среде с древнейших времён, являясь продуктами разнообразных природных процессов — таких как вулканические извержения, пылевые штормы, почвенная эрозия и ландшафтные пожары [3]. В соответствии с современными представлениями, к наночастицам относят объекты с характерным размером от 1 до 100 нм хотя бы в одном из измерений, тогда как субмикронными принято считать частицы, размер которых находится в пределах 100 нм — 1 мкм [4,5]. НЧ, циркулирующие в окружающей среде, могут отличаться по морфологии — встречаются, например, формы в виде наностержней, наносфер, нанопластин и нановолокон. Эти частицы склонны к агрегации и образованию устойчивых агломератов, обладающих отличными от индивидуальных частиц свойствами [6]. В связи с этим субмикронный диапазон размеров (до 1000 нм) требует отдельного внимания при анализе природных систем, поскольку агрегаты могут оказывать значительное влияние на физико-химические характеристики среды [7].

Такие полидисперсные природные матрицы, как почвы, вулканический пепел и осевшая пыль, содержат широкий спектр твёрдых частиц, включая фракции в нано- и субмикронном диапазоне. Эти частицы формируются как в ходе естественных, так и

техногенных процессов и могут мигрировать между различными геосферами — атмосферой, гидросферой и педосферой. При этом они способны связывать и переносить потенциально токсичные элементы и соединения [4], что потенциально может вызывать негативные последствия для экосистем, климата и здоровья человека [8–10]. Уровень их опасности определяется такими параметрами, как морфология, химический состав и размер. В связи с этим, при исследовании полидисперсных объектов особое внимание следует уделять наночастицам как наиболее активному и потенциально опасному компоненту. С учётом особенностей поведения и свойств, наночастицы заслуживают отдельного внимания при анализе природных дисперсных систем

Одной из ключевых характеристик наночастиц является значительно большая удельная поверхность по сравнению с микрочастицами, что обуславливает повышение их реакционной способности при уменьшении размеров [11].

Благодаря высокой удельной площади поверхности наночастицы (НЧ) обладают выраженной способностью к сорбции различных соединений, включая потенциально токсичные вещества и элементы (ПТЭ). Кроме того, физико-химические свойства НЧ — такие как химическая активность, оптические, электрические, магнитные и механические характеристики — существенно отличаются от свойств микро- и макрочастиц аналогичного состава. Эти особенности способствуют высокой подвижности НЧ в природных средах, повышенной проникающей способности [6,11] и высокой биодоступностью в окружающей среде [12,13]. Малые размеры НЧ позволяют им перемещаться на большие расстояния в атмосфере и гидросфере, а также проникать в живые организмы и биологические системы [11,14].

С учётом указанных факторов, как индивидуальные НЧ, так и их агрегаты потенциально представляют опасность как для здоровья человека, так и для состояния окружающей среды. Такие характеристики, как морфология, размерный и химический состав, а также структурные особенности, оказывают определяющее влияние на поведение и свойства НЧ [15–17]. Поэтому при разработке методических подходов к исследованию наночастиц и их агрегатов необходимо учитывать совокупность этих параметров [7].

### **1.1.1. Наночастицы природного и антропогенного генезиса**

Наночастицы, формирующиеся в окружающей среде, классифицируются по источникам происхождения на две основные группы: природные и антропогенные [4,11].

**Антропогенные наночастицы** подразделяются на два основных типа: синтетические, целенаправленно создаваемые человеком, и непреднамеренно образующиеся, или так называемые «случайные» [18].

Первые находят активное применение в таких сферах, как химия, биология, физика и медицина [15,19] Их используют при разработке электронных компонентов, покрытий для микросхем и процессоров, в составе косметических средств, пищевых добавок, лекарственных форм для таргетной доставки, а также в сенсорных системах, предназначенных для обнаружения биологических объектов [20–23]. Объём производства синтетических НЧ постоянно растёт, как и спектр их использования. При этом остаётся актуальным вопрос о возможных негативных последствиях их воздействия на здоровье человека и экосистемы [11]. Основные пути поступления этих наночастиц в окружающую среду связаны с этапами их синтеза, транспортировки, применения и утилизации. Значимыми источниками также являются косметика и средства личной гигиены (например, солнцезащитные кремы и зубные пасты) [24,25].

В отличие от них, «случайные» наночастицы образуются как побочные продукты промышленных процессов, сжигания топлива, износа материалов (в том числе тормозных колодок, шин и дорожного покрытия), добычи полезных ископаемых, работы авиационных двигателей и других техногенных источников [1,6,7]. В условиях города такие НЧ часто поступают в окружающую среду в результате производственной и строительной деятельности, коррозии и износа автотранспортных средств, а также при утилизации и переработке отходов [6,11,26,27] Наночастицы техногенного происхождения попадают в окружающую среду через выбросы пыли и газов, образующихся в производстве и коммунально-бытовом секторе [6]. Они оседают на поверхности воды и почвы, способствуя загрязнению как поверхностных, так и подземных водных ресурсов [25,28]. Эти НЧ легко переносятся воздушными и водными потоками, становясь частью природных полидисперсных систем [11,24].

Несмотря на активное применение наноматериалов в науке и технологиях, взаимодействие антропогенных НЧ с компонентами окружающей среды до конца не изучено [6,29]. Согласно оценкам, доля антропогенных наночастиц в атмосфере составляет порядка 10%, в то время как оставшиеся 90% приходятся на частицы природного происхождения [11,30].

**Природные наночастицы.** Различные природные явления и процессы, происходящие в биосфере, выступают в качестве источников образования природных наночастиц, которые непрерывно циркулируют между компонентами окружающей среды посредством воздушных и водных потоков. Такие НЧ отличаются широкой вариативностью по химическому составу и морфологии [31,32].

В зависимости от генезиса можно выделить несколько основных групп: наночастицы, формирующиеся при вулканических извержениях, пылевых бурях,

природных пожарах, при разрушении метеорных тел в атмосфере, а также НЧ, содержащиеся в морских аэрозолях, образующихся над акваториями океанов и морей. К природным НЧ также относят биогенные структуры — фрагменты растительного и животного происхождения, вирусы и другие компоненты биологического происхождения [33–36].

Наночастицы, возникающие в результате геохимических процессов, повсеместно присутствуют в природе и составляют неотъемлемую часть экосистем. Однако интенсивное изучение таких частиц началось лишь в последние десятилетия, чему способствовало развитие высокочувствительных аналитических методик [37]. Это привело к становлению отдельного научного направления — наногеохимии [38,39] ориентированной на исследование процессов формирования наноструктур в геологических системах и их влияния на геохимические циклы и распределение химических элементов [39]. Установлено, что природные наночастицы играют важную роль в биогеохимических и эволюционных процессах [40]. Так, предполагается, что минеральные нанофазы могли участвовать в ранней биомолекулярной самоорганизации и формировании элементов клеточных структур [41]. Кроме того, наночастицы, содержащие железо, способны выступать источником питательных веществ, стимулирующим продуктивность фитопланктона [42,43] и оказывать влияние на углеродный цикл в биосфере [44] а следовательно — и на изменение климата [40].

### 1.1.2. Городская пыль

Осевшая городская пыль на дорогах, зданиях и других объектах городской инфраструктуры, способна накапливать и распространять НЧ [45–47]. НЧ городской пыли занимают неотъемлемое место в экосистемах города, благодаря непрерывному процессу их формирования. Городской пыль содержит НЧ как природного, так и антропогенного происхождения [11,48]. К числу основных природных источников поступления наночастиц относят процессы педогенеза и литогенеза, включая выветривание и эрозию почв и горных пород [49]. Широкий спектр антропогенных процессов, включая транспортные и промышленные выбросы, строительство в городской черте, а также системы обращения с отходами, способствует поступлению НЧ в урбанизированную среду, где они впоследствии осаждаются и накапливаются в составе городской пыли [50–52]. Следует отметить, что НЧ городской пыли могут легко возвращаться в атмосферу под воздействием ветровых потоков, движения транспорта, строительных процессов и других антропогенных воздействий. НЧ городской пыли также могут мигрировать в городские водные экосистемы в результате выпадения осадков и стока с дорожных поверхностей [1,52,53]. В некоторых

случаях НЧ пыли антропогенного происхождения могут преобладать над природными [54,55]. Например, было установлено, что основными источниками наночастиц в воздухе города Лос-Анджелес, США, являются антропогенные источники, включая истирание шин, сжигание нефти, и др [56]. Источниками наночастиц в воздухе города Хат-Яй, Таиланд, были сжигание судового топлива, выхлопы транспорта, и др [52]. Как уже отмечалось выше, НЧ пыли имеют тенденцию к накоплению различных элементов, включая ПТЭ. Было показано, что концентрации некоторых элементов, а именно Cd, Pb, Cu, Ni, Cr и Bi, в НЧ пыли могут быть на два порядка выше по сравнению с микрочастицами пыли [12,27,50,57]. Более того, НЧ пыли характеризуются чрезвычайно высокой подвижностью в городских экосистемах и способностью проникать в живые организмы. НЧ могут легко переходить из осевшей пыли во взвешенное состояние и затем мигрировать на большие расстояния с воздушными и водными потоками, влияя на экосистемы [11,27,58]. Все городские экосистемы постоянно подвергаются воздействию НЧ пыли, содержащих ПТЭ, которые, в свою очередь, загрязняют городской воздух, почвы и воды, оказывая неблагоприятное воздействие на растения и животных [12,59]. Действительно, НЧ пыли могут представлять опасность для здоровья человека. Жители городов находятся в постоянном контакте с НЧ городской пыли. Выделяют три основных пути поступления НЧ в организм человека: ингаляционный (через дыхательные пути), пероральный (при проглатывании) и трансдермальный (через кожу) [60]. После проникновения в организм НЧ могут распространяться с током крови и лимфы, достигая различных органов и тканей, где они взаимодействуют с клетками и внутриклеточными структурами, включая ядро и митохондрии [11,50,61]. В зависимости от размеров и химического состава, НЧ способны вызывать окислительный стресс либо наносить механическое повреждение клеточным компонентам [62–64]. Такие воздействия рассматриваются как возможный фактор, связанный с развитием ряда заболеваний, включая сердечно-сосудистые и нейродегенеративные нарушения, рак лёгких, болезнь Паркинсона и др. [65–67]. Таким образом, НЧ городской пыли могут отрицательно влиять на экосистемы и здоровье горожан и, следовательно, должны рассматриваться как новые загрязнители, требующие тщательного изучения.

В настоящее время исследования городской пыли, осевшей на дорогах, зданиях, тротуарах и других строительных поверхностях в городских районах, являются весьма востребованным направлением [47,68–70]. Считается, что осевшая городская пыль является индикатором городского загрязнения, поскольку пылевые частицы остаются в городской среде в течение длительного времени и практически не подвергаются биоразложению [70,71]. Необходимо отметить, что пыль накапливается на непроницаемых

поверхностях города также в течение длительного времени, поэтому образцы осевшей пыли могут считаться кумулятивными и репрезентативными. Это важно для оценки долгосрочного антропогенного воздействия на городские экосистемы. Изучение городской пыли позволяет оценить уровень загрязнения города, источники загрязнения, а также соответствующие риски (экологические и риски здоровью), связанные с частицами городской пыли [70]. Например, были изучены концентрации, источники и риски потенциально токсичных элементов (таких как As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb и Zn), связанные с образцами городской пыли, собранными в городах по всему миру (Коимбра, Португалия, Тяньцзинь, Китай, Челябинск и Екатеринбург, Россия, Торонто и Ванкувер, Канада) [72–75]. Однако следует подчеркнуть, что объектами этих исследований являются пылевые частицы микрометрового размера (как правило, менее 10 и менее 2,5 мкм), тогда как НЧ пыли все еще достаточно не изучены [76]. Более того, данные о НЧ городской пыли получены только для частиц, содержащихся в воздухе, тогда как для осевшей пыли эти данные крайне ограничены. Насколько известно, не существует комплексного исследования НЧ в осевшей городской пыли.

### 1.1.3 Вулканический пепел

Среди природных источников НЧ особое место занимают вулканические извержения. По современным оценкам, их вклад в глобальное поступление природных НЧ составляет порядка 30 миллионов тонн в год [39,40]. В процессе извержений НЧ, содержащиеся в вулканическом пепле, способны подниматься на высоту в десятки километров, достигая стратосферы. В этом слое атмосферы они распространяются на большие расстояния и могут оказывать воздействие на различные регионы Земли в течение длительного времени [48]. Установлено, что фазы интенсивной вулканической активности на Земле совпадают с периодами глобального понижения температуры, что связано со способностью частиц вулканического пепла в атмосфере поглощать и рассеивать солнечное излучение [77,78].

При поступлении в окружающую среду НЧ способны представлять потенциальную угрозу для здоровья человека. Показано, что НЧ, содержащиеся в пыли и вулканическом пепле, обладают токсичностью и потенциально канцерогенными свойствами.[11,79–81]. Проникая в организм с вдыхаемым воздухом НЧ способны вызывать различные респираторные заболевания. При этом важную роль играет химический состав частиц [79,80]. Например, показано, что вулканический пепел с высоким содержанием Fe в наночастицах может вызывать повреждение ДНК посредством окислени в клетках крови человека [79], поскольку Fe в присутствии перекиси водорода способно окисляться в

высокореактивный гидроксильный радикал. В исследованиях [83] отмечают, что кратковременное воздействие пепла может вызывать острые респираторные эффекты, такие как астма и бронхит, в то время как длительное вдыхание способствует развитию хронических заболеваний и легочных патологий. Эти явления наблюдаются у людей, проживающих вблизи активных вулканов, таких как Сент-Хеленс (США) и Суффриер-Хиллс (Монсеррат) [83]. Исследования вулканического пепла и его воздействия на здоровье человека активно развиваются в последние десятилетия. Одним из ключевых направлений является оценка биодоступности пепла с помощью *in vitro* методов, моделирующих растворение частиц в легочных жидкостях и их влияние на клетки дыхательных путей [84] а также современные исследования на изучении выщелачивания металлов, взаимодействия пепла с клетками легочной ткани и определения потенциальных рисков вдыхания мелкодисперсных частиц [84,85,86].

Элементарный состав нано- и микрочастиц уже давно является объектом научного интереса. Так, более 40 лет назад проводились исследования состава частиц пепла и вулканических газов, собранных во время Большого Толбачинского извержения (БТТИ) в августе–сентябре 1976 года [87]. По результатам исследований установлено, что вулканические газы характеризуются повышенным содержанием таких элементов, как Rb, Cs, Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, As и Sb, по сравнению со средними концентрациями этих компонентов в изверженных лавах [87]. Также было показано, что элементы As, Sb, Cu, Zn и Hg способны адсорбироваться на поверхности субмикронных частиц вулканического пепла в процессе их взаимодействия с газовой фазой. Таким образом, как вулканические газы, так и мелкодисперсные частицы пепла являются переносчиками указанных элементов в наземные экосистемы [86]. Способность вулканического пепла к накоплению Hg, Cu, Zn, Cd, As и других ПТЭ подтверждена и в ряде других независимых исследований [13,37,87–90]. В работе [37], посвящённом характеристике вулканических пеплов Камчатского региона, предпринята попытка выявить взаимосвязи между физико-химическими свойствами пепла и характеристиками выделенных НЧ. Установлены зависимости между индексом основности вулканического пепла и содержанием элементов как в самом пепле, так и в соответствующих НЧ. Описанные в работе зависимости требуют дальнейшего изучения.

Тем не менее большинство работ сосредоточено на изучении микрочастиц вулканического пепла, тогда как состав и свойства наночастиц могут значительно отличаться от микрочастиц из-за уникальных особенностей наночастиц [13]. Следует также подчеркнуть, что в отличие от городской пыли, вулканический пепел содержит НЧ только природного происхождения, а значит он может выступать удобным маркером при

изучении геохимических процессов, происходящих во время эруптивной деятельности вулкана [13,81].

#### **1.1.4. Вулканы Камчатки. Классификация по химическому составу лав**

В России регионом с наибольшей вулканической активностью является Камчатка, представляющая собой уникальный природный объект с множеством действующих и потухших вулканов.

Стоит отметить, что при изучении свойств наночастиц вулканического пепла необходимо учитывать не только природу вулкана, но и особенности конкретного извержения, а также химический состав лав, вулканических газов и пеплов в процессе извержения. Исследование вулканической активности в процессе эруптивной деятельности является ключом к пониманию процессов образования НЧ.

Одним из важнейших показателей вулканические извержения является химический состав лавы, ключевым параметром которой является содержание  $\text{SiO}_2$ , существенно влияющее на характер извержения. [91]. По данному параметру вулканы возможно подразделить на вулканы кислого и основного состава.

**Вулканы основного состава** содержат магму с более низким содержанием  $\text{SiO}_2$  — менее 52% (масс.). Эти магмы, называемые базальтовыми, имеют низкую вязкость, что способствует их легкому продвижению к поверхности [91]. Извержения основных вулканов часто сопровождаются текучими лавовыми потоками и менее взрывными процессами. Такие вулканы образуют обширные лавовые поля, но их извержения, как правило, не столь разрушительны, как у вулканов кислого состава. Примером вулкана основного состава на Камчатке является Толбачик, который известен своими трещинными извержениями, во время которых огромные лавовые потоки вытекают на поверхность, образуя обширные лавовые поля [91].

**Вулканы кислого состава** имеют магму с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  — более 65% (масс.). Такие магмы называют риолитовыми или дацитовыми, и они обладают высокой вязкостью. Это затрудняет движение магмы, что приводит к накоплению давления внутри вулкана и взрывным, разрушительным извержениям [91]. Извержения вулканов кислого состава часто сопровождаются обильным выбросом пепла, газов и пирокластических потоков. На Камчатке ярким примером вулкана кислого состава является Шивелуч. Этот вулкан известен своими мощными плинианскими извержениями, которые выбрасывают огромные объемы пепла на высоту до 20 км. Другим примером является Кизимен, где вязкая магма дацитового состава также приводит к взрывным извержениям и медленным лавовым потокам [92].

### 1.4.2.1. Действующие вулканы Камчатки основного состава: Толбачик, Ключевской

#### 1.4.2.1.1. Толбачик

Вулкан Толбачик — один из активных вулканов Камчатки, расположенный в составе Ключевской группы вулканов. Он представляет собой комплекс из двух связанных конусов: Острого Толбачика (высота около 3682 метров) и Плоского Толбачика (высота около 3140 метров). Плоский Толбачик — основной базальтовый вулканический массив, находящийся в Центрально-Камчатской низменности. Толбачик формировался в результате извержений преимущественно гавайского типа, с минимальной долей пепла (менее 1% от общего объема выбросов) при излиянии базальтовой магмы, обладающей относительно малой вязкостью, сформировалась его плоская форма [91]. Несколько раз за последние 10 тысяч лет на вершине вулкана происходили провалы, связанные с выбросом магмы из неглубокого очага, что приводило к формированию кальдеры. В периоды активизации на его склонах открывались трещины, по которым жидкая магма вытекала на поверхность. Эти процессы разрушения центральной части вулкана и излияния магмы привели к образованию характерного усечённого конуса с серией кальдер, вложенных друг в друга. В кальдере на вершине вулкана периодически появляется озеро лавы (например, с 1967 по 1970 год) [92]. При побочных прорывах вдоль трещин возникают огненные лавовые фонтаны, а жидкая лава растекается на километры. Шлаковые конусы, возникающие вдоль этих трещин, расходятся от Плоского Толбачика в двух направлениях — северо-восточном и южном. В XX веке извержения происходили только в южной зоне в 1975—1976 годах.

**Большое Толбачинское Трещинное Извержение (БТТИ).** Во время последнего, БТТИ, на поверхность вылилось более 1 км<sup>3</sup> базальтовой магмы, что привело к образованию новой кальдеры размером 1.3×1.6 км и глубиной 500 м. Это извержение входит в число крупнейших трещинных извержений в мире [91,92]. БТТИ 1 началось 6 июля 1975 года и завершилось 10 декабря 1976 года. Особенностью этого извержения была его локализация не в центральном кратере, а на значительном удалении — 15-25 км от него вдоль трещинной системы. Эта система простиралась через Плоский Толбачик, образуя новые кратеры и цепочки шлаковых конусов, охватывая до 40 км к югу и 20 км к северу от вершины вулкана [92].

На ранней стадии, с июля по сентябрь 1975 года, активность сосредоточилась на северо-восточной части трещинной зоны. Здесь сформировались Северные конусы, и извержение сопровождалось мощными взрывами и непрерывными выбросами магматического материала. Вулканические бомбы поднимались на высоту до 2,5 км,

пепловые и газовые столбы на несколько километров, а также наблюдались потоки вязкой лавы с глыбами. На этом этапе преобладали пирокластические выбросы 18 сентября 1975 года началась новая фаза — сформировался Южный прорыв, который открылся в 9-10 км к югу от Северных конусов [92]. В этот период активность вулкана усилилась, характеризуясь образованием новых кратеров и конусов. Одновременно начались непрерывные извержения базальтовой лавы с дебитом 10-15 м<sup>3</sup>/с. Лавовые потоки после кристаллизации приобретали как глыбовую структуру, так и характерную волнисто-канатную для гавайских извержений. На этой стадии лавовые потоки начали доминировать над пирокластическим материалом [91].

Южный прорыв продолжался до февраля 1976 года, после чего активность начала смещаться на север. Несмотря на это, южный прорыв оказал решающее влияние на изменения ландшафта, покрыв обширные территории лавовыми полями и оставив за собой шлаковые конусы. Общий объем магмы, извергнутой в ходе БТТИ, превысил 1 км<sup>3</sup>. К завершению извержения 10 декабря 1976 года были образованы новая кальдера на вершине Плоского Толбачика и цепочки шлаковых конусов вдоль всей трещинной зоны [92].

Базальты, образовавшиеся в ходе формирования Северного и Южного прорывов, имеют различия в химическом составе. В базальтах Северного прорыва содержится больше MgO (7–10 мас. % и CaO (9–11 мас. %), тогда как в базальтах Южного прорыва — больше Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16–18 мас. %), K<sub>2</sub>O (1,0–2,0 мас. %), Na<sub>2</sub>O (3–4 мас. %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,4–0,6 мас. %) и TiO<sub>2</sub> (1,5–2,0 мас. %). Разница в содержании кремнезема и оксидов железа между породами обоих прорывов невелика — около 0,6-0,7 мас. % [92].

**Лавы БТТИ.** Базальты Северного прорыва относятся к магнезиальному типу с умеренной щелочностью, а базальты Южного прорыва — к алюмосиликатному субщелочному типу. По соотношению MgO к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, базальты Северного прорыва аналогичны Гавайским толеитам (MgO: 8–12 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>: 0,3–0,5 мас. %), а базальты Южного прорыва — Гавайским щелочным базальтам (MgO: 6–10 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>: 0,2–0,4 мас. %). Однако, несмотря на сходство в этих параметрах, различия между породами Толбачинского извержения и Гавайскими лавами значительны, особенно в содержании щелочей (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: 4–6% против 2–4% мас. %), титана (TiO<sub>2</sub>: 1–3% против 0,5–1 мас. %) и соотношении K/Na (0,5–1 против 1–2 мас. %) [94]. Средний состав промежуточных базальтов не соответствует ни одному из типов базальтов Камчатки, но весьма схож с средним составом соответствующего типа базальтов Толбачинской зоны. По сравнению с доминирующим типом базальтов Камчатки — алюмосиликатными базальтами умеренной щелочности (SiO<sub>2</sub> 50–52 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15–17 мас. %, FeO 8–10 мас. %, MgO 5–7 мас. %, CaO 8–10 мас. %, Na<sub>2</sub>O 2,5–3,5 мас. %, K<sub>2</sub>O 0,5–1,5 мас. %, TiO<sub>2</sub> 1,0–1,5 мас. %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,2–0,4

мас. %, MnO 0.1–0.2 мас. %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.02–0.05 мас. %, NiO 0.01–0.03 мас %) , базальты Северного прорыва выделяются повышенными уровнями концентраций Mg, Cr, Ni, Ag, В и в меньшей степени Si, Be, Nb, Ta, при этом содержание Ca, Fe, Ti, Sr, P, Mn, Co, La, Ce, Nd, Y, Yb схоже, а содержание Al, Na, K, Rb, Li, Ba, F, Pb, Sn, Mo, Zn, V несколько снижены. Базальты Южного прорыва отличаются от преобладающего типа базальтов повышенными уровнями Na, K, Rb, Ti, P, В, Be, Cu, Nb, La, Ce, Nd, Y, Yb, при этом содержание Mg, Ca, Zn, V несколько снижено, а содержание остальных элементов схожее [92].

Из анализа опубликованных данных [91] следует, что базальты, излившиеся в ходе образования Южного прорыва, характеризуются повышенными уровнями практически всех изученных редких и рассеянных элементов, особенно Na, K, Rb, Ti, P, В, Be, Cu, Nb, La, Ce, Nd, Y, Yb.

Это указывает на значительно более высокий коэффициент их накопления по сравнению с базальтами Северного прорыва. В то же время, ограниченное количество элементов, типичное для пород с высоким содержанием Mg, а именно Cr, Ni, Co, а также Sc, V, и Zn, предпочтительно накапливается в базальтах Северного прорыва вместе с Ca.

Важно отметить, что в голоценовой Толбачинской региональной зоне шлаковых конусов наблюдается закономерное повторение ассоциации магнезиальных базальтов с умеренной щелочностью и алюмосиликатных субщелочных базальтов для отдельных вулканических центров. Также регулярно встречается изменение состава и фаций пород в процессе активности этих центров: сначала на поверхность изливаются магнезиальные базальты, за ними следуют алюмосиликатны обогащенные Al и щелочами; при этом для первых характерно преобладание лавы, в то время как для последних типично доминирование пирокластических материалов над лавами [92]. Данные о химическом составе лав южного прорыва БТТИ [91,94] представлены в таблице 13, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Химический состав вулканических газов БТТИ.** Анализ среднего химического состава лав Южного прорыва БТТИ позволил выделить группу элементов — Rb, Cs, Pb, Cu, Zn, Cd, As и Sb — которые склонны к накоплению в газовой фазе. Это указывает на возможность обогащения атмосферы данными элементами за счёт газовой составляющей извержения [87]. При этом одним из факторов, влияющих на процесс перехода химических элементов из эруптивной тучи в атмосферу и дальнейшего широтного переноса является, способность элементов находиться значительное время в парогазовом состоянии [87]. При анализе разных размерных фракции пепла Южного прорыва, отмечалось конденсация летучих элементов (As, Sb, Hg, Cu, Zn) преимущественно на поверхности субмикронного пепла [87].

В целом период с 1975 по 1977 год на протяжении всех стадий извержения БТТИ и во время постэруптивной активности были проанализированы газообразные продукты извержений. В качестве микрокомпонентов в газе Северного прорыва были обнаружены Zn, Cu, Pb, Sn, Ag, на Южном - Pt, Sb, As, Zn, Cu, Pb, Ni, Co. [91,95]. Данные о химическом составе вулканических газов южного прорыва БТТИ представлены в таблице 13, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел БТТИ.** Пирокластические продукты (пеплы и шлаки) как Северного, так и Южного прорывов БТТИ петрографически близки лавовым потокам соответствующих прорывов [91,95].

Между пеплами Северного и Южного прорыва так же, как и в случае лав соответствующих структур заметны различия в содержаниях  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  которыми обогащены пеплы Южного прорыва, а также  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , которыми обогащены пеплы Северного прорыва. Отдельно стоит отметить повышенное содержание воды в пеплах Северного прорыва, данное различие в содержании воды наблюдалось только для пеплов [91]. Данные о химическом составе пепла Южного прорыва БТТИ представлены в таблице 13, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки»

**Трещинное Толбачинское извержение (ТТИ)** происходило в период с 27 декабря 2012 года по 9 октября 2013 года на юго-юго-западном склоне вулкана. Начальном этапе было излияние лав из двух параллельных трещин, протяженностью 500 метров каждая, образовавшихся на высоте 2100 метров. Позже активность извержения сосредоточилась в двух центрах: верхнем, именуемом прорывом Меняйлова, и нижнем, именуемом прорывом Набоко. После пяти дней прорыв Меняйлова прекратил свою активность, и вплоть до завершения извержения действовал только прорыв Набоко [96].

В ходе ТТИ были сформированы три значительных лавовых потока: Водопадный, Ленинградский и Толуд, согласно результатам аэрофотограмметрических исследований [97]. ТТИ в 2012-2013 годах было преимущественно эффузивным с средним коэффициентом эксплозивности около 15% мас. [96].

Это извержение произошло в примерно в том же районе, что и предыдущее БТТИ. Трещинный характер, высокая скорость подачи материала, большая текучесть расплавов и слабая кристалличность магмы являются характерными чертами извержения Гавайского типа, для которого предполагается прямое мантийное питание [98].

**Лавы ТТИ.** По химическому составу вулканыты ТТИ отличаются от продуктов БТТИ. Они характеризуются повышенными содержаниями кремнезема ( $\text{SiO}_2$  50.8%), щелочей ( $\text{Na}_2\text{O}$  3.57 мас. %,  $\text{K}_2\text{O}$  2.15 мас. %) и Ti ( $\text{TiO}_2$  1.74 мас. %), а также уменьшенной

магнезиальностью (MgO 4.78 мас. %). Анализ содержания MgO (4.78 мас. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16.77 мас. %) и TiO<sub>2</sub> (1.74 мас. %) позволяет отнести данные породы к типам низкомагнезиальных, высокоглиноземистых и высокотитанистых [94].

В ходе эволюции извержения от начального периода к позднему наблюдается уменьшение содержания SiO<sub>2</sub> и щёлочности в образцах, в то время как магнезиальность увеличивается. Дополнительно, в лавах обнаружено присутствие алмазов [94].

На основе имеющихся данных [96] можно сделать несколько выводов. Извержение 2012-13 г. включало две фазы: сначала изливались трахиандебазальты, а далее трахибазальты. Содержание Ta, Nb, Ti, и Pb соответствует продуктам как континентального, так и океанического внутриплитного вулканизма. Но соотношение между Y, Zr и Nb отвечает вулканитам островных дуг. В составе исходного расплава могли быть не только продукты переработки океанической плиты, но и вещество континентальной коры [93]. Данные о химическом составе лавы ТТИ представлены в таблице 14, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Химический состав вулканических газов ТТИ.** Результаты геохимических исследований вулканических газов и конденсатов ТТИ свидетельствуют о достаточно высоких концентрациях в них многих элементов, в том числе рудных [99].

В работе [100] конденсаты и образцы газа были собраны во время эффузивного извержения Толбачика 2012-13 годов из окна над лавовым тоннелем, находящимся в 300 м от основного извергающего конуса, который испытывал постоянную стомболианскую активность. Высокотемпературные (1060°C) газы, собранные из окна лавового тоннеля, имеют концентрации CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> 3.48 и 2.27 (моль %) соответственно, что схоже со средними концентрациями дуговых вулканов. Газы содержат много HCl (1.37 моль %) и HF (0.5 моль %), концентрации которых выше среднего по дуге. Содержание H<sub>2</sub>S было ниже предела обнаружения из-за высокой температуры и большого содержания воздуха в газе. Концентрации микроэлементов (металлов и металлоидов) в газах Толбачика высоки, до 880 ppm в общей сложности; средняя концентрация составляет 665 мкг/г. Высокая температура, высокое содержание HCl являются возможными причинами обилия элементов в газе [99]. Общее содержание металлов и металлоидов в газах Толбачика колебалось между 520 и 880 мкг/г. Среди наиболее часто встречающихся микроэлементов были K (250 мкг/г), Na (220 мкг/г), Si (74 мкг/г), Br (48 мкг/г), Cu (21 мкг/г) и Fe (12,4 мкг/г), составляющие 95% от общего количества измеренных элементов [100]. Концентрации других халькофильных элементов варьировались от 0,28 мкг/г до 7,6. Газы содержали заметные концентрации Re (24 мкг/кг), Ag (12 мкг/кг), Au (4,9 мкг/кг) и Pt (0,45 мкг/кг) – все данные указаны как

средние [100]. Данные о химическом составе вулканических газов ТТИ представлены в таблице 14, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел ТТИ.** Пеплы Толбачинского Трещинного извержения 2012-2013 годов характеризуются типичным базальтовым составом. В них содержится около 48-52 мас. %  $\text{SiO}_2$ , что указывает на базальтовую природу магмы, характерную для трещинных извержений [96]. Оксиды алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  встречаются в концентрациях 14-17 мас. %, что типично для вулканических пород, формирующихся в зонах субдукции. Оксиды железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) составляют 9-12 мас. % [98],  $\text{MgO}$  находится в значительных концентрациях — 5-7 мас. %,  $\text{CaO}$  составляет около 8-11 мас. % (масс.),  $\text{TiO}_2$  — 1-2 мас. % [94].

Авторами [13] был проведен анализ пеплов Толбачика. Определенные суммарные концентрации микроэлементов в образцах вулканического пепла не превышают их среднего содержания в земной коре [100]. В качестве исключения можно отметить концентрацию  $\text{Cu}$  в золе Толбачика (около 250 мкг/г). Данные о химическом составе пепла ТТИ представлены в таблице 14, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### 1.4.2.1.2. Ключевской

Ключевской базальтовый вулкан, входящий в число самых активных вулканов мира. На его долю приходится около 50% ювенильных продуктов, извергнутых вулканами Курило-Камчатской островной дуги в историческое время. Вулкан расположен в Центральной Камчатской депрессии, вблизи стыка Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. Сейсмические данные указывают на наличие двух основных магматических очагов: глубокого, расположенного на глубине 27–33 км, и периферийного, на глубине от – 1,5 до +2 км относительно уровня моря. Генерация первичных магм происходит на глубине около 160 км в зоне субдукции. В последние годы расход магмы Ключевского вулкана составляет около 55 млн тонн в год [103].

Формирование правильной конической формы вулкана началось около 7 тысяч лет назад на склонах более древних вулканов — Крестовского и Камня. С высотой около 4750 метров, Ключевской является одним из самых высоким действующим вулканом Европы и Азии, а объем его постройки превышает 250 км<sup>3</sup> [103]. Деятельность вулкана характеризуется длительными эксплозивными и эксплозивно-эффузивными извержениями, как в пределах вершинного кратера, так и на его склонах. Лавовые конусы периодически формируются в кратере диаметром около 700 метров, дно которого заполняется лавой, иногда перетекающей на склоны.

После мощного извержения в 1945 году более 30 лет не наблюдалось излияний лавы из кратера до событий 1978-1980 годов. В 1984-1987 годах произошло несколько извержений разной интенсивности и продолжительности. В этот период происходили значительные выбросы вулканического пепла и лавы [103,104]

Ключевской вулкан продолжает демонстрировать свою активность XXI веков. Значительное извержение вулкана также как и Толбачинского произошло в 2013 году. Вулкан выбрасывал пепел на высоту до 8 километров, что привело к осаждению пепла на обширных территориях, включая населённые пункты Камчатки. Помимо этого, извержение сопровождалось лавовыми потоками, которые изменяли ландшафт склона вулкана. Разрушение части ледников на вершине вулкана стало одной из особенностей этого события, подчёркивая его разрушительный характер [104]. Аналогичная картина наблюдалась в 2024 году.[105].

**Лава вулкана Ключевской.** Лавы Ключевского вулкана относятся к базальтовому и базальт-андезитовому типу, характерному для вулканов зон субдукции. Содержание  $\text{SiO}_2$  составляет около 45-52 мас. %[103]. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 14-18 мас. %. Оксиды железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) содержатся в концентрациях от 8 до 12 мас. %.  $\text{CaO}$  составляет около 8-10 мас. %, а  $\text{MgO}$  — 6-8 мас. %[103].  $\text{TiO}_2$  присутствует в небольших количествах — около 1–2 мас. % [106]. Данные о химическом составе лавы вулкана Ключевской представлены таблице 17, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Ключевской.** Пеплы Ключевского вулкана, как и его лавы, относятся к базальтовому и базальт-андезитовому типу. Они состоят в основном из мелкодисперсных частиц с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , который составляет около 45-52 мас. %.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют в концентрациях 14-18 мас.%, что характерно для базальтовых пород, а оксиды железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — от 8 до 12 мас. %, придавая пеплам тёмный оттенок [103,106].

Пеплы также содержат  $\text{CaO}$ , который составляет около 8-10 мас. %, и  $\text{MgO}$  6-8 мас. %, [103,106]. Данные о химическом составе пепла вулкана Ключевской представлены таблице 17, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

## 1.4.2.2. Действующие вулканы Камчатки кислого состава: Шивелуч, Кизимен, Корякский, Жупановский, Карымский и Безымянный

### 1.4.2.2.1. Кизимен

Вулкан Кизимен — это одиночный стратовулкан высотой около 2376 метров, на его склонах выделяются короткие и массивные лавовые потоки с крупноглыбовой отдельностью. Кизимен известен своими эксплозивно-эффузивно-экструзивными извержениями, а его изверженные продукты варьируются от базальтов до дацитов [106].

Первое зафиксированное историческое извержение вулкана произошло в 1927–1929 годах [107]. Вулкан стал активным вновь в октябре 2010 года, после длительного периода покоя, сопровождавшегося сейсмической активностью, которая началась еще в 2009 году. В ходе этого извержения образовались новые fumaroles, лавовые потоки и мощные пирокластические потоки [108].

Извержение 2010–2011 годов привело к выбросам пепла, охватившим территорию до 300 тысяч км<sup>2</sup>, и было оценено как одно из наиболее значительных событий на Камчатке за последние десятилетия [108].

**Лавы вулкана Кизимен.** Лавы извергавшиеся в период 2010–2011 годов, относятся к высокоглиноземистым андезитам и дацитам калиево-натриевой серии. Эти лавы характеризуются высоким содержанием SiO<sub>2</sub> — от 59.6% до 64.5 мас. %. Высокая концентрация SiO<sub>2</sub> делает лаву достаточно густой и вязкой, что способствует формированию мощных лавовых потоков и куполов. Помимо SiO<sub>2</sub> в составе лавы содержится значительное количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — от 15.3 до 16.6 мас. %, что также типично для андезитовых и дацитовых вулканов. Содержание окислов железа (FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) варьируется в пределах 3-4.7 мас. %. Содержание CaO — около 5.59-7.1 мас. % [108,109]. Данные о химическом составе лавы вулкана Кизимен представлены таблице 15, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Кизимен.** Пепел, образующийся в результате извержений вулкана Кизимен, состоит преимущественно из высокоглиноземистых андезитов и дацитов. Пробы пепла показывают, что значительная часть его фракций (45-65%) состоит из пылеватого материала с размером частиц менее 0.05 мм [104].

Химический состав пепла включает SiO<sub>2</sub> в количестве 61.2-64.5 мас%, что схоже с составом лав [107]. Пепел также богат Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15.3-16.6 мас % и окислами железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO) 5.6 мас.%. Содержание щелочей (Na<sub>2</sub>O — 3,5 мас.% и K<sub>2</sub>O 1.9 мас.%) относительно низкое, что отличает его от других вулканических пород и делает его более устойчивым к

эрозии [109]. Данные о химическом составе пепла вулкана Кизимен представлены таблице 15, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### 1.4.2.2.2. Шивелуч

Вулкан Шивелуч расположен в северной части Камчатского полуострова и является самым северным из действующих вулканов региона. Его активность проявляется как в виде мощных плинианских извержений, так и в форме умеренных эксплозивных событий, сопровождающих формирование экструзивных куполов [110]. По объёму выбросов (около 36 млн тонн в год) Шивелуч занимает второе место после Ключевского вулкана, а по масштабам андезитового вулканизма не имеет аналогов среди четвертичных вулканов Курило-Камчатской островной дуги [110].

Современный экструзивный купол начал формироваться в 1980 году [111]. Сильные эксплозивные извержения, сопровождавшиеся образованием пирокластических потоков, наблюдались в 1993, 2001, 2004 и 2005 годах [112].

Текущая фаза активности Шивелуча характеризуется частыми пепловыми выбросами и интенсивным выходом экструзивных лав на поверхность, что приводит к образованию раскалённых каменных лавин и пирокластических потоков небольшой протяженности и объёма [113].

В летний период 2013 года на вулкане Шивелуч были зафиксированы два умеренных эксплозивных извержения. В последующие годы вулкан сохранял высокую активность. Крупное извержение произошло 27 февраля 2015 года: пепловый столб достиг высоты около 9100 метров, а его распространение охватило акваторию Берингова моря и районы, прилегающие к Аляске. Это событие стало одним из наиболее значимых вулканических эпизодов данного периода [114].

Одно из наиболее мощных извержений за последнее десятилетие произошло 11 апреля 2023 года. В результате этого события пепловое облако поднялось на высоту до 20 км, вызвав интенсивные пеплопады на территории площадью порядка 108 000 км<sup>2</sup>. Пирокластические потоки достигли 19 километров от вулкана, а разрушение лавового купола создало новый кратер диаметром около 2 километров. Это извержение стало самым масштабным за последние 60 лет и привело к нарушениям авиасообщения в регионе. Несмотря на крупные выбросы пепла, серьёзного ущерба для населённых пунктов удалось избежать [113].

**Лава вулкана Шивелуч.** Лавы вулкана Шивелуч представлены пемзовидными андезитами светло-бежевого или белого оттенка, обладающими серийно-порфировой структурой и высоким содержанием вкрапленников (до 20–25%). Основную массу включений составляют таблитчатые кристаллы плагиоклаза размером от 0,5 до 3–4 мм.

Роговая обманка представлена двумя генерациями: мелкие удлинённые кристаллы (1–2 мм) и более крупные зерна (3–4 мм). Породы отличаются губчатой текстурой с переменной степенью пористости; поры могут быть частично или полностью заполнены нитевидными образованиями белого вулканического стекла, а также включениями тёмно-серого пористого стекловатого материала [114].

Породы, сформированные из фрагментов экструзивных лав, относятся к порфиловому типу и характеризуются высоким содержанием фенокристаллов — до 45–50 мас. % плагиоклаза и роговой обманки. Эти породы отличаются выраженной пористостью и хрупкостью; из-за слабого цементирования фенокристаллов интерстициальным стеклом они легко разрушаются даже при незначительном механическом воздействии [115].

Пемзовидные андезиты Шивелуча содержат до 63 мас.%  $\text{SiO}_2$ , что делает их одними из наиболее кислых пород вулкана. В их составе также присутствуют (масс.)  $\text{TiO}_2$  (0.46-0.55 мас. %)  $\text{CaO}$  (5.33-6.05 мас. %),  $\text{K}_2\text{O}$  (1.19-1.31 мас. %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4.67-5 мас. %) и  $\text{MgO}$  (3,27-3.88 мас. %), что является типичным для андезитов вулканов Шивелуча [113,114]. Данные о химическом составе лавы вулкана Шивелуч представлены таблице 16, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Шивелуч.** Пеплы вулкана Шивелуч содержат  $\text{CaO}$  в пределах 5,33-6,05 мас. %, и  $\text{MgO}$  — 3,27-3,88 мас. %, . В небольших количествах (около 0,46-0,55 мас. %) присутствуют  $\text{TiO}_2$ , что также характерно для андезитовых пеплов [114,115] Данные о химическом составе пепла вулкана Шивелуч представлены таблице 16, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### **1.4.2.2.3. Корякский**

Вулкан Корякский — активный стратовулкан, расположенный в южной части Камчатки, непосредственно к северу от г. Петропавловска-Камчатского. Его высота достигает 3456 м над уровнем моря. Корякский представляет собой конический вулкан с выраженными следами лавоэкструзивной и пирокластической активности. Он относится к числу наиболее потенциально опасных вулканов региона из-за своей активности и близости к густонаселённым районам [116,117]

Исторические данные фиксируют первое достоверное извержение Корякского в 1890 году. В XX веке активность вулкана отмечалась в 1926 и 1956 годах. Однако наиболее значимое событие последних десятилетий произошло в декабре 2008 – январе 2009 года. Извержение сопровождалось интенсивными выбросами вулканического пепла на высоту более 6 км, образованием fumarol и экструзией лавового материала, приведшей к росту экструзивного купола в кратере [117,118].

Пепловые выбросы сопровождались выделением газов, богатыми диоксидом серы и хлористыми соединениями, что усилило кислотность атмосферных осадков и вызвало кратковременное загрязнение окружающей среды. Это извержение было классифицировано как умеренное по шкале взрывной активности, однако из-за близости к населённым пунктам оно имело высокий социально-экологический резонанс [116]

**Лава вулкана Корякский.** Лавы вулкана Корякский относятся преимущественно к андезитам и дацитам калиевой серии. По данным химического анализа, содержание  $\text{SiO}_2$  составляет 57.4–63.8 мас. %, что указывает на среднюю и повышенную кислотность магмы. Такая магма обладает высокой вязкостью, способствуя формированию лавовых куполов. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15.0–16.3 мас. %, что характерно для андезитовых лав [117,118]. Железосодержащие компоненты ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) составляют 3.2–4.5 мас. %, содержание  $\text{CaO}$  в 5.0–6.8 мас. %. Эти характеристики фиксируются как в породах, так и в отдельных фракциях вулканического пепла [116] Данные о химическом составе лавы Корякского вулкана представлены таблице 18, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Корякский.** Пепел имеет преимущественно андезитовый и дацитовый состав и характеризуется высокой степенью дисперсности. До 65 % от общего объёма пепла приходится на частицы размером менее 0.05 мм [104]. Анализ химического состава показывает содержание  $\text{SiO}_2$  в пределах 59.0–63.5 мас. % [104,117].

Пепел также содержит,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.1–16.4 мас. %), оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — 7.5 мас. %,  $\text{CaO}$  — 7.2 мас. %,  $\text{MgO}$  — 3.2 мас. %, и относительно низкие концентрации щелочных оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$  — 2.7 мас. % и  $\text{K}_2\text{O}$  — 1.2 мас. %). Низкое содержание щелочей повышает устойчивость частиц к выщелачиванию и разрушению, а мелкий размер способствует их длительному присутствию в атмосфере и осаждению на значительных расстояниях. В ходе извержения 2008–2009 годов пеплопады были зафиксированы на площади более 200 тыс. км<sup>2</sup> [104,117,118]. Данные о химическом составе пепла вулкана Корякский представлены Таблице 18, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### **1.4.2.2.4. Безымянный**

Вулкан Безымянный — один из наиболее активных стратовулканов Камчатки, расположенный в составе Ключевской группы вулканов, между вулканами Камень и Ключевской. Его высота составляет около 2882 м над уровнем моря. До катастрофического извержения 1955–1956 годов вулкан имел форму симметричного конического стратовулкана. Направленный взрыв и обрушение вершины в 1956 году привели к образованию подковообразного кратера диаметром около 1,3 км, открытого на восток, а

также к формированию экструзивного лавового купола «Новый», рост которого продолжается до настоящего времени [119,120].

Безымянный проявляет интенсивную вулканическую активность в форме эксплозивных и экструзивных извержений. Одним из наиболее значимых событий последних лет стало извержение 15 марта 2019 года, сопровождавшееся выбросом пеплового столба высотой до 15 км над уровнем моря и формированием пирокластических потоков, охвативших площадь около 30 км<sup>2</sup>. Пепловый шлейф распространился на северо-восток и восток, затронув территорию более 200 тыс. км<sup>2</sup>. [119]

**Лава вулкана Безымянный.** Лавы преимущественно относятся к андезитам и андезибазальтам умеренно калиевой известково-щелочной серии. Эти породы характеризуются умеренным содержанием SiO<sub>2</sub>, варьирующем в диапазоне от 54 до 61 мас. % [121]. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 15–17 мас. %, а общее содержание железа в виде FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает 5–6 мас. %. CaO и MgO присутствуют в количествах 4–6 и 2–4 мас. % [119–122].

По составу лавы Безымянного вулкана близки к лавам других вулканов Центральной Камчатки, но имеют повышенные содержания некоторых редких элементов (Ba, Sr, Zr, Ta и Nb), что указывает на участие коровых компонентов в эволюции магматического очага [119,121]. Данные о химическом составе лавы вулкана Безымянный представлены таблице 19, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Безымянный** образующийся в ходе извержений вулкана Безымянный, отличается высокой степенью дисперсности и сложным химическим составом. По результатам гранулометрического анализа, большая часть частиц имеет размер менее 0,25 мм, с выраженным максимумом в диапазоне до 0,1 мм [104]. Такая фракция легко уносится в верхние слои атмосферы и может преодолевать большие расстояния. Средний химический состав пепла: SiO<sub>2</sub> — 58–63 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15–17 мас.%, FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до мас. 5 %, CaO — 5–6 мас. %, MgO — 2–4 мас. %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O — 4–5 мас. % [104,119]. Данные о химическом составе пепла вулкана Безымянный представлены таблице 19, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### 1.4.2.2.5. Жупановский

Вулкан Жупановский представляет собой сложный вулканический массив, состоящий из нескольких слившихся стратовулканов, расположенных в восточной части Камчатки, примерно в 70 км к северо-востоку от г. Петропавловска-Камчатского. Высота массива достигает 2958 м над уровнем моря. Вулкан характеризуется высокой активностью в историческое время, особенно в последние десятилетия. Жупановский входит в число

наиболее активных вулканов Камчатского региона в XXI веке, проявляя преимущественно взрывной тип извержений с формированием пепловых шлейфов, пирокластических потоков и эмиссий вулканических газов [123].

Кратковременные извержения фиксировались в 1956, 1983 и 1994 годах, однако наиболее масштабная фаза активности была зарегистрирована в октябре 2013 года. Извержение началось внезапно, без предшествующей сейсмической подготовки, и сопровождалось серией взрывов с выбросами пепла на высоту до 10 км. В течение нескольких недель наблюдались ежедневные выбросы пепла и вулканических газов, сопровождаемые образованием шлейфов протяжённостью более 800 км. Извержение 2013 года положило начало длительному периоду активности, продолжавшемуся до 2016 года [123]

**Лава Жупановского.** Лавы Жупановского представлены преимущественно дацитами и высокоглиноземистыми андезитами калиевой и кальциево-натриевой серий. Они характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  — от 60.2 до 64.8 мас. %, что свидетельствует о вязкой природе магмы, способной к экструзивному извержению с формированием лавовых куполов [124].

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  варьирует в пределах 15.2–16.5 мас. %, а окислы железа составляют 3.5–4.8 мас. %, содержание  $\text{CaO}$  (5.2–6.9 мас. %) [124,125] Данные о химическом составе лавы вулкана Жупановский представлены таблице 20, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Жупановский.** Пепел представлен преимущественно мелкодисперсными андезито-дацитовыми частицами. По результатам гранулометрического анализа, более 60% пепла состояло из частиц размером менее 0.05 мм [103]. Химический состав пепла характеризуется высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  — 60.8–64.5 мас.%, что соответствует составу лав, но с преобладанием аморфной и обломочной структуры [124]. Также в пепле зафиксировано содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах 15.2–16.4 мас. %, а также окислов железа – 6.7 мас. %,  $\text{CaO}$  – 6.9 мас. % и  $\text{MgO}$  – 3.5 %. Содержание щелочных элементов  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3.1 мас. % и  $\text{K}_2\text{O}$  – 1 мас. %. Благодаря мелкодисперсному составу и аэродинамическим характеристикам, пепел извержения 2013 года был зафиксирован не только в пределах Камчатки, но и в атмосфере над северо-западной частью Тихого океана [124]. Данные о химическом составе пепла вулкана Жупановский представлены таблице 20, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

#### 1.4.2.2.6. Карымский

Вулкан Карымский — один из наиболее активных стратовулканов Восточной Камчатки, расположенный в пределах Восточного вулканического пояса. Его высота составляет около 1513 м над уровнем моря. Вулкан сформировался в пределах кальдеры, образовавшейся в раннем голоцене, и с тех пор демонстрирует почти непрерывную активность. С 1996 года Карымский находится в состоянии постоянного эксплозивного извержения, характеризующегося выбросами пепла, газов и периодическими лавовыми потоками. В 2013 году вулкан продолжал демонстрировать умеренную активность. С середины августа до конца 2013 года активность оставалась умеренной. Спутниковые наблюдения фиксировали термальные аномалии и пепловые выбросы на высоту до 6 км.[126–128]

**Лавы Карымского вулкана** представлены андезитами и дацитами, характерными для вулканов субдукционных зон. Они обладают высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  — от 58% до 63 мас. % . Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет около 16 мас. % а  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 5 мас. %. Такие характеристики указывают на высокую степень дифференциации магмы и её эволюцию в условиях субдукционной тектоники.[128,129]. Данные о химическом составе лавы вулкана Карымский представлены таблице 21, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

**Пепел вулкана Карымский** образующийся в результате извержений Карымского, состоит преимущественно из мелкодисперсных частиц андезитового и дацитового состава. Гранулометрический анализ показывает, что значительная часть частиц имеет размер менее 0,05 мм, что способствует их длительной суспензии в атмосфере и распространению на большие расстояния [104]. Химический состав пепла характеризуется высоким содержанием кремнезема  $\text{SiO}_2$  — 58–63 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — около 16 мас. % и оксидов железа до 5 мас. %[129]. Щёлочные оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) содержатся в количестве до 4–5 мас. %, преимущественно в виде калиевых и натриевых алюмосиликатов. Содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  варьирует в пределах 3–6 мас. % и указывает на участие плагиоклазов и пироксенов в кристаллической фазе пепла и стекле [129]. Данные о химическом составе пепла вулкана Карымский представлены таблице 21, раздела 4.3 «Исследование элементного состава наночастиц пепла вулканов Камчатки».

## 1.2. Методы выделения и разделения частиц

Фракционирование полидисперсных образцов из окружающей среды возможно проводить с использованием различных методов, которые отличаются принципом

разделения и диапазоном размеров разделяемых частиц [1,133]. Для разделения частиц с размером более 100 мкм, как правило, применяются методы сухого и мокрого просеивания. В отношении более мелких фракций — менее 100 мкм — используются такие подходы, как мембранная фильтрация, седиментационное разделение и фракционирование в поперечном силовом поле [1]. Рисунок 1 иллюстрирует рабочие диапазоны размеров, охватываемые различными методами фракционирования частиц, применяемыми для анализа объектов окружающей среды, а также показывает размерные границы нано- и микрочастиц. [2].

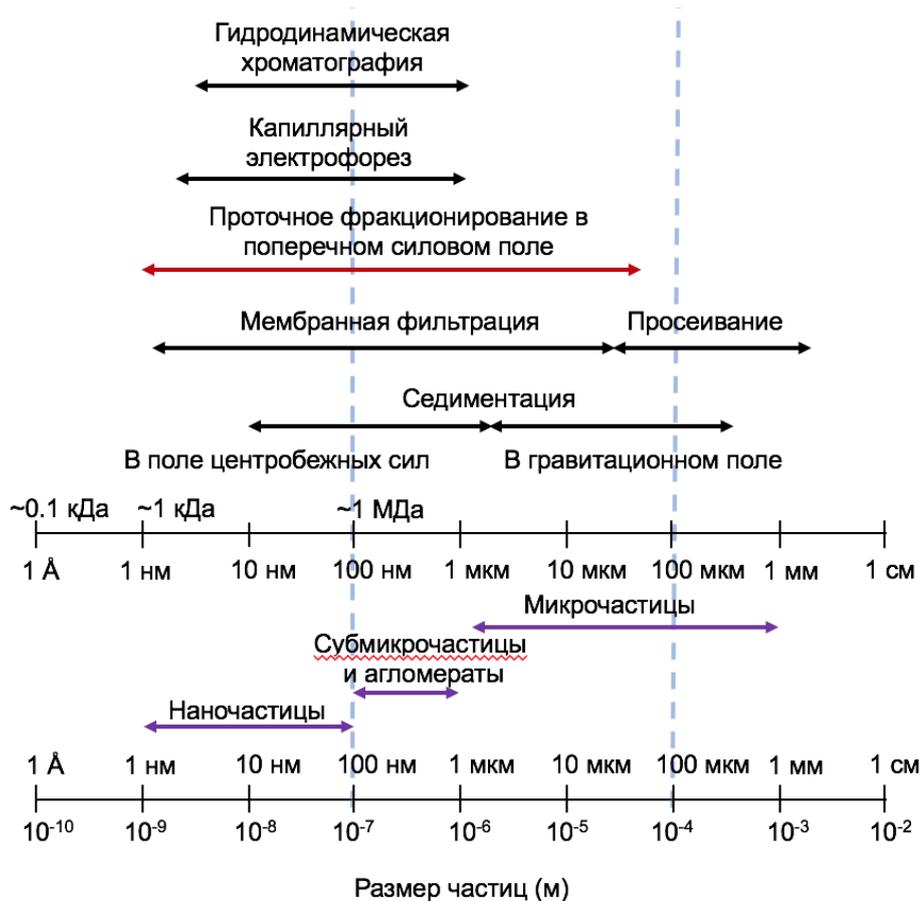


Рисунок 1. Размерные диапазоны частиц и области применения методов фракционирования, используемых для разделения компонентов в образцах окружающей среды, включая нано- и микрочастицы. [1]

**Седиментация.** Метод седиментации основан на разделении частиц под действием силы тяжести. Время осаждения фракций заданного размера может быть рассчитано на основе уравнения Стокса, однако сам процесс нередко занимает значительное время — от нескольких часов до нескольких суток. Для его ускорения применяется центрифугирование, которое позволяет изменить рабочий диапазон разделяемых частиц (рисунок 1). Эти методы находят применение при разделении образцов почв, городской

пыли [3,129], а также используются при изучении переноса металлов в ассоциации с почвенными коллоидами и НЧ вулканического пепла [3].

Центрифугирование в градиенте плотности подразделяется на два основных типа: зональное и изопикническое [3,57]. Зональный режим позволяет разделять частицы с учётом их размера, формы и плотности; этот подход применяется, в частности, для фракционирования биогенных частиц, а также НЧ золота, кремния, серебра и углеродных нанотрубок [3, 57,133–135]. Изопикническое центрифугирование обеспечивает разделение частиц исключительно на основе различий в их плотности, однако данный метод не находит практического применения при работе с НЧ, присутствующими в объектах окружающей среды. [57].

Центрифугирование с непрерывным потоком позволяет разделять суспензии объемом до нескольких литров без длительных процедур. Данный подход применялся для фракционирования почвенных частиц размером  $<0.2$ ,  $<0.6$  и  $<1$  мкм [136].

Среди ограничений методов седиментации и центрифугирования отмечаются сравнительно низкая эффективность и ограниченное разрешение при разделении частиц, что обусловлено возможностью агрегации и совместного осаждения фракций разного размера [57,81,132]. Однако эти методы широко применяются благодаря доступности [57,131,137].

**Мембранная фильтрация.** Метод мембранной фильтрации предполагает использование пористых мембран с заданным размером пор для разделения частиц по размеру в жидких средах [2,19,57,138,139]. Например, фильтры с порами 0,2 мкм использовались для отделения наночастиц городской пыли с целью изучения их элементного состава [138]. Многоступенчатая фильтрация (0,45, 2,5 и 10 мкм) использовалась для оценки вклада металлургии в загрязнение пылью [140].

Процесс мембранной фильтрации является технологически сложным и подвержен влиянию ряда факторов, способных исказить результаты. К ним относятся образование осадка на поверхности мембраны, её засорение, а также физико-химические взаимодействия между мембранным материалом и частицами [57,133,141]. На эффективность разделения влияет тип используемой мембраны, среди которых наиболее распространены изделия из стекла, поликарбоната и целлюлозы [141]. Основными преимуществами метода являются возможность обработки значительного объёма (до нескольких литров) и высокая скорость разделения, которая, как правило, не превышает одного часа [3,133].

В практических задачах мембранная фильтрация часто применяется в сочетании с методами осаждения и центрифугирования с целью удаления более крупных частиц и выделения фракции НЧ [57].

**Проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП).** Данная группа методов, отличающихся высокой селективностью и разрешающей способностью, была теоретически обоснована Дж. С. Гиддингсом в 1960-х годах [148]. Методы, основанные на принципе фракционирования в поперечном силовом поле, обеспечивают разделение частиц на основе различных физических и физико-химических характеристик, таких как размер, электрофоретическая подвижность и термодиффузионные свойства, в различных жидких средах — воде, органических растворителях и др [2]. В отличие от хроматографических методов, фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП) не использует неподвижную фазу, что позволяет существенно снизить потери вещества, связанные с сорбцией. Разделение осуществляется в тонком канале (шириной 0,05–0,5 мм), где частицы подвергаются действию поперечного силового поля и перемещаются в условиях неравномерного распределения скорости потока подвижной фазы (рисунок 2.) [1].



Рисунок 2. Механизм разделения частиц при фракционировании в поперечном силовом поле [2]

**Седиментационное ПФП** используется для фракционирования полидисперсных систем, содержащих частицы размером от 10 нм до нескольких микрометров, под действием центробежного поля. Разделение зависит как от размера, так и от плотности частиц. Этот метод успешно использовался для определения распределения размеров песка (10–50 мкм) и золы (<45 мкм), выбрасываемой теплоэлектростанциями. Этот вариант ПФП также был эффективен для исследования накопления ртути в глинистых частицах (<2 мкм) из загрязнённых почв промышленных зон [143]. Метод показал, что ртуть преимущественно связывается с частицами размером 400–700 нм.

ПФП с поперечным потоком является одним из наиболее универсальных методов, где разделение частиц происходит под воздействием поперечного потока, который направляет частицы к накапливающей стенке через мембрану. Процесс разделения основан на различии в коэффициентах диффузии, зависящем от положения частиц в ламинарном потоке подвижной фазы. Мембраны из регенерированной целлюлозы используются наиболее часто, и разделение частиц происходит по их размеру, независимо от их плотности [144].

Различают два типа перекрёстного проточного фракционирования (ПФП) с поперечным потоком: симметричное и асимметричное. В симметричной конфигурации проницаемыми для поперечного потока являются обе стенки канала, тогда как в асимметричном варианте — наиболее широко применяемом — фильтрация осуществляется только через одну, аккумулирующую, стенку. Последняя, как правило, имеет трапециевидную форму, что позволяет минимизировать потери осевого потока [57]. Асимметричный ПФП с поперечным потоком активно используется для анализа как биологических, так и синтетических частиц, включая нанокристаллы CdSe/ZnS, с целью оценки их потенциальной токсичности для организма человека [7]. Кроме того, данный подход применялся для изучения распределения As и Fe в коллоидных фракциях почвы и донных отложений, подвергшихся техногенному воздействию в районах горнодобывающей деятельности [145].

Для проведения исследований методами ПФП, как правило, требуется предварительная подготовка образцов. Например, крупные частицы (>100 мкм) удаляются с помощью седиментации или мембранной фильтрации [145,146]. Однако дополнительная стадия пробоподготовки может повлиять на результаты, так как, например, мембранная фильтрация не всегда обеспечивает полное удаление фракций определённых размеров, что может исказить последующие исследования [57,147].

Следует подчеркнуть, что ПФП представляет собой высокоэффективный метод для исследования проб окружающей среды [57,147]. Одним из его важных преимуществ является возможность совмещения с различными типами детекторов, что позволяет осуществлять анализ в режиме онлайн.

В то же время к существенным ограничениям методов данной группы относится низкий допустимый объём вводимой пробы — как правило, не превышающий 1 мг, — с целью предотвращения перегрузки системы. Это обстоятельство обуславливает повышенные требования к методикам, используемым на последующих этапах для анализа размерного распределения, морфологических характеристик и элементного состава

выделенных фракций. Корректность и воспроизводимость таких исследований напрямую зависит от степени гомогенности полученных образцов [57,147].

### **Проточное фракционирование во вращающейся спиральной колонке (ПФП в ВСК).**

Фракционирование в вращающейся спиральной колонке (ВСК) также относится к методам проточного фракционирования. Ключевым преимуществом данного подхода является возможность увеличения массы вводимого образца до 1 г и более. ВСК успешно применялась для разделения проб городской пыли и вулканического пепла на фракции с различными размерными характеристиками [13,27,37,82]. В отличие от классического седиментационного ПФП, в конструкции ВСК разделительный канал намотан по спирали вокруг цилиндрического ядра планетарной центрифуги. Благодаря планетарному механизму спиральная колонка одновременно вращается вокруг собственной оси и обращается вокруг центральной оси центрифуги. Разделение частиц в такой системе происходит под действием сложного асимметричного центробежного поля, что обуславливает более сложное поведение частиц по сравнению с седиментационным ПФП [133]. На рисунке 3 представлен общий вид планетарной центрифуги с вращающейся спиральной колонкой, а также принципиальная схема устройства ВСК.

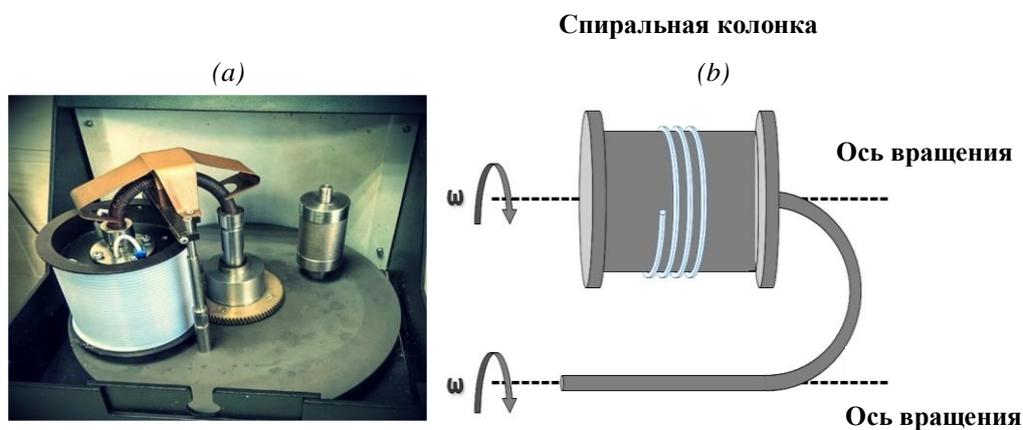


Рисунок 3. Планетарная центрифуга с вращающейся спиральной колонкой: а — внешний вид устройства; б — принципиальная схема [82]

С использованием ВСК были успешно проведены исследования полидисперсных природных образцов. Из исходных проб выделялись весовые фракции, включающие нано-, субмикро- и микрочастицы, которые в дальнейшем подвергались анализу с целью изучения их морфологии, гранулометрических характеристик и элементного состава. Так, из 100 мг образцов городской пыли во ВСК были получены фракции с размером частиц  $<0,3$ ;  $0,3-1$ ;  $1-10$  и  $10-100$  мкм, которые затем исследовались с применением методов МС-

ИСП и АЭС-ИСП. Полученные результаты показали выраженное неравномерное распределение токсичных элементов между фракциями различного размера: с уменьшением размеров частиц концентрации токсичных элементов возрастали, что связывается с более высокой сорбционной способностью мелкодисперсных частиц [27]. ВСК также использовалась для разделения, изучения морфологии и гранулометрического состава, а также анализа частиц вулканического пепла [13,37,133,149]. Эффективность такого подхода подтверждена в рамках задач экологического мониторинга, в том числе при изучении городской пыли [26,27].

Кроме того, ВСК применяли для разделения почвы на илистые (<2 мкм), пылевые (2–50 мкм) и песчаные (>50 мкм) фракции с целью исследования распределения тяжёлых металлов в зависимости от размера частиц [3,149].

Благодаря высокой загрузочной ёмкости, с помощью ВСК возможно выделение весовых количеств фракций нано- и субмикрочастиц, пригодных для последующего элементного анализа, изучения морфологических особенностей и распределения частиц по размерам.

Существенным преимуществом фракционирования в ВСК является отсутствие необходимости в предварительной подготовке образцов: пробы с широким гранулометрическим распределением могут вводиться напрямую. Однако, несмотря на эти достоинства, ВСК характеризуется более низким разрешением по сравнению с традиционными методами проточного фракционирования, особенно в нанометровом диапазоне. Тем не менее, ВСК остаётся перспективным инструментом для разделения полидисперсных природных материалов [27,57,82,147]

### **1.3. Методы изучения морфологии и гранулометрического состава**

Как отмечалось ранее, размер и гранулометрический состав являются одними из ключевых характеристик частиц, присутствующих в объектах окружающей среды. Для их определения, а также изучения морфологии и размерного распределения частиц, включая НЧ, наиболее часто используются методы проточного фракционирования, электронной микроскопии, динамического, статического светорассеяния и капиллярного электрофареза [1,37,82,151,152].

**Проточное фракционирование в поперечном силовом поле.** Методы ПФП используются не только для фракционирования, но и для определения размеров частиц. Размер частицы может быть рассчитан на основе её времени удерживания в канале. В частности, в перекрёстном ПФП существует установленная зависимость между размером

частицы и временем её удерживания, которая описывается определённым математическим выражением [2].

$$t_R = \frac{t_0}{6(a - a^2) + 6 \frac{DV_0}{w^2 Q_c} (1 - 2a) \left\{ \coth \left[ \frac{w^2 Q_c}{2DV_0} (1 - 2a) \right] - \frac{2DV_0}{(1 - 2a) w^2 Q_c} \right\}}, \quad (1)$$

где,  $t_R$  — время удерживания частицы,  $t_0$  — мертвое время,  $w$  — высота разделяющего канала разделения,  $\rho'$  — плотность частицы,  $\rho$  — плотность подвижной фазы,  $T$  — температура,  $r_p$  — радиус частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $g$  — центробежное ускорение,  $a$  — это отношение радиуса частицы к высоте канала разделения ( $r_p/w$ ),  $D$  — коэффициент диффузии,  $V_0$  — мертвый объем, а  $Q_c$  — скорость перекрестного потока [82]

Асимметричный перекрёстный ПФП успешно применялся для определения размеров фракций НЧ различного происхождения [153,155]. Полученные с использованием ПФП данные о размерах частиц, как правило, хорошо согласуются с результатами, полученными методами светорассеяния и электронной микроскопии. При этом в ряде исследований отмечается, что ПФП может обладать рядом преимуществ по сравнению с указанными методами при анализе фракций с широким размерным распределением [1,27,70, 82,152–154]

Следует учитывать, что теория определения размерного распределения частиц в ПФП основана на предположении об их сферической форме. В связи с этим при анализе НЧ сложной морфологии, характерной для природных и техногенных объектов окружающей среды, возможны искажения в оценке размеров [57].

**Электронная микроскопия.** Электронная микроскопия включает трансмиссионную (ТЭМ) и сканирующую (СЭМ) микроскопию. ТЭМ широко применяются для анализа морфологии и размеров частиц различной природы [71,154–156].

Методы электронной микроскопии позволяют получать прямую визуализацию НЧ и оценивать их размеры без необходимости проведения сложных расчётов, характерных для ПФП и методов светорассеяния. При использовании микроскопов, оснащённых детекторами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), становится возможным определение элементного состава отдельных частиц. Однако следует отметить, что данные методы, как правило, применяются к высушенным образцам, и процесс сушки может существенно изменить свойства частиц, включая их агрегацию [57,81,147].

**Методы рассеяния света.** Такие методы, как лазерная дифракция (ЛД, или статическое светорассеяние) и динамическое светорассеяние (ДСР, или спектроскопия корреляции фотонов), широко используются для оценки размерного распределения частиц,

находящихся в суспензии [57,81].

Принцип действия ЛД и ДСР основан на взаимодействии лазерного излучения с частицами. Согласно теории Фраунгофера, свет рассеивается с интенсивностью, зависящей от размера частиц: с увеличением их размеров угол рассеяния уменьшается. При этом ДСР позволяет проводить измерения под различными углами одновременно [158,173].

Основу метода ДСР составляет анализ корреляции между броуновским движением частиц и их размером: частицы различного диаметра перемещаются в жидкости с разной скоростью, что влияет на характер флуктуаций интенсивности рассеянного света. На основе этих флуктуаций и с использованием уравнения Стокса–Эйнштейна рассчитывается распределение частиц по размерам. При этом ДСР определяет так называемый гидродинамический радиус, который, как правило, превышает значения, получаемые методами электронной микроскопии [157].

Методы светорассеяния активно применяются для анализа частиц в широком диапазоне размеров — от нанометров до микрометров [7,137,158]. Кроме того, они могут эффективно сочетаться с методами разделения, такими как ПФП, как в онлайн-, так и в оффлайн-режимах. [57,147,173].

**Капиллярный электрофорез.** Капиллярный электрофорез представляет собой метод разделения, обладающий особыми возможностями для исследования НЧ, присутствующих в объектах окружающей среды. Он позволяет эффективно разделять частицы в зависимости от их электрофоретической подвижности и размера. В процессе анализа НЧ перемещаются в проводящей среде под действием электрического поля.

Этот метод даёт широкие возможности для изучения НЧ различной природы, включая исследование их поверхностных характеристик, таких как заряд и дзета-потенциал [71,161]. Однако основным ограничением капиллярного электрофореза является крайне малый объём анализируемой пробы — как правило, от 1 до 5 нЛ, реже до 20 нЛ, — что может отрицательно сказываться на репрезентативности получаемых данных [81,133].

Капиллярный электрофорез был успешно применён для фракционирования и анализа НЧ вулканического пепла [161]. В ходе экспериментов были определены значения дзета-потенциала и устойчивости НЧ при различных значениях рН, а также продемонстрирована возможность преобразования электрофореграмм в распределения частиц по размерам [161].

#### 1.4. Методы анализа частиц

Для изучения химического и минерального состава НЧ используется широкий набор современных аналитических методов. Наиболее востребованными среди них являются рентгеновская спектроскопия (включая энергодисперсионный рентгеновский микроанализ — ЭДС и рентгеновскую дифракционную спектроскопию — РДАС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Эти методы позволяют не только установить качественный состав НЧ, но и количественно определить содержание элементов, что особенно важно при анализе сложных природных и техногенных образцов окружающей среды.

**Рентгеновская спектрометрия** широко применяется для изучения химического и минерального состава разнообразных материалов и нашла широкое применение в анализе частиц, присутствующих в объектах окружающей среды [1,71,158,161,162].

Для получения элементного состава часто используется ЭДС-анализ, реализуемый с помощью приставок к сканирующим электронным микроскопам (СЭМ) [71,162]. Метод СЭМ–ЭДС позволяет анализировать нано- и микрочастицы без предварительного фракционирования образца [162]. Метод СЭМ–ЭДС позволяет проводить анализ нано- и микрочастиц без предварительного фракционирования. Он обеспечивает качественные или полуколичественные данные, однако ограничен по определяемому набору элементов — как правило, это основные и в меньшей степени — примесные элементы. Кроме того, из-за анализа отдельных частиц репрезентативность получаемых данных может быть ограничена, что затрудняет оценку состава фракций с широким размерным распределением [163].

Рентгеновская дифракционная спектроскопия (РДАС) применяется для определения фазового состава и кристаллической структуры частиц. В частности, данный метод использовался для изучения фракций размером 1–100, 100–450 и 450–2000 нм, выделенных из почвенных образцов [163,164].

**Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).** МС-ИСП широко применяется для определения концентраций микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Co, Cd, Bi, Ni, Cr и др.) в НЧ различного происхождения, включая пробы окружающей среды [13,27].

Одной из модификаций данного метода является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме единичных частиц (МС-ИСП–ЕЧ), которая активно используется для анализа техногенных НЧ [164,165]. В частности, данный подход успешно

применялся для исследования НЧ Au и Ag в водных суспензиях [26,27].

МС-ИСП–ЕЧ позволяет оценивать как концентрацию частиц, так и их размеры. Каждый регистрируемый импульс соответствует отдельной частице: частота импульсов отражает концентрацию, а их интенсивность — размер частиц [57,165]. Кроме того, метод даёт возможность одновременного анализа растворённых форм элементов при условии равномерного распределения вещества в растворе, обеспечивая стабильность сигнала [165].

В то же время, точность интерпретации может снижаться при анализе частиц сложной морфологии, поскольку необходимо учитывать форму, плотность и состав частиц. Поэтому МС-ИСП–ЕЧ целесообразно применять в сочетании с методами визуализации, в частности СЭМ [57,165]. Метод применялся для анализа НЧ Ag, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> в природных водах и почвах [164].

**Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)** также активно используется для определения элементного состава частиц в природных и техногенных объектах. С его помощью были определены концентрации элементов K, Na, Al, Ca, Fe и Mg в фракциях различного гранулометрического состава, выделенных из почв, городской пыли и вулканического пепла [13,37,166]

## **1.5. Особенности изучение химического состава и свойств наночастиц окружающей среды**

Оценка результатов фракционирования, определения гранулометрического состава и химического анализа природных НЧ существенно затрудняется отсутствием стандартных образцов минеральных наночастиц природного происхождения. Разработка таких стандартов остаётся актуальной и одновременно весьма сложной задачей [57].

Для получения достоверных результатов разделения частиц целесообразно применять дополнительные методы контроля, такие как светорассеяние (лазерная дифракция — ЛД, динамическое светорассеяние — ДСР) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). При этом методы светорассеяния основаны на модели сферических частиц, что может приводить к искажению данных при наличии частиц сложной морфологии. В связи с этим результаты, полученные с помощью ЛД и ДСР, рекомендуется верифицировать по данным микроскопического анализа, обеспечивающего визуализацию и более точное определение формы и размера НЧ [57].

Методы фракционирования в поперечном силовом поле (ПФП) считаются одними из наиболее универсальных: они позволяют одновременно осуществлять разделение и оценивать размерное распределение фракций. Однако и в этом случае точность зависит от ряда теоретических допущений, лежащих в основе метода. Поэтому данные, полученные с

использованием ПФП, также требуют подтверждения методами микроскопии и/или светорассеяния [2,57,82].

Мембранная фильтрация, как один из вариантов разделения, имеет свои особенности. Диаметр пор мембраны может использоваться в качестве условной верхней границы размеров частиц, проходящих через фильтр. Метод позволяет отделять частицы, размеры которых меньше заданного порогового значения, однако его результаты, так же как и при других методах разделения, нуждаются в подтверждении с использованием независимых методов визуализации и оценки размеров.

Для повышения надёжности данных о химическом составе НЧ рекомендуется использовать как минимум два независимых аналитических метода. Сопоставление результатов, полученных разными подходами, позволяет повысить точность и достоверность элементного анализа [2].

## **ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1**

Исследование НЧ в объектах окружающей среды представляет собой актуальное и перспективное направление современной науки. Анализ частиц, содержащихся в городской пыли, имеет важное значение для оценки их потенциальной токсичности и экологического риска. В то же время изучение природных НЧ, например, частиц вулканического пепла, открывает возможности для решения фундаментальных задач геохимии. Однако по сравнению с микрочастицами НЧ остаются значительно менее изученными. Это связано с методическими трудностями их обнаружения и анализа, прежде всего обусловленными крайне низким содержанием НЧ в полидисперсных природных системах, которое, как правило, не превышает 0,01 %.

Следует подчеркнуть, что при изучении свойств наночастиц вулканического пепла крайне важно, учитывать природу самого вулкана и специфику конкретного извержения. Химический состав лавы, вулканических газов и пепла, формирующихся в процессе эруптивной активности, играют важную роль в определении характеристик наночастиц. Исследование динамики вулканической активности во время извержений является важным для понимания механизмов образования наночастиц, их распространения и влияния на окружающую среду и протекающие геохимические процессы.

Исследование НЧ включает несколько ключевых этапов: выделение частиц из природных образцов, оценку их морфологии и размерного распределения, а также проведение элементного анализа. Применяемые в этих целях методы разделения и аналитического контроля обладают различной степенью информативности и специфичности, при этом каждый из них имеет как достоинства, так и определённые

ограничения.

Выбор оптимального набора методик должен основываться на характеристиках исследуемых образцов, размерном диапазоне частиц, особенностях целевых фракций и перечне элементов, подлежащих определению. С учётом методических трудностей, сопровождающих анализ НЧ в сложных природных матрицах, наибольший потенциал демонстрирует комплексный подход, сочетающий взаимодополняющие методы фракционирования, изучения морфологии, гранулометрического и элементного состава.

В настоящее время не существует единой, общепринятой методологии для изучения НЧ, присутствующих в объектах окружающей среды. Используемые традиционные методы разделения, такие как мембранная фильтрация и седиментация, обладают рядом ограничений, способных влиять на точность и достоверность получаемых результатов.

Одним из современных и перспективных подходов является использование проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК), который успешно применялся для анализа частиц, выделенных из городской пыли и вулканического пепла. Дальнейшее развитие и совершенствование этого подхода открывает новые возможности для более эффективного исследования НЧ природного и техногенного происхождения в составе сложных матриц окружающей среды.

## **ГЛАВА 2: АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

В настоящей главе описаны анализируемые образцы и способы их отбора; реагенты; приборы; методики пробоподготовки образцов, фракционирования НЧ, разложения фильтров с осажёнными НЧ; методы оценки размерного распределения выделенных НЧ и их анализа, а также методы выявления источников образования НЧ; методы оценки экологических рисков и рисков для здоровья людей, связанных с повышенным содержанием потенциально токсичных элементов (ПТЭ) в НЧ пыли.

### **2.1. Исследуемые образцы**

#### **2.1.1. Городская пыль**

В настоящей работе были исследованы образцы городской пыли крупнейшего города России и Европы — Москвы. Отбор образцов был проведен в центральном районе Москвы, ограниченном крупной автомобильной магистралью - Третьим Транспортным Кольцом (ТТК). Карта с местами отбора образцов представлена на рисунке 4. Площадь Москвы внутри ТТК составляет 98 км<sup>2</sup>. Изучаемая территория характеризуется высокой плотностью автомобильных дорог и интенсивным автомобильным движением. Внутри ТТК также расположены четыре железнодорожных вокзала с большими пассажиропотоками. Помимо этого, данная территория также включает главные радиальные автомобильные дороги столицы с 2-3 полосами движения в каждом направлении. Плотность дорожной сети составляет 4,2 км/км<sup>2</sup>. Из-за большого количества автомобилей (~4,5 миллиона) и особенностей дорожной сети в Москве часто возникают пробки [167]. Следует отметить, что большинство промышленных зон Москвы расположены за пределами ТТК на окраине города, преимущественно в южных и юго-восточных районах. Тем не менее, некоторые промышленные предприятия: автосервисы и предприятия по ремонту шин и охлаждающих элементов и установок расположены в промзонах «Серп и Молот» и «Волгоградский проспект». В промзоне «Верхние Котлы» расположен литейный завод «Медная фольга», специализирующийся на выпуске меди высокой чистоты, сульфата никеля и другой продукции. Стоит отметить, что все перечисленные промзоны расположены близко к южной части ТТК. Из-за погодных условий, в частности розы ветров, центральный район подвержен большому влиянию промышленных выбросов.

Применяемая методика отбора образцов широко используется для сбора городской пыли [167,168]. Образцы пыли (количество образцов  $n = 78$ ) были собраны на участках с различной антропогенной нагрузкой: на крупных дорогах таких как ТТК и Садовое кольцо с 5 полосным автомобильным движением в каждом направлении ( $n = 26$ ), второстепенных дорогах с 1 или 2-ух полосным движением в каждом направлении ( $n = 20$ ), в жилых и офисных зонах ( $n = 21$ ) и городских парках ( $n = 7$ ). Плотность сети точек отбора образцов составила 1 точка на 1,3 км<sup>2</sup>. Отбор образцов проводился в сухую и безветренную погоду с 10 по 14 июля 2021 года.

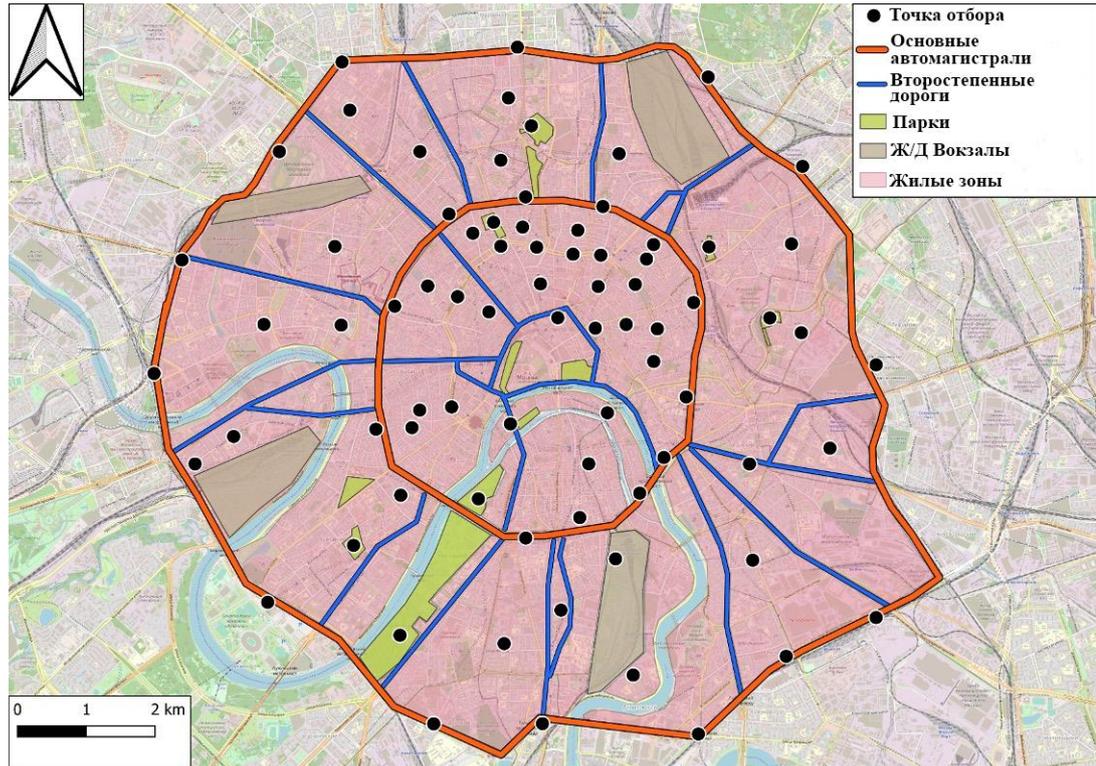


Рисунок 4. Карта отбора образцов. Третье Транспортное Кольцо (ТТК) и Садовое кольцо обозначены красными линиями

Осадки на территории исследования не наблюдались за две недели до периода отбора. Температура воздуха в период наблюдений достигала аномально высоких значений — до 34,1 °С, что является рекордным показателем для Москвы. Среднее атмосферное давление составляло около 750 мм рт. ст.; относительная влажность воздуха варьировала в пределах от 40 до 75 %. Преобладающим было южное и юго-восточное направление ветра со средней скоростью около 1 м/с. Образцы пыли отбирали с дорожного покрытия или тротуаров вдоль бордюров и других городских конструкций, способствующих накоплению пылевого материала, в зависимости от особенностей конкретной точки. Каждый составной образец формировали из трёх отдельных проб, собранных в пределах одной зоны. Сбор проводили с трёх горизонтальных участков одинаковой площади (~1 м<sup>2</sup>), расположенных

друг от друга на расстоянии 5–15 м, с использованием полипропиленовой щётки. При этом соблюдали осторожность, чтобы минимизировать повторное поднятие частиц в воздух. Собранные пробы объединяли в один полипропиленовый пакет, маркировали и доставляли в лабораторию для последующей обработки.

В лаборатории материал выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов, после чего проводили первичное взвешивание. Затем образцы просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм для удаления крупных фрагментов и случайных включений. После завершения просеивания осуществляли повторное взвешивание. Средняя масса исходных образцов составляла  $124 \pm 44$  г, масса фракции, прошедшей через сито, в среднем —  $18 \pm 9$  г, что соответствует около 14 % от начальной массы.

### 2.1.2. Вулканический пепел

В рамках исследования помимо образцов осевшей пыли Москвы были изучены образцы пеплов 9 действующих вулканов Камчатки<sup>1</sup>, Россия: Карымский, Жупановский, Корякский, Шивелуч, Кизимен, Толбачик (БТТИ, Южный прорыв, ТТИ-50), Ключевской, Безымянный. Перечень образцов пеплов вулканов Камчатки и условия отбора представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия отбора и размер фракции пепла вулканов Камчатки (Карымский, Толбачик (БТТИ, Южный прорыв, ТТИ), Шивелуч, Кизимен, Ключевской)

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

Все образцы, за исключением пепла вулканов Карымский и Толбачик (БТТИ, Южный прорыв), отбирали с поверхности снежного покрова с помощью полипропиленового совка вместе с его верхним слоем и помещали в полиэтиленовые пакеты. Снег из собранных образцов предварительно растапливали, а вулканический пепел, остающийся после таяния, сушили при температуре 25 °С в условиях хорошей вентиляции. Пепел вулканов Карымский и Толбачик (БТТИ, Южный прорыв) был отобран в сухом виде по аналогичной методике. Перед началом исследований все образцы вулканического пепла просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм.

## 2.2. Используемые реагенты

В данном исследовании применялись особо чистые растворы кислот: азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ , 65%; GR, ISO, Merck), плавиковая кислота ( $\text{HF}$ , 40%; GR, ISO, Merck), соляная кислота ( $\text{HCl}$ , 37%; PA-ACS-ISO, Panreac) и хлорная кислота ( $\text{HClO}_4$ , 70%; PA-ACS-ISO, Panreac). Для калибровки приборов АЭС-ИСП и МС-ИСП использовали многоэлементный стандартный раствор (МС-ИСП-68А-А, США) и одноэлементные стандартные растворы производства компании High-Purity Standards (США). В качестве контрольного образца применялся сертифицированный стандарт «Trace Metals in Drinking Water» (CRM-TMDW, High-Purity Standards, США).

Для оценки эффективности методик кислотного разложения проб пепла и городской пыли использовали эталонные геологические материалы: габбро эссекситовое (ГСО 521-84П), андезит AGV-2 (Геологическая служба США) и гранодиорит Silver Plume, Colorado (GSP-2, Геологическая служба США). Сертификаты на перечисленные стандарты приведены в приложениях 2, 3 и 4.

Внутренними стандартами для МС-ИСП-анализа служили одноэлементные растворы индия (In) и родия (Rh), производства High-Purity Standards (США). На всех этапах подготовки и анализа использовалась деионизованная вода особо высокой степени очистки с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, полученная с помощью системы Millipore Simplicity (Франция). Промывку лабораторного оборудования выполняли раствором азотной кислоты (2%) и этанола (5%) на деионизованной воде. Для приготовления рабочих растворов дополнительно применяли пиррофосфат натрия и хлорид натрия (оба производства Реахим, Россия).

## 2.3. Посуда и лабораторные принадлежности

В ходе экспериментов применялись полипропиленовые пробирки объёмом 10 и 50 мл, произведённые компанией Corning Science (Мексика), а также пипеточные дозаторы на 1, 5 и 10 мл с совместимыми сменными наконечниками из полипропилена (Thermo Scientific, Россия). Дополнительно использовались вспомогательные инструменты, включая микрошпатель из нержавеющей стали (IsoLab, Германия), стеклянный мерный цилиндр вместимостью 50 мл (МиниМед, Россия), коническую стеклянную колбу на 100 мл (Клин, Россия), бумагу для аналитического взвешивания (Hahnemühle, Германия) и чашки Петри из полипропилена (МиниМед, Россия).

Для предотвращения загрязнения и надёжного хранения проб применяли стеклянный эксикатор (МиниМед, Россия), в сочетании с силиконовой вакуумной смазкой (Losimol, Германия) и индикаторным силикагелем (Сорбис Групп, Россия).

В аналитической системе были задействованы элементы трубопроводов: тефлоновая трубка (PTFE) с внутренним диаметром 1,6 мм и толщиной стенки 0,75 мм (Vola, Германия), полипропиленовые фитинги соответствующего диаметра (Vola, Германия), а также силиконовая трубка с внутренним диаметром 2,4 мм, производства Watson Marlow (Великобритания).

## 2.4. Аппаратура и техника эксперимента

### 2.4.1. Пробоподготовка образцов

#### 2.4.1.1. Московская городская пыль

Образцы московской городской пыли в количестве 1 г (весы МВ 210, САРТОГОСМ, Россия), диспергировали в 10 мл деионизованной водой, после чего полученные суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне (Bandelin Sonorex DT-52, Германия) в течение 10 мин. В качестве элюента для дальнейшего выделения в ВСК использовалась деионизованная вода

#### 2.4.1.2 Вулканический пепел

Суспензии образцов вулканического пепла готовили по трем различным схемам:

1. с последовательным диспергированием в 0,1 М NaCl в течение 24 ч и 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в течение 24 ч;
2. с диспергированием только в 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в течение 24 ч;
3. без последовательного диспергирования в растворах 0,1 NaCl и 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Дальнейшее выделение НЧ в ВСК проводили с использованием 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента.

По аналогичным схемам были приготовлены суспензии для дальнейшего выделения НЧ в ВСК с использованием деионизованной воды.

Процедуру диспергирования образцов вулканического пепла проводили с использованием лабораторного ротатора RM-1M (ELMI, Латвия). Навеску пепла массой 1 г помещали в 10 мл деионизованной воды либо солевого раствора (в зависимости от выбранной методики) и выдерживали при перемешивании на ротаторе со скоростью 20 об/мин в течение 24 часов. В случае предварительного диспергирования в 0,1 М растворе NaCl образцы после завершения перемешивания фильтровали через мембранные целлюлозные фильтры (Merck, Millipore) с диаметром пор 50 нм, используя фильтрационную ячейку при давлении 3 бар. Полученный остаток промывали деионизованной водой для удаления ионов хлорида натрия, затем переносили в 10 мл раствора 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . После этого суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут, используя ультразвуковую ванну, и повторно диспергировали путём перемешивания на ротаторе в течение следующих 24 часов

#### 2.4.2. Выделение фракций наночастиц

Для выделения наночастиц (НЧ) из образцов вулканического пепла и городской пыли применяли метод ПФП во вращающейся спиральной колонки (ВСК), при помощи планетарной центрифуги, произведенной Институтом аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург, Россия). Применение ВСК для фракционирования НЧ как в образцах городской пыли, так и вулканического пепла ранее доказало свою эффективность и подробно описано в ряде публикаций [3, 37, 170–171].

Используемая центрифуга была оснащена ВСК с радиусами вращения и обращения, составляющими 50 мм и 90 мм соответственно. Рабочая колонка изготавливалась из тефлоновой трубки (PTFE) с внутренним диаметром 1,6 мм и толщиной стенки 0,75 мм, намотанной на металлический цилиндр (рисунок 5). Объём рабочей полости ВСК составлял 20 мл. Максимальная скорость вращения центрифуги достигала 1000 об/мин.

Подача суспензии и элюента осуществлялась с помощью перистальтического насоса модели 120 U/DV (Watson-Marlow, Великобритания), оснащённого силиконовой трубкой внутренним диаметром 2,4 мм. Процесс элюирования НЧ отслеживали в реальном времени с использованием проточного спектрофотометра Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific, США) при длине волны 254 нм.

После каждого цикла работы колонку промывали слабым раствором этанола в деионизированной воде, а затем тщательно промывали деионизированной водой.

Для фракционирования навески городской пыли или вулканического пепла массой 1 г суспендировали в 10 мл элюента (деионизированной воды или солевого раствора, в зависимости от методики) и вводили в предварительно заполненную колонку. После загрузки суспензии устанавливалась скорость вращения 800 об/мин, а подвижная фаза непрерывно подавалась в систему со скоростью 0,3 мл/мин. При таких параметрах обеспечивалось эффективное выделение НЧ со средним размером менее 400 нм.

В процессе фракционирования основная часть частиц пыли или пепла оставалась внутри ВСК, тогда как НЧ вымывались потоком элюента. Объём полученной суспензии с выделенными НЧ составлял 20 мл, что соответствовало внутренней ёмкости колонки. Эти фракции отбирали в полипропиленовые пробирки объёмом 50 мл для последующего гранулометрического и элементного анализа.

Для каждого образца городской пыли процедуру фракционирования выполняли однократно. В случае вулканического пепла первоначально выделение НЧ также проводили однократно (см. раздел 2.4.1.2). Дополнительно для образцов пепла вулканов Карымский и Жупановский, подготовленных по соответствующим методикам, процедуру фракционирования повторяли трижды для оценки воспроизводимости результатов.

В контрольных опытах использовали чистый элюент, не содержащий частиц пепла или пыли.

Теоретические основы метода ПФП в ВСК описаны в разделе 1.3



Рисунок 5. Фотография планетарной центрифуги, оснащённой вращающейся спиральной колонкой.

### 2.4.3. Изучение гранулометрического состава выделяемых фракций НЧ и их осаждение на фильтры

Размерное распределение фракций НЧ, выделенных из образцов городской пыли Москвы и вулканического пепла Камчатки, определяли методом лазерной дифракции с использованием прибора Shimadzu SALD-7500 nano (Япония).

**Исследование образцов методом лазерной дифракции.** Для анализа методом лазерной дифракции (ЛД) из каждой суспензии, содержащей НЧ, отбирали аликвоту объёмом 5 мл, которую переносили в измерительную кювету прибора. Гранулометрический состав фракций определяли с использованием лазера с длиной волны 405 нм (Shimadzu SALD-7500 nano, Япония) и ёмкостной ячейки SALD-BC75.

Поскольку оптические характеристики частиц зависят от их химического состава, измерения проводили при варьировании индексов преломления в диапазоне от  $1.00 - 0.00i$  до  $2.00 - 1.00i$ . Оптимальные параметры подбирали в соответствии с методическими рекомендациями производителя прибора [172].

В приборе использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и ёмкостная ячейка (SALD-BC75). Для определения гранулометрического состава исследуемых образцов и фракций применяли программное обеспечение WingSALD (Shimadzu, Япония). Измерения гранулометрического состава каждой выделенной фракции проводили трижды для обеспечения точности результатов.

**Осаждение образцов на фильтры.** Фракции частиц, выделенные из образцов городской пыли Москвы и вулканического пепла Камчатки, осаждали на мембранные целлюлозные фильтры с диаметром пор 50 нм (Millipore, Франция). Фильтрацию выполняли с использованием ячейки объёмом 10 мл (Millipore, Франция), схема которой показана на рисунке 6. Процесс проводили под давлением 2 бара.

Перед началом работы фильтры взвешивали и устанавливали на опорную поверхность внутри ячейки. Затем в систему добавляли 2 мл деионизованной воды для предварительного смачивания мембраны, после чего приступали к фильтрации. Поскольку объём каждой фракции превышал вместимость ячейки, фильтрацию осуществляли поэтапно, порциями по 10 мл.

Через мембраны также пропускали контрольные пробы. После каждой процедуры фильтрации ячейку промывали деионизованной водой во избежание перекрёстного загрязнения.

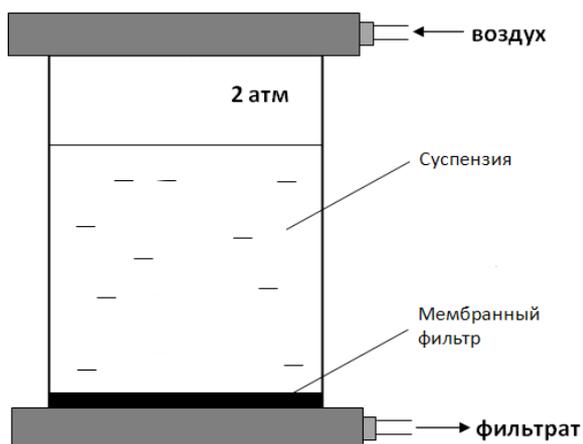


Рисунок 6. Схема фильтрационной ячейки, используемой для осаждения фракций выделенных частиц на фильтрах [82]

Фильтры с осаждёнными НЧ высушивали в эксикаторе до постоянной массы (в течение трёх суток), после чего взвешивали и подвергали кислотному разложению. Полученные растворы анализировали методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

#### 2.4.4. Элементный анализ исходных образцов и выделенных фракций НЧ городской пыли Москвы и пеплов вулканов Камчатки<sup>2</sup>

Перед проведением элементного анализа исходных проб и выделенных из них частиц, осаждённых на фильтрах, их подвергали кислотному разложению в автоклавах с использованием смеси кислот. Определение элементного состава выполняли методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

**Разложение фракций наночастиц, осажденных на фильтрах.** Методика кислотного разложения, использованная в данном исследовании, ранее была подробно описана, прошла проверку на воспроизводимость и доказала свою эффективность при анализе НЧ городской пыли и вулканического пепла [174]. Фильтры с осаждёнными НЧ помещали внутрь тefлоновых реакционных ёмкостей. В каждую ёмкость добавляли смесь кислот, содержащую 0,5 мл азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и 1 мл соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ). После внесения реагентов ёмкости плотно закрывали крышками и дополнительно герметизировали, помещая их в титановые кожухи аналитических автоклавов.

Разложение проводили в электронагревательных установках: автоклавы выдерживали последовательно при температуре 160 °С в течение 1 часа, затем при 180 °С в течение 2 часов и, завершающий этап — при 200 °С в течение 1 часа.[174] .

Для калибровки при проведении анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) применяли стандартные растворы — как одноэлементные, так и многокомпонентные, производства High-Purity Standards (США). На всех этапах подготовки проб и аналитических измерений использовали сверхчистую деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, получаемую с помощью системы Millipore Simplicity.

**Разложение исходных образцов московской городской пыли и пепла вулканов Камчатки.** Исходные образцы вулканического пепла с Камчатки, городской пыли Москвы, а также стандартные геологические материалы — габбро эссекитовое (ГСО 521-84П), андезит AGV-2 и гранодиорит Silver Plume, Colorado (GSP-2) — подвергали кислотному разложению в аналитических автоклавах «АНКОН-АТ-2» (Россия) [172]. Применяемая методика кислотного разложения ранее была подробно описана и доказала свою эффективность при анализе геологических материалов [173].

Навеску исследуемого материала массой 50 мг помещали в тефлоновые реакционные ёмкости, куда добавляли 2 мл HF, 0,5 мл HNO<sub>3</sub> и 0,05 мл раствора, содержащего смесь стабильных изотопов <sup>146</sup>Nd (8 мг/л), <sup>161</sup>Dy (5 мг/л) и <sup>174</sup>Yb (3 мг/л). Ёмкости герметизировали и выдерживали при комнатной температуре в течение 6–8 часов для предварительного взаимодействия кислот с образцом. После этого растворы выпаривали досуха на плитке при температуре 170–180 °С. После охлаждения к каждому остатку вновь добавляли 2 мл HF, 0,5 мл HClO<sub>4</sub> и 0,2 мл HNO<sub>3</sub>, герметизировали ёмкости в титановых кожухах и устанавливали их в аналитические автоклавы. Разложение проводили поэтапно: сначала при температуре 160 °С в течение одного часа, затем ещё час при 180 °С, следующий час при 200 °С и заключительный этап — 30 минут при 220 °С. После завершения нагрева автоклавы охлаждали, растворы выпаривали досуха при температуре 170–180 °С. На следующем этапе в каждый остаток добавляли 1 мл HCl и 1 мл HNO<sub>3</sub>, снова герметизировали ёмкости и выдерживали при 160 °С в течение одного часа, после чего растворы повторно выпаривали. Этот цикл с добавлением HCl и HNO<sub>3</sub> повторяли для полного разложения остатка. Затем сухой остаток растворяли в смеси 0,8 мл HCl и 0,8 мл HNO<sub>3</sub> при температуре 80–100 °С. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объём до 10 мл деионизованной водой и разбавляли пятикратно, добавляя индий в концентрации 10 мг/л, используемый в качестве внутреннего стандарта. Контрольные опыты проводили по аналогичной схеме без внесения навески образца, а полученные растворы применяли для оценки чистоты реагентов и исключения фоновых загрязнений. При этом учитывали возможное образование труднорастворимых фторидов элементов, таких как Na, Mg, Al, K, Ca, Ba, Rb, редкоземельные элементы, Pb, Th и U, что

---

<sup>2</sup>разложение и элементный анализ образцов выполнен к.х.н. Карандашевым В.К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН

может снижать эффективность разложения и влиять на точность определения состава. Для контроля полноты разложения и возможных потерь вещества при выпаривании и переносе растворов использовали изотопный раствор с добавлением  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  и  $^{174}\text{Yb}$  173.

Следует учитывать, что используемая методика кислотного разложения сопровождается потерями кремния (в виде летучего  $\text{SiF}_4$ ), а также летучих элементов ртути и мышьяка. Для получения достоверных результатов по содержанию Hg и As из другой навески того же исходного материала массой 50 мг проводили отдельное разложение с применением смеси азотной и соляной кислот (так называемой царской водки). Этот подход ранее подробно описан и успешно применялся при анализе почв, донных отложений и грунтов [172]. Процедура заключалась в том, что навеску образца перемешивали с царской водкой и подвергали нагреву, после чего раствор фильтровали через беззольные бумажные фильтры (синяя лента, АрехLab, Россия). Фильтрат разбавляли деионизованной водой, вносили индий до конечной концентрации 10 мг/л и далее проводили анализ методом АЭС-ИСП и МС-ИСП..

**Масс-спектральный анализ.** Концентрации Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, и U во фракциях НЧ определяли с использованием МС-ИСП (X-7, Thermo Scientific, США). В качестве внутреннего стандарта использовался In (Индий). Измерения проводились при следующих параметрах:

- выходная мощность генератора — 1250 Вт;
- распылитель – полиамидный, устойчивый к плавиковой кислоте PolyCon;
- расход аргона для формирования плазмы — 13 л/мин;
- вспомогательный поток аргона — 0,9 л/мин;
- поток аргона в распылителе — 0,9 л/мин;
- расход анализируемого образца — 0,8 мл/мин.

**Атомно-эмиссионный анализ.** Концентрации в НЧ Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, и Ba определяли с помощью ИСП-АЭС (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США). Измерения проводились при следующих параметрах:

- мощность генератора ВЧ — 1200 Вт;
- распылитель - VeeSpray;
- расход аргона для формирования плазмы — 12 л/мин;
- вспомогательный поток аргона — 0,5 л/мин;
- поток аргона в распылителе — 0,6 л/мин;
- расход анализируемого образца — 1,8 мл/мин.

При определении низких концентраций элементов, составляющих менее чем 5 пределов обнаружения (ПО), относительное стандартное отклонение не превышало 0,2. Для концентраций выше 5ПО данный показатель не превышал 0,1. В случае элементов, содержание которых определяли как методом АЭС-ИСП, так и методом МС-ИСП, для итоговой оценки использовали среднее значение, рассчитанное по результатам обоих методов. Необходимо подчеркнуть, что совместное использование МС-ИСП, и АЭС-ИСП позволяет проверить достоверность измерений путем сравнения результатов, полученных для Al, Cu и Zn обоими методами [173]. Контроль эффективности стадии растворения проводили по методике «введено — найдено», определяя содержание стабильных изотопов  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  и  $^{174}\text{Yb}$  в конечных растворах с использованием масс-спектрометрии. Корректность применяемых процедур кислотного разложения для образцов вулканического пепла и городской пыли подтверждали на основе анализа эталонных геологических материалов.

## **2.5. Расчёт индекса геоаккумуляции и коэффициентов концентрирования**

Для оценки экологического риска, связанного с НЧ городской пыли, часто используется индекс геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ). Индекс геоаккумуляции показывает степень загрязнения НЧ пыли различными элементами. Этот индекс основан на соотношении концентраций элементов в НЧ пыли и их соответствующих геохимических фоновых значениях [3, 29]. Содержание элементов в верхней континентальной коре [174] обычно используется как аналог фона для городской пыли [68,177].  $I_{geo}$  рассчитывается как:

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

где,  $B_i$  — это геохимическое фоновое значение элемента (i) в верхней континентальной коре [174–176]. Классы  $I_{geo}$  приведены в приложении 5.

Для более объективной оценки вклада НЧ в загрязнение окружающей среды целесообразно учитывать степень концентрирования элементов в наночастицах относительно исходного материала. В данной работе для этого рассчитывали коэффициенты концентрирования (КК), которые характеризуют накопление элементов в составе НЧ по сравнению с их содержанием в исходных образцах. Расчёт КК осуществляли по следующей формуле:

$$KK = \frac{C_i(\text{наночастиц})}{C_i(\text{исходный образец})} \quad (3)$$

где,  $C_i$  (наночастиц) – концентрация исследуемого элемента во фракции НЧ, выделенных в ВСК;  $C_i$  (исходный образец) концентрация исследуемого элемента в исходном образце [82]. Классы КК приведены в приложении 5.

## 2.6. Многомерный статистический анализ

Для выявления источников НЧ в городской пыли Москвы использовался метод главных компонент с множественной линейной регрессией (МГК). Перед его применением данные были стандартизированы с помощью z-преобразования для приведения к единой шкале. Пригодность данных для МГК оценивалась с использованием тестов сферичности Бартлетта, Кайзера–Мейера–Олкина и Шапиро–Уилка. В процессе анализа применялся метод нормализованного вращения (Varimax). Полученные факторы классифицировались по величине главных компонент (факторных нагрузок): значения выше 0,7 указывали на сильную связь, а значения от 0,5 до 0,7 свидетельствовали об умеренной связи. Множественная линейная регрессия использовалась для количественной оценки вклада источников на основе факторных нагрузок МГК [176–178]. Корреляционный анализ Пирсона проводился для оценки взаимосвязей между элементами в НЧ пыли [179–181]. Средние значения различных наборов данных сравнивались с использованием F-теста для дальнейшего анализа.

## 2.7. Определение Pt и Pd в илистой фракции московской городской пыли методом МС-ИСП-ЕЧ

### 2.7.1. Выделение илистой фракций из образцов дорожной пыли

Илистые фракции (<2 мкм) из пыли выделяли центрифугированием. Для этого были приготовлены суспензии 100 мг пыли в 15 мл деионизованной воды. Суспензии обрабатывали ультразвуком (Bandelin Sonorex, Германия) в течение 10 мин, после чего центрифугировали в течение 1 мин при 3500 об/мин. Параметры центрифугирования (время и скорость вращения) были рассчитаны для осаждения частиц размером >2 мкм. Распределение частиц по размерам в выделенных илистых фракциях контролировалось методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500 nano, Япония). Полученную илистую фракцию декантировали и разделяли на две части. Одну часть пропускали через мембранный фильтр (20 кДа), для удаления твердых частиц. Данный фильтрат использовался в качестве контрольного. После этого илистую фракцию и контрольные образцы анализировали методом МС-ИСП-ЕЧ.

### 2.7.2. Определение Pt и Pd

Илистую фракцию и контрольные образцы (фильтраты) анализировали с помощью масс-спектрометра Agilent 7900 (Япония) в режиме анализа единичных частиц. Перед исследованием образцы не разбавляли.

Анализ проводился при следующих параметрах: распылительная камера Скотта с охлаждением до 2 °С (эффект Пельтье), микроконцентрический распылитель, мощность ВЧ-генератора – 1550 Вт, расход плазмообразующего газа – 15 л/мин, в распылителе – 0,90 л/мин, вспомогательного газа – 1 л/мин, скорость подачи анализируемого образца – 1,0 мл/мин, время измерения сигнала – 0,1 мс. В режиме измерения единичных частиц использовали кварцевую горелку с инжектором диаметром 1,5 мм.

Калибровку проводили с использованием стандартных растворов высокой чистоты (High-purity standards, США). Анализ выполняли в мультиэлементном режиме без задержки по времени (settling time), при этом каждый элемент измеряли в течение 20 секунд. Измеряемые изотопы:  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{105}\text{Pd}$ .

Эффективность распыления частиц определяли на основании размера частиц стандартного образца наночастиц Au (30 нм) в растворе 2 мМ цитрата натрия (0,053 мг/мл,  $2,1 \times 10^{11}$  частиц/мл, nanoComposix). Для определения эффективности распыления готовили

суспензию наночастиц Au с концентрацией 53 нг/л в 2 мМ растворе цитрата натрия и анализировали методом МС-ИСП-ЕЧ.

Обработку результатов проводили в программе Agilent 7900 MassHunter 4.4 (США) с использованием режима интеграции пиков. Контрольные образцы (фильтраты) применяли для точного определения фонового сигнала частиц и предела обнаружения. Поскольку сигнал от наночастиц может приводить к завышению этих значений, что, в свою очередь, ведет к занижению концентрации наночастиц, при обработке данных использовали пороговые значения, рассчитанные по контрольным образцам ( $6s$ , где  $s$  – стандартное отклонение).

### **ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА, ВЫЯВЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ МОСКВЫ.**

В данной главе представлены результаты комплексного исследования НЧ, содержащихся в пыли г. Москвы. Исследование включало: выделение фракций нано- и субмикрочастиц из отобранных образцов осевшей пыли методом ПФП в ВСК, определение гранулометрического состава и массы фракций, анализ элементного состава НЧ. В работе приведена оценка уровня загрязнения НЧ городской пыли микроэлементами, включая потенциально токсичные элементы (ПТЭ), выполнена идентификация природных и антропогенных источников, участвующих в формировании НЧ, представлены результаты распределения Pt и Pd между нано- и микрочастицами, а также водорастворимой фракцией дорожной пыли Москвы, полученные с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и элементным чередованием (МС-ИСП-ЕЧ).

#### **3.1. Изучение элементного состава и свойств наночастиц г. Москвы**

Исследуемые образцы осевшей пыли Москвы (78 образцов) отбирали с площади, ограниченной ТТК. Методика и условия отбора образцов пыли описаны ранее в разделе 2.1.1.

Фракционирование НЧ проводили методом ПФП в ВСК. Было охарактеризовано размерное распределение выделенных НЧ городской пыли с использованием методов ЛД и ДСР. Средние распределения размеров выделенных НЧ, полученные с помощью ЛД и ДСР, представлены на рисунке 7. Согласно результатам ЛД (рисунок 7А.), средний размер выделенных НЧ составил 160 нм. Также было обнаружено присутствие частиц в диапазоне 300–500 нм. Однако их содержание было незначительным и не превышало 2% от общего объема НЧ. В случае ДСР (рисунок 7Б.) средний размер НЧ пыли составил 250 нм. Различие в средних значениях размеров НЧ, измеренных с помощью ЛД и ДСР, можно объяснить наличием частиц размером 300–500 нм, которые влияют на результаты ДСР. Более того, частицы стержнеобразной формы, которые, как правило, присутствуют во фракции НЧ городской пыли [166], также могут влиять на результаты ДСР. Метод ДСР основан на измерении флуктуаций светорассеяния, вызванных броуновским движением НЧ в суспензиях, а так как наблюдаемые стержнеобразные частицы вращаются вокруг своей наибольшей оси, то они могут влиять на результаты измерений. Таким образом, было показано, что по сравнению с ДСР, метод ЛД является более эффективным инструментом для оценки распределения размеров НЧ городской пыли со сложной морфологией.

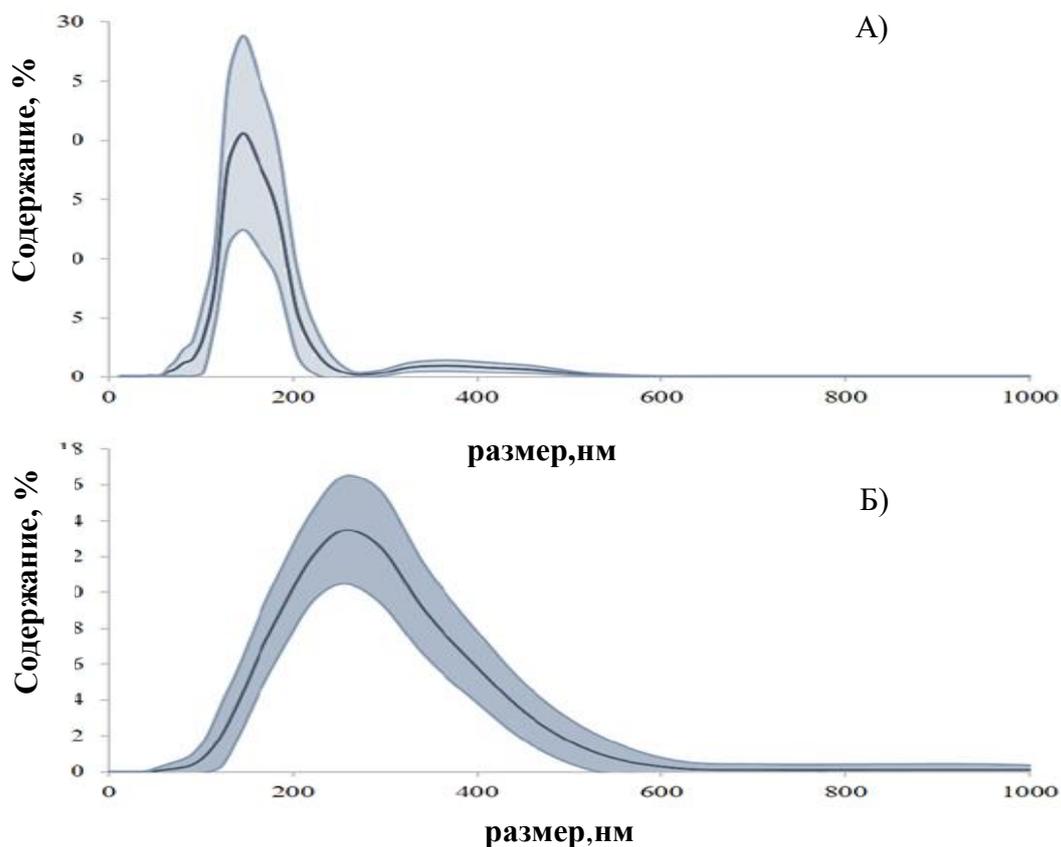


Рисунок 7. Распределение размеров НЧ, выделенных из московской городской пыли, измеренное с помощью метода лазерной дифракции (А) и динамического светорассеяния (Б); затемненные области указывают на стандартное отклонение

После изучения размерного распределения полученные НЧ выделяли на мембранных фильтрах, и помещали в эксикатор на сутки для высушивания, после чего взвешивали. Полученные массы выделенных фракций НЧ представлены в таблице 2. Установлено, что средняя масса НЧ, выделенных из 1 г образца пыли, составляет  $0,26 \pm 0,22$  мг, что составляет приблизительно 0,03% от общей массы образца пыли.

Сопоставление массы НЧ, выделенных из образцов пыли, собранных в различных зонах (крупные магистрали, жилые районы, парки), показало отсутствие значительных различий между магистралями и жилыми районами (рисунок 8). Однако в парках масса НЧ, выделенных из образцов пыли, в среднем была примерно вдвое выше по сравнению с крупными магистралями и жилыми районами, что вероятно, связано с тем, что основным источником НЧ в городской пыли Москвы в данных зонах является эрозия почвы. В районах крупных магистралей и жилых зонах поверхность почвы в основном покрыта асфальтом, зданиями и другими строительными элементами, тогда как в парках площадь

открытой почвы значительно больше, что может способствовать увеличению содержания НЧ.

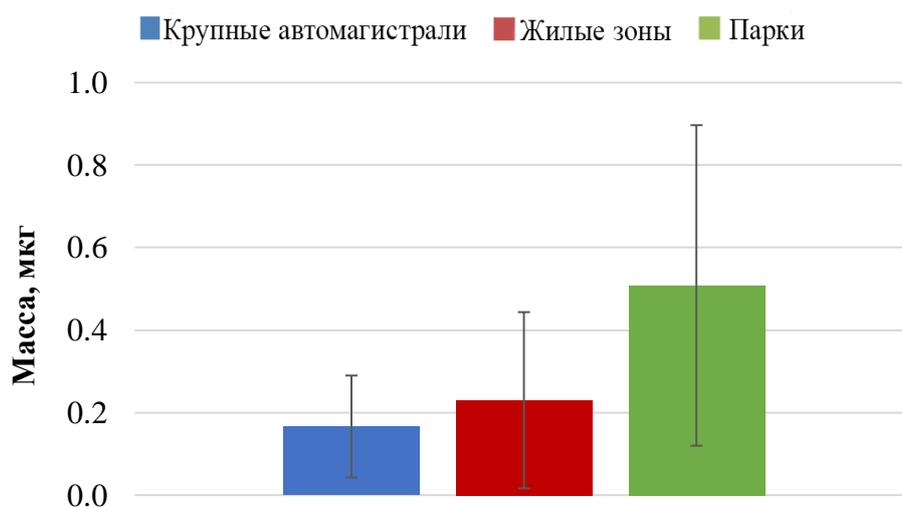


Рисунок 8. Массы фракций НЧ, выделенных из образцов пыли (1 г) из различных зон, включая крупные магистрали, жилые районы и парки города Москвы

Фильтры с НЧ подвергли разложению в 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  и 1,0 мл  $\text{HCl}$  с использованием автоклавной системы (ANKON-AT-2, Россия) при температуре  $160^\circ\text{C}$  (1 ч),  $180^\circ\text{C}$  (1 ч) и, наконец,  $200^\circ\text{C}$  (1 ч). Полученные пробы были проанализированы с использованием методов МС-ИСП (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) и ИСП-АЭС (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Концентрации микроэлементов (Li, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb и Bi) в НЧ городской пыли, а также в верхней континентальной коре [174] и городских почвах [183] приведены в таблице 2. Для сравнения в таблице 2. также указаны концентрации микроэлементов в аэрозольных наночастицах, собранных с помощью импакторов в различных городах мира и приведены пределы обнаружения (ПО). Концентрации Li, Fe, Cu, Zn, Pb и Bi превышали соответствующие пределы обнаружения, и, следовательно, эти элементы были определены во всех исследуемых образцах наночастиц ( $n=78$ ). Концентрации Al, Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg и Tl были определены в 76, 73, 56, 60, 63, 47, 50, 76, 60 и 69 из 78 образцов соответственно, в то время как в оставшихся образцах соответствующие концентрации оказались ниже предела обнаружения (ПО) из-за недостаточной массы выделенных НЧ. Содержание As превышало ПО только в 9 образцах, из чего можно предположить, что As слабо ассоциирован с НЧ городской пыли Москвы. Было установлено, что средние концентрации Li, Al, Cr, Fe, Co, Ni и Tl в НЧ пыли соответствуют их концентрациям в верхней континентальной коре [176], тогда как концентрации Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb и Bi были до 70 раз выше. Кроме этого, значения относительных стандартных отклонений (OCO) для Li, Al, Cr, Fe, Co, Ni и Tl

оказались ниже 100%, что указывает на высокий уровень корреляции. Напротив, значения ОСО для Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb и Bi были примерно в два раза выше. Различие в значениях ОСО показывает, что такие элементы, как Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb и Bi, вероятно, имеют антропогенное происхождение, в то время как остальные элементы (Li, Al, Cr, Fe, Co, Ni и Tl) имеют природные источники происхождения. Сравнение концентраций микроэлементов в НЧ пыли и городских почвах показало такие же закономерности. Концентрации Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb и Bi в НЧ пыли были выше, чем в городских почвах. Различий в концентрациях микроэлементов в НЧ пыли, собранных на крупных магистралях, в жилых районах и парках, не обнаружено.

Концентрации Cu, Cd, Sn и Tl в НЧ московской пыли, полученные в текущем исследовании, сопоставимы с концентрациями этих элементов в НЧ московской пыли, исследованных в работе [167] в 2018 году. В свою очередь, концентрации Cr, Co и Ni, полученные в текущем исследовании, ниже, чем те, что были найдены ранее в 2018 году, тогда как концентрации Zn и Pb на порядок выше [167]. Такие колебания концентраций микроэлементов в НЧ московской пыли в зависимости от года отбора можно объяснить репрезентативностью собранных образцов (в 2018 году было исследовано только 4 образца), а также возможными изменениями антропогенных процессов, происходящих в мегаполисе. Сравнение элементного состава НЧ, выделенных из пыли, собранной в Москве, и аэрозольных НЧ, собранных с помощью импакторов в других городах, показывает, что концентрации Cu, Zn и As в НЧ московской пыли соответствуют их концентрациям в аэрозольных частицах из Буэнос-Айреса, а концентрация Cr соответствует его концентрации в НЧ из Лонг-Бич, Лос-Анджелеса, Риверсайда, Хатъяй и Забже. Концентрация Sb в НЧ московской пыли является самой низкой среди сравниваемых городов.

Таблица 2. Концентрация (мкг/г) микроэлементов в НЧ городской пыли Москвы, аэрозольных наночастицах, собранных с помощью импакторов в различных городах, верхней континентальной коре и городских почвах

		Размер (нм)	Масса (мг)	Li	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi	
Москва, Россия (наночастицы из пыли) *	Количество образов		78	78	76	73	78	56	60	78	78	9	63	47	50	76	60	69	78	78	
	Минимум	-	0,022	2	160	0,6	519	5	0,4	19	19	6	0,5	0,2	1,2	0,5	0,2	0,0 3	16	0,2	
	Максимум	-	1,22	10 0	$138 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$176 \times 10^3$	$29,3 \times 10^3$	11 7	48 0	$7,2 \times 10^3$	$36,5 \times 10^3$	15 0	30 1	33, 7	29 6	51, 2	24	1,4 2	$4,4 \times 10^3$	13, 6
	Среднее значение	160	0,26	23	$28,5 \times 10^3$	132	$29,3 \times 10^3$	18	66	575	$2,2 \times 10^3$	37	24	2,0	45	7,4	3,5	0,3 5	500	2,0	
	Медиана	-	0,2	17	$19,8 \times 10^3$	60	$21,9 \times 10^3$	13	37	246	$1 \times 10^3$	14	8	1,0	22	5,1	2,3	0,3 0	214	1,2	
	Стандартно е отклонение	-	0,22	19	$25,6 \times 10^3$	318	$27,8 \times 10^3$	18	88	$1 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$	46	52	4,8	64	8,5	3,8	0,2 6	770	2,6	
	ОСО, %	-	85	86	90	241	95	10 0	13 3	177	208	12 3	21 7	246	14 2	116	10 9	74	154	128	
Москва, Россия (наночастицы из пыли, 2018) [167]	Среднее значение (n=4)	160	0,41	-	-	347	-	58	28 3	518	335	-	-	2	31	-	-	0,9 0	271	-	
Буэнос-Айрес, Аргентина[88]	Среднее значение (n=2)	100	-	27	-	319	$3,3 \times 10^3$	-	24 7	692	$3 \times 10^3$	34	14	44	-	267	-	-	1200	-	
Лонг-Бич, США[56]	Среднее значение (n=12)	250	-	9	$7,8 \times 10^3$	124	$12,9 \times 10^3$	12	21 3	508	$1,5 \times 10^3$	21	59	5	76	82	-	-	175	-	
Лос-Анджелес, США[56]	Среднее значение (n=12)	250	-	8	$5,1 \times 10^3$	133	$12,1 \times 10^3$	5	15 1	986	880	24	48	7	22 5	128	-	-	196	-	

Таблица 2. (продолжение)

		Размер (нм)	Масса (мг)	Li	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi
Риверсайд, США[56]	Среднее значение (n=12)	250	-	14	$9,6 \times 10^3$	133	$68,3 \times 10^3$	6	111	805	901	24	41	8	63	97	-	-	227	-
Ланкастер, США[56]	Среднее значение (n=12)	250	-	12	$11 \times 10^3$	76	$16,8 \times 10^3$	7	42	447	663	14	16	2	932	57	-	-	109	-
Хат Яй, Таиланд[184]	Среднее значение (n=34)	100	-	-	$2,5 \times 10^3$	106	$2,6 \times 10^3$	-	109	347	$3,2 \times 10^3$	-	-	-	-	-	-	-	170	-
Кванджу, Корея[185]	Среднее значение (n=46)	132	-	-	-	-	$50 \times 10^3$	-	250	-	$12,5 \times 10^3$	125	-	18	-	750	-	-	$2 \times 10^3$	-
Забже, Польша[186]	Среднее значение (n=46)	100	-	-	-	140	-	-	9	597	$2,3 \times 10^3$	41	-	36	-	158	-	-	910	-
Верхняя континентальная кора [174]	-	-	-	24	$81,5 \times 10^3$	92	$39,2 \times 10^3$	17	47	28	67	5	1	0,09	2,1	0,4	0,05	0,9	17	0,16
Городские почвы[183]	-	-	-	49,5	$38,2 \times 10^3$	80	$22,3 \times 10^3$	14	33	39	158	15,9	2,4	0,9	6,8	1,0	0,88	1,1	55	1,12

\*экспериментальные данные текущего исследования

Пределы обнаружения (мкг/г) микроэлементов в НЧ городской пыли Москвы при использовании методов МС-ИСП и АЭС-ИСП

Элемент	Li	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi
Предел обнаружения (ПО)	0,07	47	0,5	37	1	0,4	3	6	1	0,5	0,07	0,4	0,04	0,1	0,01	0,2	0,01

Концентрации Al, Li и Fe, которые, вероятно, имеют природное происхождение, варьируются незначительно между городами (относительное стандартное отклонение составляет около 50%). Напротив, вариация концентраций элементов антропогенного происхождения, таких как Zn, Cd, Sn, Sb и Pb, в 2,5 раза выше (относительное стандартное отклонение варьируется от 102 до 140%). Таким образом, умеренные различия в концентрациях микроэлементов в НЧ пыли различных городов связаны со специфическими локальными источниками НЧ.

Следует подчеркнуть, что концентрации микроэлементов в НЧ, выделенных из образцов пыли московского мегаполиса, были сравнены с элементным составом аэрозольных НЧ, собранных импакторами в городах по всему миру. Несмотря на обнаруженные различия в элементных составах НЧ, наблюдаемые закономерности остаются одинаковыми, например, повышенные концентрации типичных антропогенных элементов, таких как Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Pb и др. Таким образом, НЧ, содержащиеся в городской пыли, могут использоваться в качестве индикаторов в комплексных исследованиях загрязнения городской среды.

### **3.2. Оценка степени загрязнения наночастиц городской пыли микроэлементами**

Для оценки степени загрязнения НЧ были рассчитаны коэффициенты концентрирования (КК), которые отражают степень накопления микроэлементов в наночастицах по сравнению с их содержанием в исходных образцах московской пыли. Кроме этого, был произведен расчёт индексов геоаккумуляции иллюстрирующих отношение концентрации микроэлемента в наночастицах к его содержанию в верхней континентальной коре.

На рисунке 9 представлены рассчитанные значения КК и индексов геоаккумуляции для НЧ московской городской пыли. Значения КК можно разделить на несколько категорий:  $КК < 2$  указывает на минимальное накопление,  $2 < КК < 5$  — умеренное накопление,  $5 < КК < 20$  — значительное накопление,  $20 < КК < 40$  — очень высокое накопление, и  $КК > 40$  — чрезвычайно высокое накопление. Полученные средние значения КК для Li, Fe, Al, Co, Tl, Cr и Ni не превышали 1,7, что указывает на отсутствие накопления этих элементов в наночастицах. Однако необходимо подчеркнуть, что некоторые значения КК для Li, Fe, Al, Co, Tl, Cr и Ni превышали 2, что свидетельствует о накоплении этих элементов в наночастицах городской пыли.

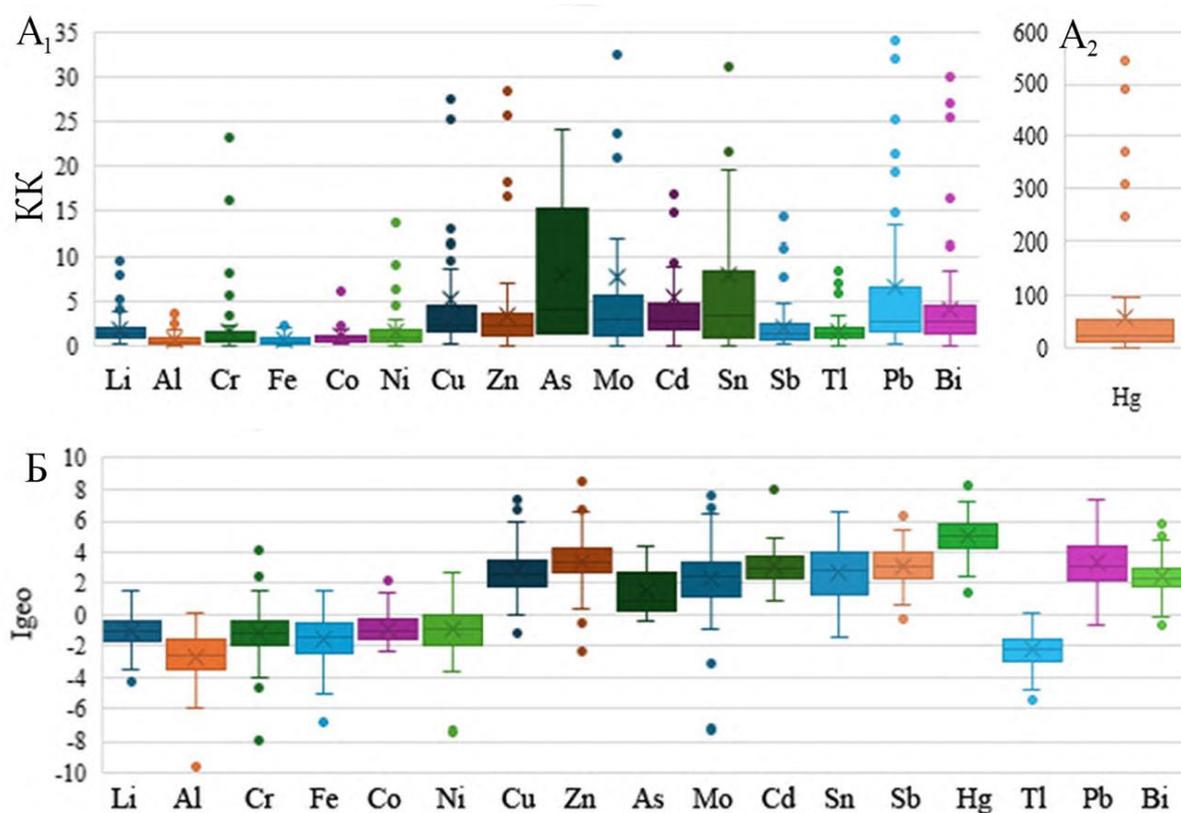


Рисунок 9 Коэффициенты концентрирования ( $A_1$  и  $A_2$ ) и индексы геоаккумуляции  $I_{geo}$  (B), рассчитанные для микроэлементов в Н, выделенных из московской пыли. Крест и горизонтальные линии внутри «ящиков» представляют собой средние и медианные значения, соответственно. Границы «ящика» показывают 25-й и 75-й процентиля. «Усы» представляют собой максимальные и минимальные значения, которые рассчитывали как  $Q_3$  (75-й процентиль) +  $1,5 \cdot IQR$  (межквартильный размах) и  $Q_1$  (25-й процентиль) –  $1,5 \cdot IQR$ . Точки данных, выходящие за пределы «усов», считали выбросами

Li, Fe, Al, Co, Tl, Cr и Ni накапливались в 32%, 1%, 3%, 16%, 24%, 15% и 20% образцов наночастиц соответственно. Повышенное накопление перечисленных элементов в некоторых образцах можно объяснить воздействием специфических антропогенных факторов в соответствующих местах отбора проб. Для Cu, Zn, Bi и Sb средние значения КК находились в диапазоне от 2 до 5, что указывает на умеренное накопление. As, Cd, Sn, Pb со средними значениями КК от 5 до 8 продемонстрировали значительное накопление. Среди исследованных элементов было обнаружено чрезвычайно высокое накопление Hg (среднее значение КК составило 59).

Накопление элементов в НЧ пыли может быть обусловлено двумя явлениями: сорбцией элементов на поверхности НЧ и эмиссией НЧ элементов в результате антропогенных процессов (например, автомобильные или промышленные выбросы).

Хорошо известно, что поведение элементов в окружающей среде сильно зависит от их форм. Исследование и [151] определение форм нахождения элементов, связанных с НЧ, является важной проблемой аналитической химии. Анализ форм нахождения элементов в НЧ городской пыли может позволить оценить поведение и определить их источники в окружающей среде.

Полученные средние значения  $I_{geo}$  (рисунок 10) можно расположить в порядке убывания следующим образом:  $Hg > Zn = Pb > Sb = Cd > Cu > Sn > Bi > Mo > As > Co > Ni > Li > Cr > Fe > Tl > Al$ . Средние отрицательные значения  $I_{geo}$ , указывающие на отсутствие загрязнения, наблюдаются для Co, Ni, Li, Cr, Fe, Tl и Al. Для остальных элементов средние значения  $I_{geo}$  находились в диапазоне от 1,5 до 5. Полученные результаты показывают, что НЧ городской пыли Москвы характеризуются умеренным уровнем загрязнения для As, от умеренного до сильного загрязнения для Mo, Bi, Sn и Cu, сильным загрязнением для Cd, Sb, Pb и Zn, и экстремальным загрязнением для Hg. Следует отметить, что некоторые элементы, такие как Sb и Zn, имеющие самые высокие значения  $I_{geo}$ , имеют относительно низкие КК, равные 2 и 3,5 соответственно. Согласно полученным результатам, исследованные образцы пыли испытывают сильное антропогенное воздействие со стороны мегаполиса, и поэтому перечисленные элементы накапливаются не только в микрочастицах, но и в наночастицах городской пыли. Однако значения  $I_{geo}$  для микроэлементов в НЧ были до 3 раз выше по сравнению с соответствующими  $I_{geo}$  для микроэлементов в исходных образцах городской пыли [70]. Таким образом, НЧ городской пыли более подвержены загрязнению по сравнению с микрочастицами городской пыли.

Для наглядной иллюстрации накопления микроэлементов в НЧ московской городской пыли в зависимости от места отбора проб были построены карты пространственного распределения  $I_{geo}$  для Cu, Sb, Zn и Hg, которые имеют самые высокие средние значения КК и  $I_{geo}$  среди изучаемых микроэлементов (рисунок 10).

Корреляции в пространственном распределении выбранных элементов не были обнаружены. Однако для исходных образцов городской пыли, напротив, были найдены закономерности в пространственном распределении. Образцы пыли, собранные в парках, были менее загрязнены по сравнению с районами крупных магистралей и жилыми районами. Вероятно, из-за высокой подвижности в окружающей среде НЧ пыли распределяются почти равномерно по городу, что затрудняет идентификацию их локальных источников [70].



Рисунок 10. Пространственное распределение  $I_{geo}$ , рассчитанного для Cu, Hg, Sb и Zn в НЧ московской городской пыли в зависимости от места отбора проб: зеленые точки —  $I_{geo} < 1$ , синие точки —  $1 < I_{geo} < 3$ , желтые точки —  $3 < I_{geo} < 5$ , и красные точки —  $I_{geo} > 5$ . Белые точки указывают на образцы, для которых  $I_{geo}$  не был рассчитан, так как концентрация выбранного элемента была ниже ПО

### 3.3. Источники наночастиц в городской пыли

Выявление источников образования НЧ было проведено с использованием концентраций Li, Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Sb, Tl, Pb и Bi, так как концентрации других элементов были ниже предела обнаружения более, чем в 20% образцов НЧ пыли. Нормальность распределения была подтверждена тестом Шапиро–Уилка. Результаты теста Кайзера–Мейера–Олкина со значением 0,72 ( $>0,6$ ) и значения теста сферичности Бартлетта  $1 \cdot 10^{-7}$  ( $<0,05$ ) показали, что набор данных по концентрациям элементов в НЧ пыли Москвы подходит для анализа методом главных компонент с множественной линейной регрессией (МГК). В результате применения МГК были выделены три главных компонента с собственными значениями  $>1$ , которые объясняют 80% общей дисперсии. Данные по результатам анализа МГК представлены в таблице 3.

График коэффициентов (нагрузок) для элементов в НЧ московской пыли представлен на рисунке 11. Вклад каждого из выявленных источников НЧ московской городской пыли, оцененный с использованием МГК и множественной линейной регрессии, приведен на рисунке 12. В таблице 4 представлена корреляционная матрица Пирсона, описывающая взаимосвязь между микроэлементами в НЧ пыли.

Первый главный компонент объясняет 53% общей дисперсии и включает Li, Al, Fe и Tl с нагрузками 0,9, что указывает на сильную связь между этими элементами. Сильная корреляция между этими элементами также подтверждается результатами корреляционной матрицы Пирсона ( $>0,8$ ). Низкие значения  $I_{geo}$  и КК для Li, Al, Fe и Tl в НЧ пыли указывают на их природное происхождение, а именно, на эрозию почвы. В предыдущих исследованиях городской пыли для данных элементов (Li, Al, Fe и Tl) так же основным источником почвы Li, Al, Fe и Tl в городской пыли была названа эрозия [68,70,182, 187]. Таким образом, первый главный компонент может быть связан с процессами эрозии почвы.

Второй главный компонент объясняет 16% общей дисперсии и объединяет Cu, Zn, Sb, Pb и Bi. Cu, Zn и Sb, имеющие нагрузки в диапазоне от 0,80 до 0,85, что указывает на сильные взаимосвязи между этими элементами, тогда как Pb и Bi имеют нагрузки 0,58 и 0,65, соответственно, что свидетельствует о умеренной взаимосвязи. Корреляционная матрица Пирсона подтверждает, что пары Cu-Sb (0,68), Zn-Sb (0,76), Sb-Pb (0,74) имеют сильную корреляцию ( $>0,7$ ), в то время как Cu-Pb (0,42), Cu-Bi (0,39), Pb-Bi (0,44), Zn-Bi (0,40), Sb-Bi (0,57), Cu-Zn (0,48) показывают умеренную корреляцию ( $\sim 0,5$ ). Высокие значения  $I_{geo}$  и КК, оцененные для Cr, Ni, Mo и Sb в НЧ пыли, показывают, что эти элементы имеют антропогенное



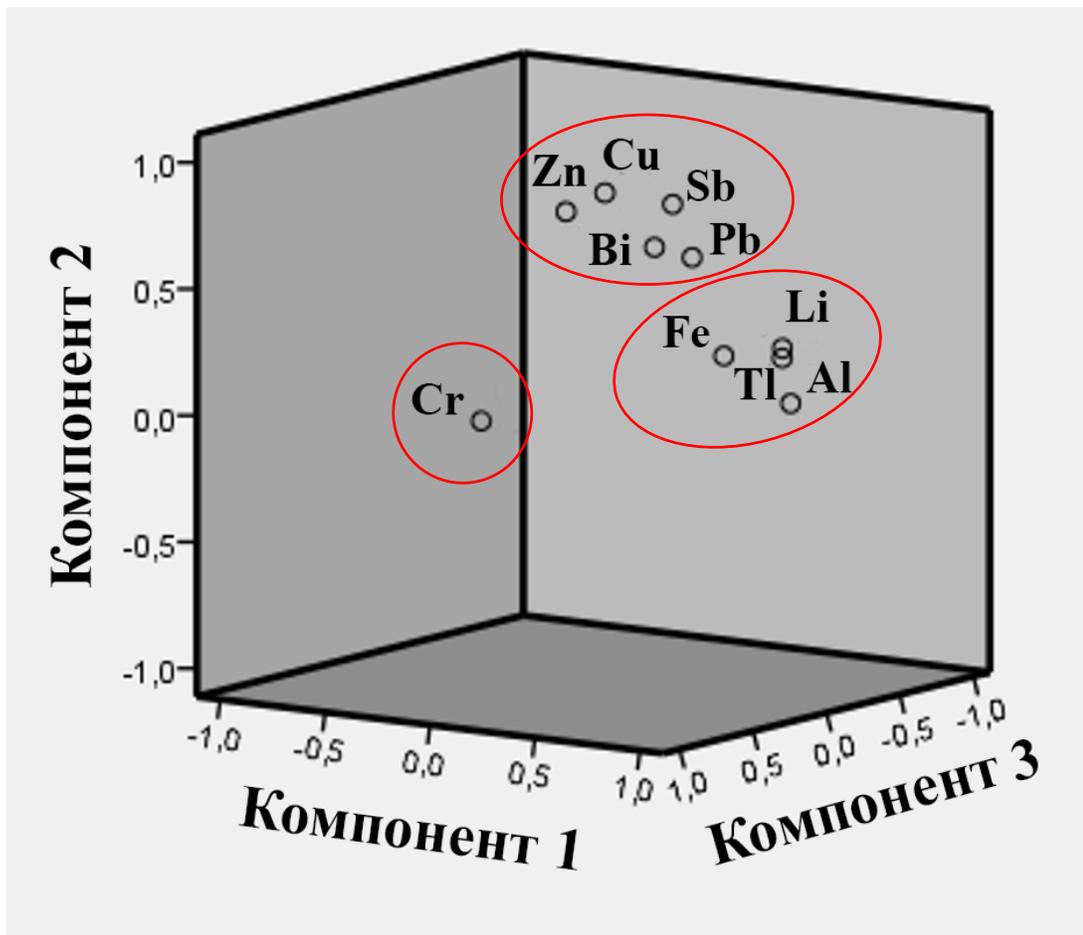


Рисунок 11. 3D-график коэффициентов главных компонент (нагрузок), полученных для микроэлементов в НЧ московской городской пыли

Cu и Sb поступают в городскую среду в результате износа тормозных колодок. Сульфид сурьмы (III) используется в смазках для тормозов для улучшения стабильности их работы [190,191]. Частицы меди обычно образуются в процессе износа автомобильных частей, таких как масляные насосы [192,193]. Цинк и висмут используют в производстве шин: Zn содержится в неорганических (ZnS и ZnO) и органических (стеарат цинка) соединениях [190]. Кроме этого, Zn служит добавкой в полимерных материалах, используемых в автомобильных деталях, содержащих стекло и стекловолокно [194]. Источниками свинца и висмута могут быть также процессы истирания металлических частей автомобилей, износом металлических конструкций и промышленная деятельность в Москве [68, 195-197]. Следовательно, второй главный компонент в основном отражает невыхлопные выбросы от транспортных средств такие как износ тормозных колодок, шин и различных автомобильных компонентов.

Третий главный компонент описывает 11% общей дисперсии и включает Cr с коэффициентом 0,95, что указывает на наличие сильной корреляции. Слабая корреляция ( $<0,2$ ) Cr с другими изучаемыми элементами иллюстрируется корреляционной матрицей Пирсона. Было показано, что Cr имеет низкую степень накопления в НЧ городской пыли Москвы. Хром является важным компонентом металлических сплавов и, следовательно, может загрязнять городскую среду в результате износа металлических частей автомобилей и других металлических конструкций [188,189]. Кроме этого, источниками Cr в НЧ городской пыли могут быть износ тормозных колодок и катализаторов автомобилей [188,189]. Также наличие в наночастицах Cr может свидетельствовать об износе дорожного покрытия, так как он часто используется в красках для дорожной разметки [188,196]. Таким образом, НЧ, содержащие Cr, могут образовываться в результате износа металлических частей автомобилей и/или городских металлических конструкций, а также износа дорожной разметки.

НЧ, содержащие Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, Bi и Cr, могут также иметь другие источники происхождения. НЧ, содержащие Fe, могут выделяться в результате выбросов транспортных средств, например, износа тормозной системы, кузова автомобиля и двигателя [197]. Зола, образующаяся при сжигании угля и выхлопах транспортных средств, также может служить источником НЧ [198]. Для НЧ, содержащих Cu, возможными антропогенными источниками могут быть электрические приборы, особенно используемые для охлаждения и нагрева, а также износ резины и выхлопные выбросы [199]. НЧ, содержащие Pb, могут попадать в городскую среду из красок, лаков, пластиков и керамики. Свинец в виде сульфида широко используется при производстве поливинилхлоридных (ПВХ) труб и кабелей [197]. Также вместе с Pb в сплавах для аккумуляторов используют Sb, что приводит к их выбросу в результате использования и утилизации данного оборудования [200]. НЧ, содержащие Sb, могут также образовываться в процессе строительства, промышленного приготовления пищи, сжигания топлива [190]. Источниками наночастиц Zn: выхлопы, износ металлических сплавов [201]. НЧ Pb, Sb и Bi могут образовываться в результате работы мусоросжигательных заводов [201]. Свинец, цинк, сурьма и висмут могут накапливаться в НЧ городской пыли из-за применения удобрений и рекультивационных смесей [190,200].

Следует отметить, что результаты анализа данных МГК не позволяют определить вклад каждого из природных и антропогенных источников в образование НЧ городской пыли. В связи с этим для оценки вклада источников в образование НЧ городской пыли дополнительно использовали метод множественной линейной регрессии. Таким образом, на основе полученных собственных значений главных компонент, рассчитанных для каждого из 78 образцов фракций

НЧ московской городской пыли, была построена множественная линейная регрессия. Данный подход позволил определить вклад каждого из потенциальных источников в НЧ городской пыли Москвы. Согласно результатам анализа МГК с использованием линейной регрессии, представленным на рисунке 12, основным источником НЧ пыли в Москве, является эрозия почвы, которая в среднем составляет 45% от общего вклада в их образование. Вторым источником, с вкладом в 35%, — это невыхлопные выбросы, связанные с транспортом: износ тормозных колодок, шин и других автомобильных деталей. Третий источник (3%) также является антропогенным и связан с износом металлических частей автомобилей и городских металлических конструкций, а также с износом дорожного покрытия.

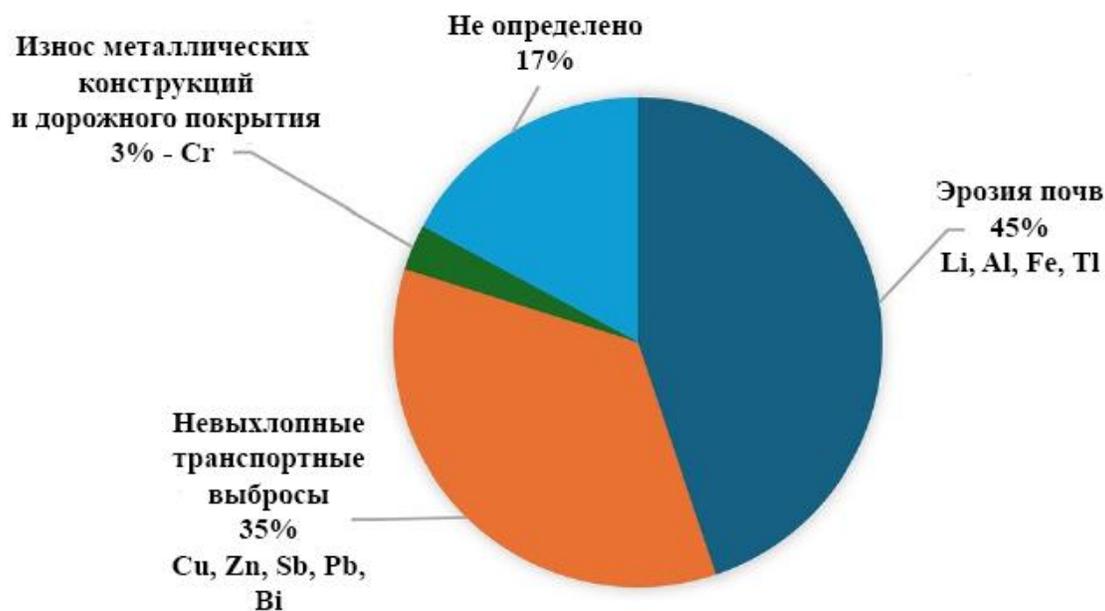


Рисунок 12. Вклад различных источников в образование НЧ городской пыли Москвы, полученный с помощью анализа главных компонент с множественной линейной регрессией

Следует отметить, что источники 17% НЧ остались неидентифицированными. В целом, вклад антропогенных источников в формирование НЧ пыли сопоставим с природными источниками. Преобладание природных источников (литогенных и педогенных процессов) микрочастиц пыли в городской среде было выявлено ранее [68,70,74].

Количество выявленных антропогенных источников НЧ городской пыли (2) было ниже по сравнению с количеством антропогенных источников (4) микроэлементов в исходных образцах пыли [70]. В случае НЧ городской пыли выделенные главные компоненты имеют более однородный состав и объединяют больше элементов антропогенного происхождения по

сравнению с исходными образцами [70]. Данное различие подтверждает высокую подвижность НЧ: происходит смешение НЧ из различных антропогенных источников, которые могут накладываться друг на друга. Таким образом, выявление источников НЧ городской пыли является сложной задачей геохимии и экоаналитики.

Следующим этапом работы стало выявление антропогенных источников поступления золота в московской городской пыли. Установлено, что в ряде образцов содержание золота превышает 1 мкг/г, а в отдельных случаях достигает 30–35 мкг/г. Показано, что золото присутствует в пыли в виде микрочастиц размером не более 2–3 мкм. Высокая концентрация золота в частицах (порядка 99 %) практически исключает ювелирные изделия в качестве его основного источника. Анализ карты отбора проб позволяет с высокой степенью вероятности предположить, что основным антропогенным источником золота в московской городской пыли является постепенный износ куполов церквей, покрытых высокопробным сусальным золотом.

### **3.4. Распределение Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы**

#### **3.4.1. Содержание Pt и Pd в образцах городской пыли**

Pt и Pd были обнаружены в 22 из 78 образцов дорожной пыли: в 12 из 28 образцов с крупных автомагистралей и в 10 из 42 образцов, собранных с второстепенных дорог и из жилых районов, что вероятно, связано с неравномерным распределением данных элементов. Поскольку перед анализом не применялись методы предварительного концентрирования, Pt и Pd удалось определить только в образцах с концентрацией выше предела обнаружения (ПО). Pt и Pd не были обнаружены в образцах пыли из парков, что, вероятно, связано с незначительным влиянием автомобильных выбросов на данные зоны. Минимальные, максимальные и средние содержания Pt и Pd в дорожной пыли приведены в таблице 5.

Таблица 5. Содержание Pt и Pd в городской пыли г. Москвы, определенные методом МС-ИСП

Элемент	Концентрация, нг/г			
	ПО	Средняя	Минимальная	Максимальная
<b>Pt</b>	7	35	9	142
<b>Pd</b>	50	235	155	456

Средние концентрации Pt и Pd в исследуемых образцах составили 35 и 235 нг/г соответственно. Эти показатели сопоставимы с данными, полученными для других мегаполисов (таблица 6) и наиболее близки к концентрациям, полученным в Гонконге [202]. Что касается соотношения Pt и Pd, в дорожной пыли Москвы содержание Pt ниже, чем Pd, что согласуется с данными для других крупных городов, включая Рим [203], Гонконг, Шэньчжэнь, Гуанчжоу [204], Пекин [205] и Торонто [206] (таблица 6).

Концентрация Pt и Pd в дорожной пыли определяется интенсивностью транспортного потока. Так, в Стелленбоше (Южная Африка), где дорожное движение менее интенсивно, содержание этих элементов не превышает 1 нг/г [207].

Таблица 6. Содержание Pt и Pd в городской пыли различных городов

Концентрация, нг/г		Город	Источник
Pt нг/г	Pd, нг/г		
317	-	Мадрид, Испания	[208]
326	71	Гётеборг, Швеция	
58	-	Шеффилд, Великобритания	
74	-	Лондон, Великобритания	[203]
34	203	Рим, Италия	
173		Мюнхен, Германия	
0.16–1.28	0.64–1.76	Стелленбош, Южная Африка	[207]
5–79	-	Гент, Бельгия	[209]
		Гётеборг, Швеция	
28	58	Пекин, Китай	[205]
12–357 (среднее, 71)	8–225 (среднее, 158)	Москва, Россия	[210]
3.8–444 (среднее, 115)	-	Сеул, Южная Корея	[211]
34–111	33–42	Белосток, Польша	[212]
1.5–43	1.2–58	Хайдарабад, Индия	[213]
12–187	12–287	Гонконг, Китай	
14–178	34–514	Шэньчжэнь, Китай	[204]
5–48	13–554	Гуанчжоу, Китай	
35–131	10–88	Хьюстон, США	[214]
4–356 (среднее, 97)	0.1–125 (среднее, 20)	Пекин, Китай	[215]
102–764	-	Лондон, Великобритания	[216]
54–419	58–440	Перт, Австралия	[217]
<5–151	10–516	Торонто, Канада	[209]

### 3.4.2. Размерное распределение частиц и листых фракций дорожной пыли

Размерное распределение частиц и листых фракций пыли представлено на рисунке 13. Как видно из рисунка, распределение размеров частиц варьируется от 50 до 2 мкм и имеет три максимума: 130 нм, 580 нм и 1,1 мкм. Следует отметить, что наноразмерная фракция (50–300 нм) преобладает в выделенной и листой фракции пыли и составляет около 87%. Другие две фракции, находящиеся в диапазонах 0,4–0,9 мкм и 0,9–2 мкм, составляют лишь около 8% и 5%, соответственно.

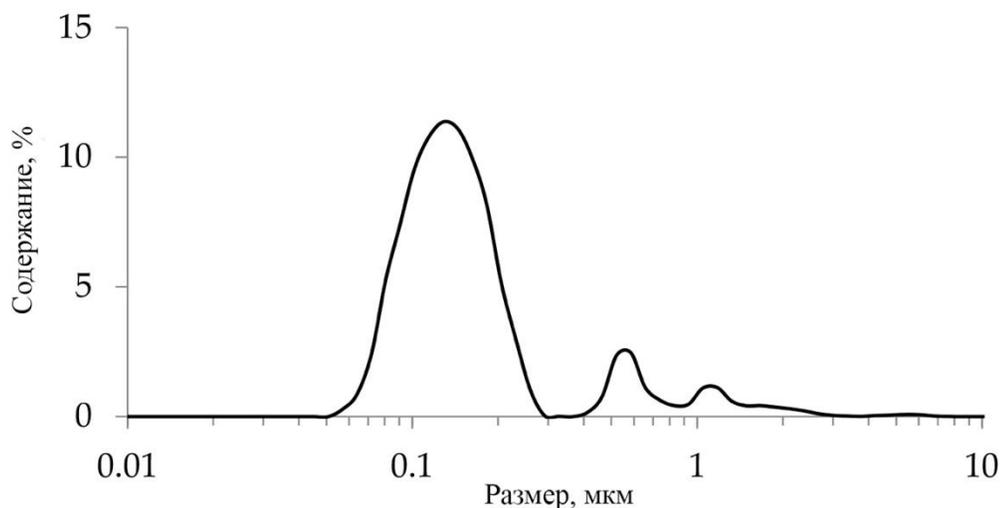


Рисунок 13. Размерное распределение частиц в выделенной и листой фракции дорожной пыли

Высокое содержание наноразмерных частиц доказывает, что выделенная и листая фракция является репрезентативной для определения НЧ Pt и Pd в дорожной пыли с помощью МС-ИСП-ЕЧ.

### 3.4.3. Концентрация Pt и Pd в образцах дорожной пыли

Для оценки эффективности переноса НЧ при измерении методом МС-ИСП-ЕЧ был проанализирован эталонный образец НЧ золота. Как показано в таблице 7, экспериментально определенные значения размера, числа частиц и массовой концентрации НЧ золота хорошо согласуются с сертифицированными данными. Наблюдалось незначительное расхождение экспериментальных результатов со спецификацией.

Таблица 7. Размер, число частиц и массовая концентрация для эталонного образца наночастиц золота ( $n = 3$ )

	Размер (нм)	Концентрация частиц (частиц/л)	Массовая концентрация (нг/л)
Сертифицированные значения	29.4±1.3	2.1×10 <sup>8</sup>	53
Экспериментальные данные	29.2±0.1	(2.0±0.3)×10 <sup>8</sup>	54±8

Результаты анализа методом МС-ИСП-ЕЧ илестых фракций образцов дорожной пыли представлены в таблице 8. Показано, что дорожная пыль содержит НЧ

Pt и Pd размером в диапазонах 6–11 нм и 10–21 нм, соответственно. Примеры распределения размеров частиц наночастиц Pt и Pd приведены на рисунке 14.

Таблица 8. Концентрации НЧ и растворённых форм Pt и Pd в илестых фракциях дорожной пыли, полученные методом МС-ИСП-ЕЧ

	Концентрация частиц (частиц/л)	Массовая концентрация(нг/л)	Концентрация растворённых форм (нг/л)	Средний размер (нм)	ПО размера частиц (нм)
<b>Pt</b>					
Средняя	2.8×10 <sup>8</sup>	1.6	12	7	3.5
Минимальная	1.2×10 <sup>6</sup>	0.03	1	6	2.8
Максимальная	3.4×10 <sup>9</sup>	18.2	34	11	5.1
<b>Pd</b>					
Средняя	1.1×10 <sup>9</sup>	21	90	13	6.7
Минимальная	5.7×10 <sup>7</sup>	3	13	10	4.4
Максимальная	3.0×10 <sup>9</sup>	104	708	21	13.9

Следует отметить, что НЧ Pt сопоставимого размера (8–21 нм) ранее были обнаружены в дорожной пыли Гента и Гётеборга [209]. Средняя концентрация НЧ Pt и Pd в выделенных илестых фракциях пыли составляет 1,6 и 21 нг/л соответственно.

Анализ МС-ИСП-ЕЧ также позволил определить концентрации элементов в водорастворимой фракции. Установлено, что средние концентрации растворённых форм Pt и Pd составляют 12 и 90 нг/л соответственно.

Выявлено, что концентрации в водорастворимой фракции Pt и Pd примерно в 4–10 раз выше, чем концентрации их НЧ, что, вероятно, связано с постепенным растворением металлического Pt и Pd. Растворение частиц Pt и Pd в условиях городской среды может

происходить, например, в результате дождей и/или полива автомобильных дорог в присутствии хлорид анионов [218].

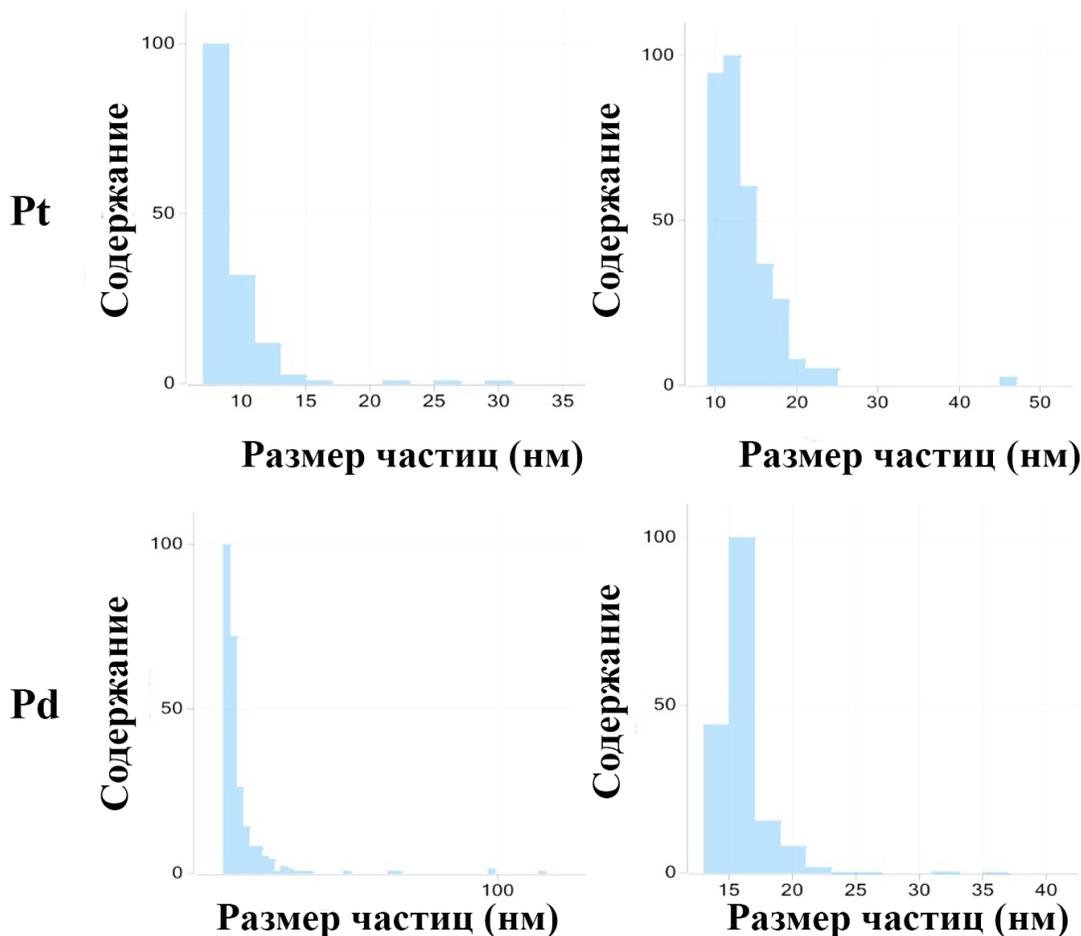


Рисунок. 14. Примеры распределения размеров НЧ Pt и Pd, полученные методом МС-ИСП-ЕЧ

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

На основе результатов анализа образцов дорожной пыли (размер частиц <100 мкм) и анализа методом МС-ИСП-ЕЧ была оценена доля НЧ, микрочастиц и растворенных форм Pt и Pd в дорожной пыли (рисунок 15). Согласно определению IUPAC, микрочастицы имеют размеры от 0,1 до 100 мкм, тогда как размеры НЧ варьируются от 1 до 100 нм [219]. Было выявлено, что доля наночастиц Pt и Pd в дорожной пыли Москвы составляет всего около 1,6–1,8%. Содержание растворенных форм колеблется в диапазоне 4–10%.

Ранее в работе [209] было установлено, что в среднем 3,3% Pt в дорожной пыли присутствует в виде НЧ, что соответствует полученным в данном исследовании данным. В то же время в той же работе [209] растворенная форма Pt не была обнаружена. Согласно результатам

настоящего исследования, средняя концентрация растворенной фракции Pt выше, чем у палладия Pd. Наиболее распространенные и хорошо изученные формы существования Pt и Pd в природных водах — это нейтральные или слабо отрицательно заряженные гидроксильные или гидроксихлоридные комплексы [220].

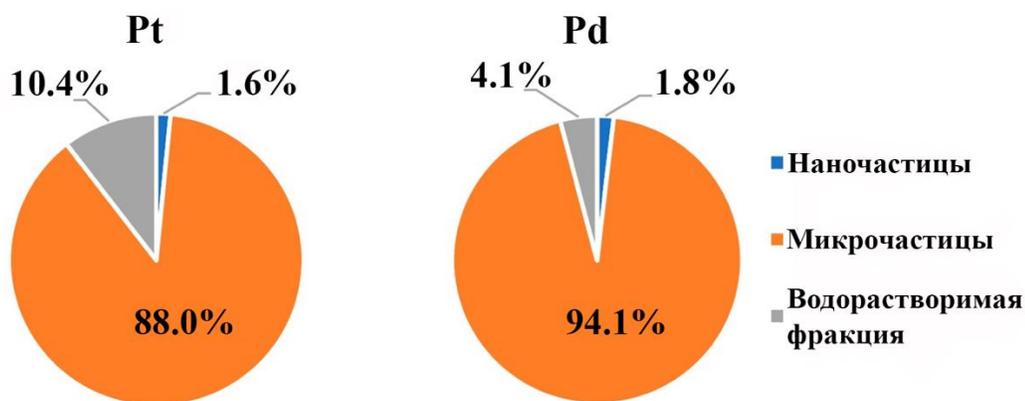


Рисунок 15. Распределение Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы

Гидроксид Pt (IV) ( $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) обладает более высокой растворимостью по сравнению с гидратированными и гидролизованнами хлоридными комплексами Pd [220]. Растворимость гидроксокомплексов металлов платиновой группы (МПП) уменьшается в следующем порядке: Pt > Rh > Pd [220]. Это может объяснять более высокое содержание растворенной фракции Pt по сравнению с Pd. Известно, что НЧ метастабильны и способны растворяться в водных системах, а ультразвуковая обработка может усиливать этот процесс. Таким образом, подготовка образцов (обработка в УЗ-ванне в течение 10 мин.) может способствовать увеличению содержания Pt и Pd в водорастворимой фракции

Основная часть Pt и Pd в дорожной пыли Москвы связана с микрочастицами (88–94%), что, вероятно, обусловлено присутствием микронных фрагментов защитных покрытий, имеющих нанопокртытия из МПП. Несмотря на то, что микрочастицы пыли менее подвижны в окружающей среде по сравнению с НЧ, они также способны постепенно растворяться, способствуя образованию растворенных форм Pt и Pd. С другой стороны, в результате агрегации НЧ Pt и Pd могут фиксироваться на поверхности микрочастиц пыли, в результате доля извлекаемых наночастиц Pt и Pd может быть занижена.

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Проведено комплексное изучение НЧ, выделенных из 78 образцов осевшей пыли г. Москвы. По результатам элементного анализа полученных в ВСК фракций НЧ проведена оценка экологических рисков, которая показала, что НЧ оказывают значительное воздействие на экосистему города. Отмечено, что НЧ городской пыли сильно загрязнены такими потенциально токсичными элементами, как Cu, Hg, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb и Bi. Средние значения  $I_{geo}$  для выбранных элементов убывают в следующем порядке:  $Hg > Zn > Sb > Cd > Cu > Sn > Bi > Mo$ . Для Mo, Bi и Sn наблюдается умеренное загрязнение, для Cu — от умеренного до сильного, сильное загрязнение — для Cd, Sb и Zn, а для Hg — экстремальное. Высокую степень концентрирования тяжелых металлов в НЧ городской пыли можно объяснить двумя причинами: сорбцией тяжелых металлов, имеющих антропогенную природу образования, на природных минеральных НЧ и/или присутствием тяжелых металлов в НЧ городской пыли в виде отдельных «нанофаз», также образующихся в результате антропогенных процессов.

Было установлено, что вклад антропогенных источников в загрязнение (или формирование) НЧ пыли значителен и сопоставим с вкладом природных источников. Основным источником (процессом) образования НЧ пыли в Москве является эрозия почвы, составляющая в среднем 45% от общего вклада. Вторым источником (35%) выступают невыхлопные выбросы, связанные с транспортом: износ тормозных колодок, шин и других автомобильных деталей. Третий источник (3%) также относится к антропогенной деятельности и включает износ металлических частей автомобилей, городских конструкций и дорожного покрытия. Следует также отметить, что количество выявленных источников образования НЧ городской пыли Москвы (3 источника) меньше, чем количество источников образования исходных образцов пыли (4 источника), что может быть связано с более высокой подвижностью НЧ и их интенсивным перемешиванием в атмосфере города.

Были получены данные о распределении Pt и Pd между нано-, микрочастицами и водорастворимой фракцией дорожной пыли г. Москвы. Общее содержание Pt и Pd в пыли варьируется в диапазонах 9–142 нг/г (среднее значение — 35) и 155–456 нг/г (среднее — 235), соответственно. НЧ и водорастворимые фракции Pt и Pd в пыли исследовали с использованием МС-ИСП-ЕЧ. Средние размеры наночастиц Pt и Pd составляли 7 и 13 нм, соответственно. Доля НЧ Pt и Pd в московской пыли составляет всего около 1,6–1,8%. Среднее содержание водорастворимых фракций Pt и Pd составляет 10,4% и 4,1%, соответственно. Основная часть Pt и Pd (88–94%) в дорожной пыли связана с микрочастицами. Стоит отметить, что несмотря на низкую подвижность, микрочастицы Pt и Pd под воздействием окружающей среды могут

переходить в потенциально токсичные растворённые формы. Процесс растворения и условия окружающей среды, при которых данный процесс может происходить, требуют дальнейшего изучения.

## **ГЛАВА 4: ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ**

В данной главе на примере пепла вулкана Карымский была проведена оценка эффективности шести различных способов пробоподготовки и двух элюентов – деионизированной воды и пирофосфата натрия – для выделения НЧ методом проточного фракционирования частиц в ВСК. Сравнение эффективности выделения НЧ в ВСК с использованием различных способов пробоподготовки и элюентов проводили при помощи оценки масс получаемых фракций НЧ, а также по количеству определяемых элементов при последующем элементном анализе. Оптимизированные условия методики выделения НЧ были апробированы на образце пепла вулкана Жупановский.

После оптимизации условий извлечения НЧ было проведено выделение фракций НЧ пепла 9 действующих вулканов Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский, которые затем были подвергнуты элементному анализу.

Полученные данные о содержании элементов в НЧ вулканического пепла были сопоставлены с литературными и экспериментальными данными об элементном составе лавы, вулканических газов и пеплов соответствующих вулканах.

### **4.1. Проблемы выделения наночастиц из вулканического пепла и возможные пути их решения**

Как уже отмечалось ранее, вулканический пепел можно рассматривать как «удобный» объект для разработки методических подходов к исследованию НЧ в окружающей среде благодаря его относительно однородному минеральному составу. В отличие от частиц городской пыли, в состав которых входят НЧ, поступающие в результате как за счёт природных, так и антропогенных процессов, частицы пепла образуются исключительно в результате вулканической активности. Образцы вулканического пепла включают широкий диапазон фракций — от нанометрового до миллиметрового размера — и характеризуются низким содержанием органических веществ [13]. Таким образом, их использование позволяет решать прикладные задачи аналитической химии, связанные с изучением НЧ в окружающей среде, а также исследовать природные геохимические процессы, такие как механизм образования НЧ вулканического пепла.

Поскольку НЧ вулканического пепла имеют исключительно природное происхождение, их содержание в образцах может быть значительно ниже, чем в образцах городской пыли. Это может привести к тому, что массы выделяемых фракций НЧ из образцов вулканического пепла, будут получены в количестве, недостаточном для проведения последующих исследований. Так в ряде случаев содержание микроэлементов: Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, W, Tl, Bi - во фракциях НЧ, выделенных из пеплов вулканов Камчатки, было ниже пределов обнаружения метода МС-ИСП [37]. Таким образом, актуальной является задача повышения эффективности выделения НЧ вулканического пепла в ВСК путём увеличения массы выделяемой фракции. Данная задача может быть решена за счет дополнительной пробоподготовки образцов и использования различных элюентов при их фракционировании.

Основное требование к экстрагентам, а также к элюенту (жидкости-носителю в ВСК), заключается в обеспечении наиболее полного извлечения НЧ из исходных полидисперсных образцов. В предыдущих работах выделение наночастиц из вулканического пепла и городской пыли проводили в ВСК с использованием деионизованной воды в качестве экстрагента и элюента [37,149]. Известно, что для повышения эффективности извлечения НЧ из природных образцов можно использовать растворы солей и кислот, таких как  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с предварительным диспергированием образцов в растворах  $\text{NaCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [221–223]. В исследовании [221] сравнивали шесть методик экстрагирования наночастиц из почвы, включающих использование деионизованной воды,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Образцы обрабатывали ультразвуком с последующей центрифугированием и сбором супернатанта. Эффективность экстрагирования увеличивалась в следующем порядке:  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NaCl}-\text{вода} < \text{вода} \approx \text{NaCl}-\text{вода} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 < \text{NaCl}-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Наименее эффективными оказались вода,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaCl}$ , пригодные только для извлечения только подвижной фракции наночастиц, тогда как раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  продемонстрировал максимальную эффективность экстрагирования. Раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в концентрации 2–10 мМ также оказался эффективным для извлечения наночастиц серебра из почвы [223]. Таким образом, использование различных способов пробоподготовки и раствора  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве экстрагента и элюента в ВСК может быть перспективным для повышения эффективности выделения НЧ из образцов вулканического пепла.

## 4.2. Оптимизация условий выделения наночастиц пепла вулкана Карымский и Жупановский с использованием метода проточного фракционирования в ВСК

Выделение НЧ пепла Карымского вулкана проводили в ВСК с использованием 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента по трем различным схемам:

1. с последовательным диспергированием в 0.1 М  $\text{NaCl}$  в течение 24 ч и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  также в течение 24 ч;
2. с диспергированием только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в течение 24 ч;
3. без последовательного диспергирования в растворах 0.1  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Для сравнения эффективности исследуемых методик также было проведено выделение НЧ вулканического пепла с использованием деионизованной воды в качестве элюента по аналогичным схемам пробоподготовки, что и для пирофосфата натрия.

Массы фракций НЧ пепла Карымского вулкана, выделенных с использованием различных элюентов и способов пробоподготовки, представлены в таблице 9.

Установлено, что использование в качестве элюента деионизованной воды позволило выделить из 1 г вулканического пепла фракцию НЧ массой 0.09 мг. Диспергирование образца в солевых растворах не приводит к существенному увеличению массы выделенных НЧ. Малую массу выделяемой фракции НЧ при использовании в качестве подвижной фазы деионизованной воды также наблюдали при выделении НЧ из вулканического пепла Пуйеуэ (Чили) и ряда Камчатских вулканов [37,149], что вероятно, связано с особенностями процессов формирования данных природных объектов. С использованием 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента без предварительного диспергирования в солевых растворах массу выделенной фракции НЧ удалось увеличить в 6 раз (до 0.58 мг). При последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и при диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  были выделены фракции наночастиц массой 1.02 и 0.99 мг, соответственно.

Таким образом, использование 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента с предварительным диспергированием образцов пепла в солевых растворах позволило увеличить массу выделяемой фракции в 10 раз по сравнению с выделением в воде.

Согласно результатам ЛД (рисунок 16) диапазон размеров НЧ пепла, выделенных при последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , составил 60-200 нм (средний размер 100 нм), при диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – 56-130 нм (средний размер 90 нм).

Несмотря на разницу значений верхней границы диапазонов размеров выделенных фракций, средний размер частиц в обоих случаях сопоставим.

Результаты элементного анализа фракций НЧ пепла, выделенных с использованием различных элюентов и методик пробоподготовки, представлены в таблице 10. Согласно полученным данным, для фракций НЧ, выделенных с использованием 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента в сочетании как с диспергированием только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , так и с последовательным диспергированием в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , становится возможным определение ряда элементов (Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Cs, Eu, Tb, Tm, Ta, W, Tl, Bi), находящихся ниже пределов обнаружения при использовании в качестве элюента деионизованной воды.

Таблица 9. Содержание элементов и массы выделенных фракций наночастиц пепла вулкана Карымский, полученные с использованием различных элюентов и способов пробоподготовки

Элюенты		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			$\text{H}_2\text{O}$		
Способ пробоподготовки	Диспергирование в $\text{NaCl}$ . $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Диспергирование в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Без диспергирования	Диспергирование $\text{NaCl}$ . $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Диспергирование в $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Без диспергирования	
m фракции. мкг	1.02	0.99	0.58	0.12	0.12	0.09	
Элемент	ПО. нг/фильтр	нг/фильтр					
Be	0.3	0.85	0.89	0.68	< ПО	< ПО	< ПО
P	456	14221	15384	12513	< ПО	< ПО	< ПО
S	533	17376	9828	7669	< ПО	790	1245
Sc	2	9.3	10.6	10.5	< ПО	1.9	< ПО
Cr	17	78.3	71.3	41.3	< ПО	< ПО	< ПО
Co	3	9.3	11.4	7.1	< ПО	< ПО	< ПО
Zn	11	330	380	353	< ПО	< ПО	< ПО
Ag	1	1.8	2.2	3.1	< ПО	< ПО	< ПО
Sb	1	2.3	2.6	2.4	< ПО	< ПО	< ПО
Te	1	9.5	5.5	2.9	< ПО	< ПО	< ПО
Cs	0.2	2.1	2.4	1.5	< ПО	< ПО	< ПО
Eu	0.2	1.0	0.83	0.68	< ПО	< ПО	< ПО
Tb	0.1	1.1	0.95	0.68	< ПО	< ПО	< ПО
Ho	0.2	1.3	1.2	0.80	< ПО	< ПО	< ПО
Tm	0.1	0.42	0.41	0.29	< ПО	< ПО	< ПО
Lu	0.1	0.36	0.35	0.28	< ПО	< ПО	< ПО
Hf	0.3	3.1	2.5	1.9	< ПО	< ПО	< ПО
Ta	0.3	1.2	0.75	2.1	< ПО	< ПО	0.48
W	0.5	2.8	1.4	1.3	< ПО	< ПО	< ПО
Tl	0.1	0.60	0.55	0.39	< ПО	< ПО	< ПО
Bi	0.1	6.7	5.0	3.6	< ПО	< ПО	< ПО

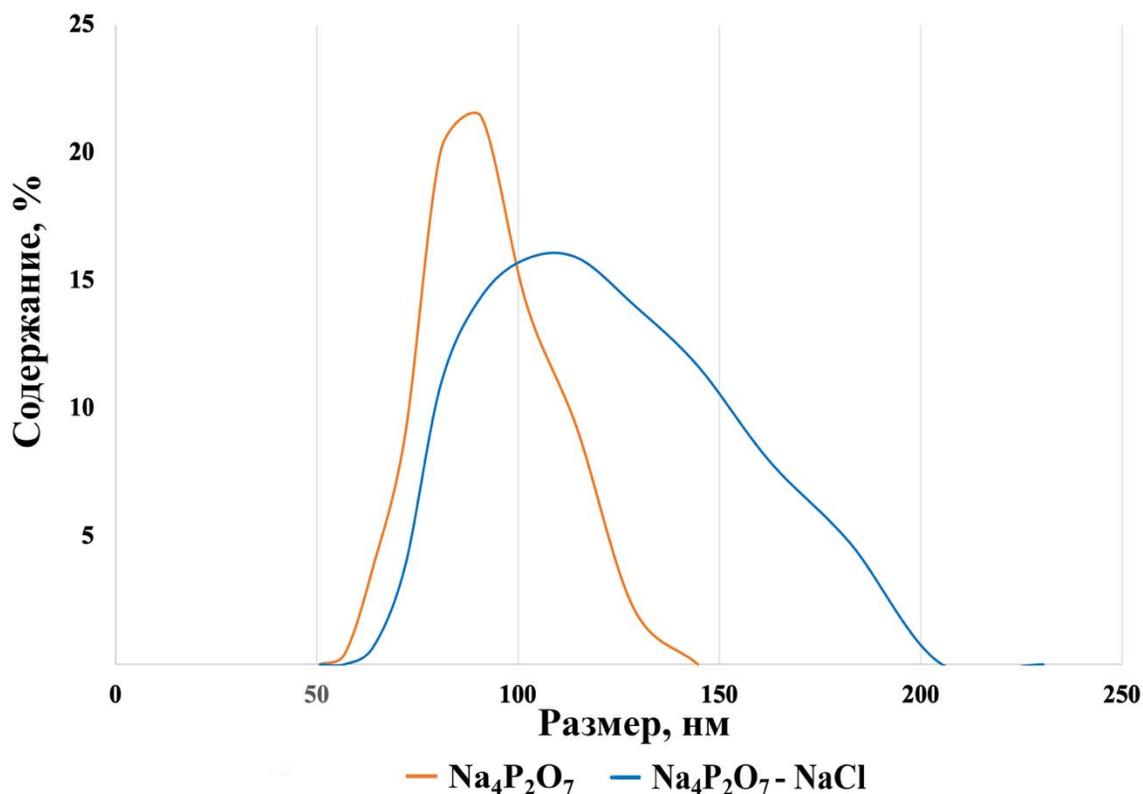


Рисунок 16. Размерное распределение НЧ, выделенных из вулканического пепла Карымского с использованием 2мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в качестве элюента, измеренное с помощью метода ЛД

Существенное увеличение массы выделяемых из 1 г образца пепла НЧ (с 0.1 до 1 мг), вероятно, обусловлено способностью пирофосфат-аниона связывать свободные двух- и трехвалентные катионы (Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), которые способствуют агрегации НЧ и снижают эффективность экстрагирования, а также замещать адсорбированное органическое вещество на поверхности НЧ, что увеличивает абсолютное значение их дзета-потенциал и агрегационную устойчивость [223].

Таким образом, наиболее эффективными оказались две методики с использованием в качестве элюента Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: с последовательны диспергированием в 0.1 М NaCl и 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и с диспергированием только в 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Параметры эффективности двух методик (массы фракций НЧ) и воспроизводимости данных элементного анализа НЧ приведены в таблице 10.

Исходя из данных для образца пепла Карымского вулкана, можно отметить, что результаты, полученные с использованием двух методик, сопоставимы. К преимуществам методики с диспергированием только в 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> можно отнести меньшую времязатратность, так как она занимает вдвое меньше времени благодаря исключению этапов диспергирования в

NaCl и фильтрации, на которых также возможно возникновение дополнительных погрешностей и ошибок, о чем свидетельствует более широкий доверительный интервал массы фракций выделенных НЧ.

Две выбранные методики пробоподготовки были апробированы на образце пепла вулкана Жупановский (таблица 11):

1. с последовательным диспергированием в 0.1 М NaCl в течение 24 ч и 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> также в течение 24 ч;
2. с диспергированием только в 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в течение 24 ч.

Таблица 10. Химический состав и массы фракций НЧ пеплов вулканов Карымский и Жупановский, полученные с использованием различных элюентов и способов пробоподготовки, n=3, P=95%

Вулкан	Карымский			Жупановский		
	Методика	Диспергирование в Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Диспергирование в NaCl и Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Диспергирование в Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Диспергирование в NaCl и Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
m фракции, мкг		0.85±0.03	0.86±0.08	-	2.64±0.3	0.85±0.04
Оксиды	концентрация, %					
	Пепел	Наночастицы	Наночастицы	Пепел	Наночастицы	Наночастицы
TiO <sub>2</sub>	1.0	1.0±0.1	0.9±0.1	0.78	0.01±0.005	0.1±0.001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.1	12.8±0.2	12.2±0.4	16.9	0.5±0.09	10.5±0.2
MnO	0.14	0.1±0.04	0.4±0.01	0.12	0.1±0.003	0.1±0.01
MgO	1.9	1.0±0.07	0.6±0.03	3.5	1.4±0.2	7.2±0.9
CaO	5.8	3.1±0.3	2.1±0.2	6.9	19±2	5.5±0.9
Na <sub>2</sub> O	4.2	3.5±0.03	3.7±0.3	3.1	0.07±0.004	1.7±0.3
K <sub>2</sub> O	1.4	2.2±0.01	1.9±0.1	1.0	0.01±0.003	0.6±0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	7.9±0.6	7.5±0.4	6.7	0.3±0.05	6.2±0.8
Элементы	концентрация, мкг/г					
Li	14.5	17.6±0.1	15.3±0.4	11.2	0.3±0.1	9.7±0.3
Sc	21.6	15±1	12.3±0.8	17.8	1.5±0.2	35±3
Cr	4.6	150±10	140±10	42.3	1.9±0.5	54±7
Co	11.2	15±2	9±1	18.6	25±7	22±3
Ni	1.5	34±7	19±3	20.2	26±9	26±1
Cu	41.2	580±40	320±20	46.6	60±20	220±10
Zn	131	220±20	250±40	114	100±10	30±10
Se	0.5	33±3	32±2	2.4	-	12±0.6

Ga	16.4	26±0.7	26.4±0.6	15.5	0.46±0.08	15.8±0.5
As	-	-	-	8.3	1.3±0.6	43.2±0.2
Rb	20	24±3	18±1	16.9	0.7±0.2	14.1±0.1
Sr	381	380±10	260±20	331	240±70	320±8
Y	28	44±2	32.9±0.3	17	3±2	32±10
Zr	150	260±10	150±10	87	3±1	12.0±0.8
Nb	3.6	27±6	20±10	-	-	-
Mo	1.8	17±2	14±2.0	6.8	0.7±0.1	6.4±0.5
Ag	0.063	5±1	1.5±0.4	0.4	-	-
Cd	0.09	0.48±0.02	0.48±0.05	0.2	0.4±0.2	-
Sb	0.2	2.5±0.6	2.6±0.3	0.6	-	0.7±0.2
Te	0.16	6.7±0.4	7.9±0.4	0.9	-	5.8±0.4
Cs	0.77	2.7±0.2	2.1±0.1	1.0	0.01±0.005	1.68±0.04
Ba	-	-	-	310	100±20	2700±200
La	9.9	39±2	33.4±0.5	6.9	1.4±0.7	20±2
Ce	24.9	82±4	71±5	17.3	5±2	56±6
Pr	3.5	9.5±0.3	8±0.5	2.4	0.8±0.5	8±1
Nd	16,4	40±1	32±2	11.4	4±2	39±8
Sm	4.3	8.5±0.3	7.3±0.4	3.0	1.3±0.9	14±4
Eu	1.4	1.2±0.1	0.84±0.07	0.9	0.21±0.08	2.0±0.8
Gd	4.5	9±1	8.6±0.6	2.9	1.14±0.07	11±4
Tb	0.76	1.2±0.1	0.93±0.08	0.5	0.15±0.08	1.6±0.6
Dy	4.6	7.7±0.5	5.9±0.2	2,9	0.73±0.04	8±3
Ho	0.95	1.6±0.1	1.2±0.03	0.6	0.10±0.08	1.4±0.5
Er	2.9	4.2±0.4	3.3±0.1	1.7	1.0±0.4	4±
Tm	0.4	0.55±0.02	0.4±0.13	0.2	0.04±0.01	0.4±0.1
Yb	3.1	3.7±0.1	3.3±0.3	1.8	0.27±0.09	3.0±0.8
Lu	0.4	0.5±0.02	0.6±0.02	0.2	0.03±0.01	0.4±0.1
Hf	3.3	6±2.0	3.3±0.3	1.8	0.14±0.06	0.56±0.08
Hg	-	-	-	0.025	-	0.37±0.03
Ta	0.25	2.6±0.9	0.7±0.1	-	-	-
W	0.2	1.8±0.3	2±1	-	-	-
Tl	0.14	0.79±0.03	0.7±0.02	0,3	0.06±0.02	2.2±0.06
Pb	5.7	200±20	90±7	8.0	14±9	180±20
Bi	0.14	6.0±0.1	6.1±0.5	0.4	-	6.9±0.05
Th	1.6	3.9±0.4	4.0±0.2	1.2	0.07±0.04	3±0.3
U	1.2	1.4±0.2	1.0±0.1	0.6	0.08±0.05	0.43±0.07

Как видно из полученных результатов (таблица 11), в случае диспергирования исходного образца вулканического пепла только в 2 мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> масса выделенных НЧ оказалась в 3 раза больше, чем при использовании последовательного диспергирования в растворах 0.1 М NaCl и 2

мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (2.64 и 0.86 мг, соответственно). Такое существенное увеличение массы, вероятно, связано с образованием частиц нерастворимых фосфатов в процессе диспергирования образца пепла в 2 мМ растворе  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Результаты элементного анализа показали, что содержание Са в НЧ, выделяемых только с предварительным диспергированием в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в 3.5 раза, превышает его содержание при использовании методики с последовательным диспергированием в солевых растворах 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $19\pm 2\%$  и  $5.5\pm 0.9\%$  соответственно). При этом стоит отметить заниженные содержания других макроэлементов (Al, Fe, Mg) также способных образовывать нерастворимые фосфаты. Таким образом установлено, что увеличение массы фракции НЧ, выделяемой после диспергирования пепла в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , связано с образованием нерастворимых фосфатов кальция. Данное явление, вероятно, вызвано высоким содержанием подвижных форм кальция в исходном образце пепла. В результате ионной обменной реакции  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  с  $\text{Ca}^{2+}$  возможно образование нерастворимого  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . В кислой среде  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  может подвергаться гидролизу с образованием ортофосфат-ионов:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Продукты этого гидролиза могут кристаллизоваться в более устойчивые соединения. Конечная форма кристаллизации зависит от рН среды и концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  [225]. Например, в условиях слабокислой или нейтральной среды возможна кристаллизация  $\text{CaHPO}_4$ . При постепенном увеличении рН продукты гидролиза могут участвовать в формировании гидроксиапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , который представляет собой устойчивую структуру в слабощелочных условиях.

Помимо результатов элементного анализа, в случае выделения фракции НЧ по методике с диспергированием только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  визуально наблюдалось существенное помутнее выделенной в ВСК суспензии НЧ, чего не происходило при использовании методики с последовательным диспергированием в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Вероятно, при предварительном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  происходило замещение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Na}^+$  в исходном образце вулканического пепла. Далее ионы  $\text{Ca}^{2+}$  удалялись на стадии фильтрации суспензии, в результате чего при последующим диспергировании в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  образование частиц нерастворимых солей  $\text{Ca}^{2+}$  не происходило.

Важно отметить, что подобное увеличение массы выделяемых НЧ в зависимости от выбранной методики не наблюдалось при выделении НЧ из пепла вулкана Карымского, а содержание СаО в НЧ, выделенных по двум различным методикам пробоподготовки, близки:  $3.1\%\pm 0.3$  при диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $2.1\%\pm 0.2$  при последовательном диспергировании 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Размерные распределения фракций НЧ пепла вулкана Жупановский, выделенных с использованием двух методик, представлены на рисунке 17.

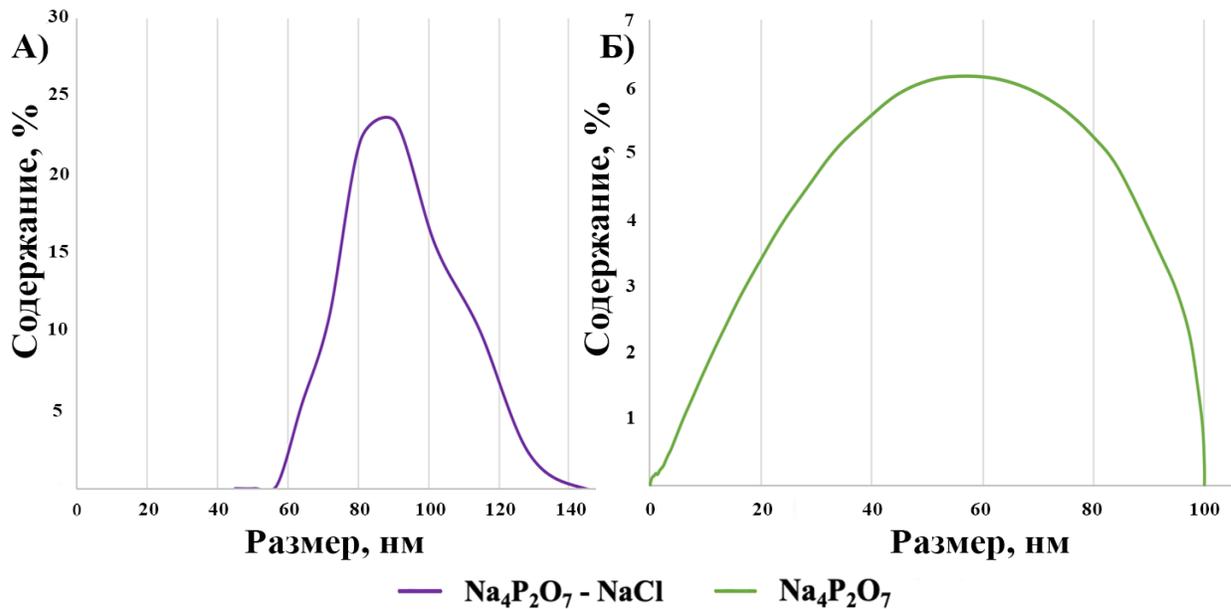


Рисунок 17. Размерное распределение НЧ, выделенных из вулканического пепла Жупановского А) с предварительным последовательным диспергированием в 0,1 NaCl и 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  Б) с предварительным диспергированием в 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Обе фракции выделены с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента и охарактеризованы с помощью ЛД

Согласно полученным результатам, диапазон размеров НЧ, выделенных из образца пепла вулкана Жупановский с последовательным диспергированием в 0.1 М NaCl и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (рис. 16а) составил 57–129 нм (средний размер 81 нм). При диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (рис. 16б) размерное распределение выделенных частиц оказалось в микрометровом диапазоне и составило 0.013–100 мкм (средний размер частиц 63 мкм), что, вероятно, свидетельствует об образовании микрочастиц нерастворимых солей  $\text{Ca}^{2+}$ .

Следует также отметить существенные различия в результатах элементного анализа фракций НЧ пепла вулканов Карымский и Жупановский, полученных с предварительным диспергированием только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и с последовательным диспергированием в 0.1 М NaCl и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Как уже отмечено ранее, концентрации ряда микроэлементов, в том числе токсичных, в НЧ могут существенно превышать концентрации тех же элементов в исходных образцах [27]. Данная особенность может быть количественно описана при помощи коэффициента концентрирования (КК), который отражает отношение содержания элемента в НЧ и его содержания в исходном образце. Ранее было показано, что значения КК для Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb и Bi в НЧ пеплов вулканов Толбачик, Кизимен, Ключевской и Шивелуч варьировались в диапазоне от 5 до 535 в зависимости от элемента [37]. На рисунке 18

представлены значения КК, рассчитанные для Cu, Tl и Pb в НЧ пеплов вулканов Жупановский и Карымский. Как видно из результатов, значения КК для Cu, Tl и Pb в НЧ Карымского вулкана находятся в диапазоне от 6-35 в зависимости от элемента, при этом значения КК, полученные для НЧ, выделенных по двум методикам, сопоставимы. Значение КК меди составило 14, вне зависимости от выбранной методики пробоподготовки, КК таллия составил 7 при предварительном диспергировании только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и 6 при последовательном диспергировании в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , КК свинца составили 35 и 32 соответственно.

В то же время для Жупановского вулкана наблюдались существенные различия КК в зависимости от выбранной методики пробоподготовки для выделения НЧ. Значения КК Cu, Tl и Pb, полученные с предварительным диспергированием только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , находятся в диапазоне от 0.6 до 1.8, что существенно ниже значения КК для НЧ, полученных при последовательном диспергировании в солевых растворах 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (от 5 до 10). Таким образом, при диспергировании пепла вулкана Жупановский только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  наблюдаются существенно заниженные значения КК (отсутствие концентрирования элементов в НЧ), что, по всей видимости, можно отнести к «разбавлению» фракции НЧ образующимися в ходе пробоподготовки малорастворимыми фосфатами кальция. Таким образом, методика пробоподготовки и выделения НЧ с последовательным диспергированием в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  является более универсальной, и, обеспечивая эффективное выделение фракции НЧ, не приводит к искаженным результатам при исследовании образцов с высоким содержанием подвижных форм кальция.

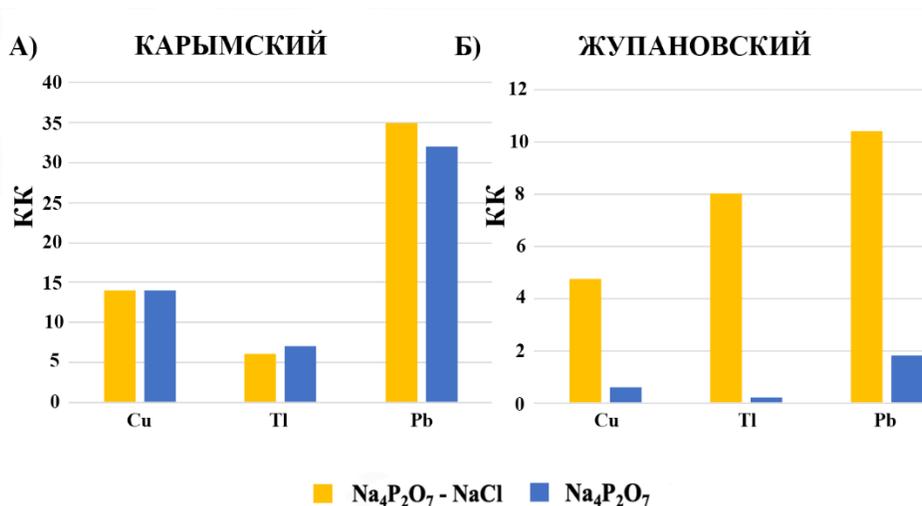


Рисунок 18. Коэффициенты концентрирования ряда элементов во фракциях НЧ вулканического пепла Карымского и Жупановского, выделенные в ВСК с использованием различных способов пробоподготовки и с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента

### 4.3. Исследование элементного состава наночастиц пепла действующих вулканов Камчатки: Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского, Жупановского, Карымского, Корякского и Безымянного

Была проведена работа по изучению элементного состава НЧ пепла ряда камчатских вулканов. Выделение НЧ проводили методом ПФП в ВСК с использованием предварительно выработанных методик, описанных выше. В качестве элюента был выбран раствор 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Предварительно все пеплы просеивались через сито с размером ячеек 100 мкм. Для каждого вулканического пепла проводили три параллельных выделения НЧ, средние массы полученных фракций НЧ представлены в таблице 11.

Таблица 11. Массы полученных в ВСК фракций НЧ пепла вулканов Камчатки, n=3

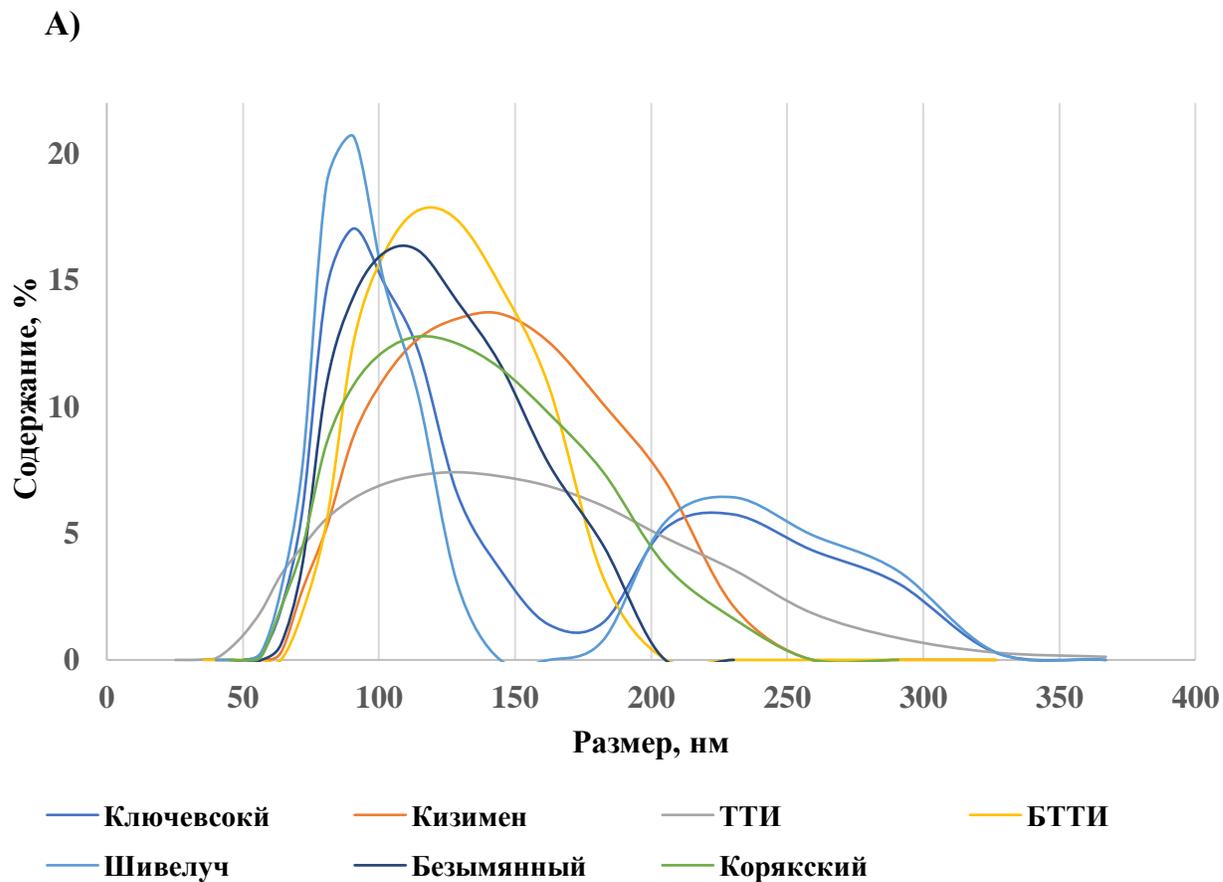
№	Вулкан	m фракции наночастиц·МГ	
1	Толбачик	БТТИ	0.82±0.06
2		ТТИ	0.9±0.1
3	Кизимен		0.8±0.2
4	Шивелуч		0.6±0.1
5	Ключевской		0.3±0.2
6	Корякский		0.36±0.02
7	Безымянный		0.4±0.1

На рисунке 19 А представлены размерные распределения фракций НЧ пепла вулканов Толбачик (БТТИ, ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской Корякский и Безымянный с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента, полученные с помощью ЛД.

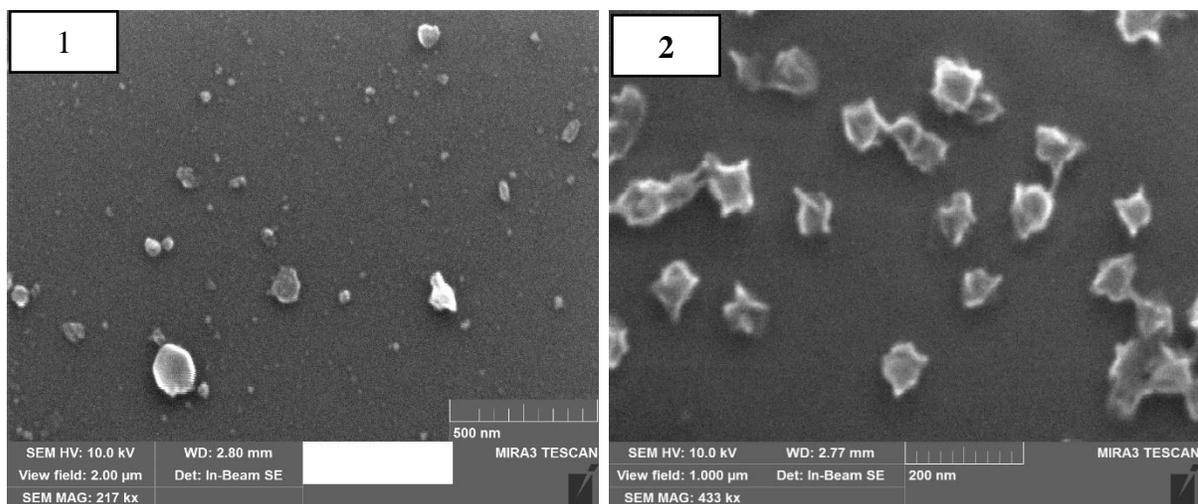
Как видно из представленных данных, для НЧ вулканических пеплов Ключевского и Шивелуча получены схожие бимодальное распределение со средними размерами частиц в 90 нм и 230 нм. Фракция НЧ БТТИ имеет средний размер 115 нм, ТТИ – 130 нм, Кизимена – 145 нм, для Безымянного и Корякского -102 нм и -104 нм соответственно. Стоит отметить, что согласно общепринятому определению, наночастица определяется как нанообъект с размером в диапазоне от 1 до 100 нм [226]. Однако частицы окружающей среды могут образовывать агломераты [227], в связи с чем частицы и их скопления в субмикронном диапазоне размеров ( $\leq 1000$  нм) тоже следует рассматривать как НЧ.

Также выделенные фракции частиц были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan MiraLMU, Чехия). В качестве примера на

рисунке 19 Б представлены микрофотографии НЧ, выделенных из образцов пеплов Толбачика (БТТИ, ТТИ), Ключевского и Шивелуча<sup>3</sup>.



Б)



Исследования методом СЭМ проведены Бурмистровым А.А. и к.х.н. Катасоновой О.Н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

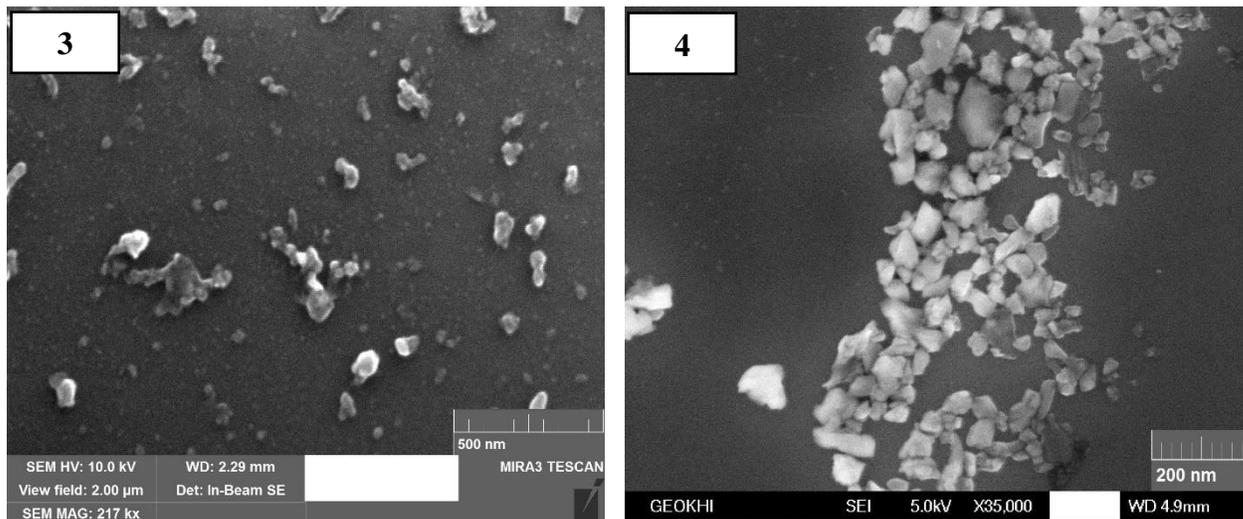


Рисунок 19. А) Распределение размеров НЧ, выделенных из вулканического пепла Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского Корякского и Безымянного, с использованием 2мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента, измеренное с помощью метода ЛД Б) Микрофотографии фракций НЧ вулканического пепла БТТИ (1), Ключевского (2), ТТИ (3) и Шивелуча (4)

Далее образцы с фильтрами разлагали в 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  и 1,0 мл  $\text{HCl}$  с использованием автоклавной системы (ANKON-AT-2, Россия) при температуре 160°C (1 час), 180°C (1 час) и, наконец, 200°C (1 час). Полученные пробы были проанализированы методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Результаты элементного анализа приведены в таблице 12

Таблица 12. Элементный состав НЧ вулканического пепла Толбачика (БТТИ, ТТИ), Кизимена, Шивелуча, Ключевского, Корякского и Безымянного методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, n=3, ОСО – относительное стандартное отклонение

Оксиды	БТТИ		ТТИ		Кизимен		Шивелуч		Ключевской		Корякский		Безымянный	
	С вес, %	ОСО, %	С вес, %	ОСО, %	С вес, %	ОСО, %	С вес, %	ОСО, %						
TiO <sub>2</sub>	0.5 ± 0.02	3	0.8 ± 0.2	23	0.4 ± 0.1	26	0.24 ± 0.04	18	0.9 ± 0.02	27	0.1 ± 0.02	23	0.5 ± 0.02	28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 ± 1.7	15	4.7 ± 1.4	20	16 ± 2	12	6 ± 0.4	6	17 ± 5	29	11.6 ± 2.5	28	13.2 ± 0.5	33
MnO	0.05 ± 0.02	4	0.1 ± 0.02	16	0.05 ± 0.01	15	0.05 ± 0.01	13	0.2 ± 0.07	27	0.1 ± 0.03	22	0.04 ± 0.002	28
MgO	4.2 ± 0.2	5	1.1 ± 0.5	31	1.4 ± 0.2	12	1.8 ± 0.2	10	4 ± 1.5	28	6.5 ± 2	26	0.74 ± 0.06	32
CaO	7 ± 2	20	1 ± 0.3	26	0.6 ± 0.07	11	1.9 ± 0.1	4	5.3 ± 2.1	33	2 ± 0.4	17	3.3 ± 0.1	24
Na <sub>2</sub> O	3.4 ± 1.3	28	2.6 ± 0.6	24	2.2 ± 0.7	23	2.8 ± 1.2	27	5.7 ± 2.2	34	2 ± 0.02	1	3 ± 0.1	25
K <sub>2</sub> O	0.3 ± 0.01	3	0.25 ± 0.06	23	0.5 ± 0.04	10	0.6 ± 0.02	3	0.7 ± 0.2	29	0.7 ± 0.03	19	0.35 ± 0.01	29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5 ± 0.1	3	10 ± 3	19	9.5 ± 1.9	20	3.2 ± 0.5	16	11 ± 4	27	9 ± 2	25	6.5 ± 0.1	16
Элемент	С мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %	С, мкг/г	ОСО, %
Li	21 ± 1	5	9.0 ± 1.9	22	29 ± 8	28	14 ± 2.5	18	48 ± 19	40	11.2 ± 3.5	32	5.8 ± 0.2	32
Be	0.3 ± 0.03	12	<ПО	<ПО	0.4 ± 0.1	37	0.5 ± 0.2	40	<ПО	<ПО	0.42 ± 0.12	29	<ПО	<ПО
B	37 ± 6	17	<ПО	<ПО	22 ± 1	5	69 ± 16	23	<ПО	<ПО	85 ± 27	32	<ПО	<ПО
Sc	17 ± 2	12	<ПО	<ПО	24.5 ± 4	16	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	40 ± 2	5	<ПО	<ПО
V	180 ± 20	2	232 ± 67	28	393 ± 57	15	202 ± 25	13	335 ± 121	36	234 ± 57	24	212 ± 7	31
Cr	20 ± 7	35	20 ± 8	68	223 ± 4	17	58 ± 17	30	<ПО	<ПО	53 ± 9	17	104 ± 3	29
Co	8.5 ± 0.6	7	16 ± 4	27	23.0 ± 4	17	11 ± 1.5	13	36 ± 13.7	38	21 ± 3	13	9.9 ± 0.1	12
Ni	5 ± 1	23	13 ± 6	47	26.5 ± 3.5	14	18 ± 6.4	36	<ПО	<ПО	26 ± 11	41	<ПО	<ПО
Cu	1700 ± 200	15	979 ± 308	32	267 ± 34	13	361 ± 57	16	1441 ± 485	34	137 ± 12	9	337 ± 5	13
Zn	39 ± 3.0	8	88 ± 33	38	67.5 ± 5.5	8	41 ± 6.8	17	222 ± 75	34	37 ± 25	28	111 ± 1	12
Ga	3.6 ± 0.1	4	9.5 ± 2.5	27	18 ± 2.5	14	7.0 ± 0.7	9	16 ± 6	37	17 ± 4	26	14 ± 1	26
As	115 ± 9	8	58 ± 17	30	6.5 ± 0.3	5	26 ± 3.2	12	14 ± 4.5	32	40.5 ± 7.5	18	57 ± 3	28
Se	37 ± 4	10	10 ± 1	13	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	12 ± 2	19	<ПО	<ПО
Rb	48 ± 4	7	8 ± 2	26	11 ± 1	12	13 ± 0.9	7	18 ± 6.1	35	14 ± 1	5	8.9 ± 0.1	7
Sr	700 ± 100	21	64 ± 18	27	195 ± 22	11	229 ± 27	12	343 ± 30	38	256 ± 23	9	228 ± 30	31

Y	31 ± 4	13	9.0 ± 2.5	32	26 ± 4	15	12 ± 2.1	17	35 ± 12.7	37	32 ± 6	19	32 ± 2	22
Zr**	62 ± 4	7	92 ± 27	29	55 ± 6	11	39 ± 6.1	16	110 ± 43	39	14 ± 5	29	56 ± 1	23
Nb**	1.5 ± 0.2	12	0.9 ± 0.4	43	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО>	<ΠО	<ΠО	<ΠО
Mo	7 ± 0.5	8	3.7 ± 1.5	42	4.8 ± 2.2	45	6.5 ± 0.2	3	<ΠО	<ΠО	7.5 ± 2.5	32	10.3 ± 0.5	28
Ag	9 ± 0.2	2	3 ± 1	44	0.6 ± 0.2	30	2.0 ± 0.4	20	1.4 ± 0.4	29	0.110 ± 0.005	4	<ΠО	<ΠО
Cd	3 ± 1	29	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО>	<ΠО	<ΠО	<ΠО
Sb	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	1.0 ± 0.3	44	<ΠО	<ΠО	0.70 ± 0.08		<ΠО	<ΠО
Te	7.5 ± 0.7	9	1.8 ± 0.4	22	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	<ΠО	8 ± 2	29	3.5 ± 0.2	23
Cs	5 ± 0.5	8	1.2 ± 0.3	21	1.0 ± 0.1	12	1.0 ± 0.1	12	1.7 ± 0.6	34	1.50 ± 0.03	2	0.40 ± 0.01	15
Ba	2200 ± 300	15	898 ± 162	18	756 ± 60	8	1137 ± 231	20	1109 ± 442	40	3200 ± 690	22	1034 ± 26	27
La	22 ± 3	15	11 ± 3	29	19.0 ± 2.7	14	20 ± 3.2	16	17 ± 5	30	23 ± 8	34	31 ± 1	34
Ce	46 ± 6	14	29.5 ± 8.5	29	48.0 ± 6.7	14	39 ± 5.9	15	50 ± 17	34	65 ± 23	35	69 ± 2	27
Pr	6 ± 1	12	3.2 ± 1	31	6.2 ± 1.0	15	4.5 ± 0.5	14	6.5 ± 2.3	35	10 ± 3	32	9.0 ± 0.1	10
Nd	25 ± 4	14	15 ± 4	29	28 ± 5	17	19.0 ± 3.4	18	31 ± 11.4	36	52 ± 15	28	43.5 ± 0.5	6
Sm	5.6 ± 0.6	10	3.2 ± 1.1	33	7 ± 1	13	3.8 ± 0.6	15	7.8 ± 2.8	36	14 ± 3	23	9.9 ± 0.4	17
Eu	1.4 ± 0.2	12	0.77 ± 0.3	34	1.1 ± 0.1	12	0.7 ± 0.1	20	1.8 ± 0.7	37	1.7 ± 0.3	21	1.93 ± 0.02	10
Gd	5.1 ± 0.7	13	2.6 ± 0.8	31	5.7 ± 0.8	14	3.0 ± 0.5	19	7.0 ± 2.5	35	11 ± 2	17	9.15 ± 0.04	4
Tb	0.8 ± 0.1	16	0.36 ± 0.1	36	0.9 ± 0.1	13	0.4 ± 0.1	16	1.0 ± 0.4	37	1.6 ± 0.3	19	1.16 ± 0.02	21
Dy	4.4 ± 0.5	12	2.1 ± 0.6	30	5.0 ± 0.5	14	2.3 ± 0.4	16	6.5 ± 2.6	39	8 ± 2	21	6.76 ± 0.01	1
Ho	1 ± 0.1	12	0.4 ± 0.1	30	1.0 ± 0.1	15	0.4 ± 0.1	15	1.3 ± 0.5	36	1.4 ± 0.3	20	1.32 ± 0.05	35
Er	3 ± 0.6	18	2.8 ± 0.3	10	3.0 ± 0.5	13	1.1 ± 0.1	13	4.0 ± 1.5	38	4.0 ± 0.7	16	3.0 ± 0.1	34
Tm	0.4 ± 0.03	9	0.14 ± 0.01	32	0.4 ± 0.1	14	0.2 ± 0.07	11	0.5 ± 0.2	40	0.44 ± 0.07	15	0.37 ± 0.003	8
Yb	2.7 ± 0.4	13	0.1 ± 0.02	24	2.7 ± 0.4	13	1.2 ± 0.1	6	3.6 ± 1.3	36	3.0 ± 0.5	16	2.7 ± 0.1	25
Lu	0.4 ± 0.04	12	0.1 ± 0.04	32	0.03 ± 0.01	12	0.1 ± 0.03	21	0.4 ± 0.2	41	0.40 ± 0.06	15	0.28 ± 0.01	23
Hf**	1.1 ± 0.1	5	1.7 ± 0.5	27	1.4 ± 0.3	18	0.9 ± 0.2	19	2.3 ± 0.9	39	0.83 ± 0.03	4	0.98 ± 0.02	18
Hg	2.1 ± 0.1	4	21 ± 5.5	27	6.5 ± 1.0	14	3.3 ± 0.5	14	13.5 ± 4.8	36	0.5 ± 0.01	18	1.47 ± 0.04	27
Tl	3 ± 0.4	13	2.2 ± 0.6	27	0.5 ± 0.1	17	0.3 ± 0.0	8	0.7 ± 0.2	31	2.0 ± 0.1	8	4.9 ± 0.1	25
Pb	27 ± 2.0	8	52 ± 17	32	25 ± 2	7	42 ± 1.8	11	237 ± 84	35	58 ± 7	12	51.0 ± 1.7	33

Bi	$3 \pm 0.3$	10	$4 \pm 1$	33	$2 \pm 0.1$	13	$1.1 \pm 0.1$	13	$1.3 \pm 0.4$	33	$3.0 \pm 0.9$	30	$28.1 \pm 1.1$	18
Th	$1.8 \pm 0.2$	10	$2 \pm 0.6$	30	$3.5 \pm 0.5$	13	$1.5 \pm 0.2$	16	$1.7 \pm 0.5$	31	$6.5 \pm 1.1$	17	$1.39 \pm 0.02$	11
U	$0.5 \pm 0.02$	5	$0.4 \pm 0.1$	32	$0.8 \pm 0.1$	13	$0.6 \pm 0.1$	13	$0.6 \pm 0.2$	34	$0.5 \pm 0.1$	29	$0.53 \pm 0.01$	14

*\*НЧ вулканического пепла Корякского выделены с использованием методики пробоподготовки с предварительным диспергированием в 0.1 М растворе NaCl, все остальные фракции НЧ вулканов получены с использованием методики только с предварительным диспергированием в 2мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Во всех случаях выделения наночастиц в качестве элюента в ВСК использовался 2мМ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Подробно методики выделения и пробоподготовки описаны в разделе 4.2.*

*\*\*для Zr, Nb, Hf, приведены информационные данные*

Полученные данные о содержании элементов в НЧ вулканического пепла были сопоставлены с литературными и экспериментальными данными об элементном составе лавы, вулканических газов и пепла, а также с кларками [228] элементов в земной коре для каждого вулкана.

В таблицах 13-14 представлены сводные данные об элементном составе лавы, пепла, газов и НЧ пепла вулкана Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ). В таблицах 15-21 представлены сводные данные о химическом составе лавы, пепла и НЧ пепла вулканов: Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Жупановский и Карымский.

Таблица 13. Элементный состав лавы, пепла, вулканических газов и НЧ пепла вулкана Толбачик (БТТИ, Южный прорыв), а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Газ	Нано	Кларки
Оксиды	концентрация, мас. %				
SiO <sub>2</sub>	51.3	-	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	1.0	1.7	-	0.5 ± 0.02	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.9	15.1	-	11 ± 1.7	15.4
MnO	0.2	0.2	-	0.05 ± 0.02	0.1
MgO	8.2	-	-	4.2 ± 0.2	2.5
CaO	10.6	8.3	-	7 ± 2	3.6
Na <sub>2</sub> O	2.8	3.3	-	3.4 ± 1.3	3.3
K <sub>2</sub> O	1.1	2.1	-	0.3 ± 0.01	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7	11	-	5.5 ± 0.1	5.1
Элементы	концентрация, мкг/г				
Li	<ПО	16	<ПО	21 ± 1	24
Be	1.5	1.4	<ПО	0.3 ± 0.03	2.1
B	60	<ПО	26	37 ± 6	17
Sc	<ПО	19.8	<ПО	17 ± 2	14
V	210	294	<ПО	180 ± 20	97
Cr	102	41.3	0.02	20 ± 7	92
Co	31	27.1	0.014	8.5 ± 0.6	17.3
Ni	52	35.3	0.26	5 ± 1	47
Cu	175	265	4.7	1700 ± 200	28
Zn	59	97.6	7.7	39 ± 3.0	67
Ga	16	18.6	0.006	3.6 ± 0.1	17.5
As	0.6	2.8	19	115 ± 9	4.8
Se	0.3	< 2.3	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	37 ± 4	0.09
Rb	<ПО	51.8	0.062	48 ± 4	84
Sr	325	332	<ПО	700 ± 100	320

Y	20	33.5	<ПО	31 ± 4	21
Zr*	231	194	<ПО	62 ± 4	193
Nb*	4.7	5.5	<ПО	1.5 ± 0.2	12
Mo	<ПО	1.8	<ПО	7 ± 0.5	1.1
Ru	1.1	< ПО	<ПО	<ПО	0.34x10 <sup>-3</sup>
Ag	0.1	0.1	0.016	9 ± 0.2	0.053
Cd	<ПО	0.01	0.41	3 ± 1	0.09
Sn	3.3	1.4	0.11	<ПО	0.056
Sb	<ПО	0.4	11	<ПО	0.4
Te	0.1	< 0.1	<ПО	7.5 ± 0.7	0.001
Cs	<ПО	1.7	0.03	5 ± 0.5	4.9
Ba	870	466	<ПО	2200 ± 300	628
La	25.5	17	0.029	22 ± 3	31
Ce	41	41.8	<ПО	46 ± 6	63
Pr	6.7	6.3	<ПО	6 ± 1	7.1
Nd*	27.2	27.5	<ПО	25 ± 4	27
Sm	7.6	6.6	3.6x10 <sup>-3</sup>	5.6 ± 0.6	4.7
Eu	2.2	1.8	0.15x10 <sup>-3</sup>	1.4 ± 0.2	1
Gd	8.1	6.4	<ПО	5.1 ± 0.7	4
Tb	<ПО	1	<ПО	0.8 ± 0.1	0.7
Dy	6.8	6.0	<ПО	4.4 ± 0.5	3.9
Ho	1.4	1.3	<ПО	1 ± 0.1	0.83
Er	4.0	3.5	<ПО	3 ± 0.6	2.3
Tm	<ПО	0.5	<ПО	0.4 ± 0.03	0.3
Yb	3.3	3.2	<ПО	2.7 ± 0.4	1.96
Lu	0.5	0.5	0.006x10 <sup>-3</sup>	0.4 ± 0.04	0.31
Hf*	5.5	5.2	0.11	1.1 ± 0.1	5.3
Hg	0.03	0.02	0,35x10 <sup>-3</sup>	2.1 ± 0.1	0.05
Tl	0.001	0.1	<ПО	3 ± 0.4	0.9
Pb	5.9	5.3	0.45	27 ± 2.0	17
Bi	0.1	0.1	<ПО	3 ± 0.3	0.16
Th	10.0	2.3	<ПО	1.8 ± 0.2	10.5
U	2.0	1.3	<ПО	0.5 ± 0.02	2.7

\* для Zr, Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные

Данные о химическом составе лавы БТТИ [91 92,101], газов [87], кларков [228]. Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Таблица 14. Элементный состав лавы, пепла, вулканических газов и НЧ пепла вулкана Толбачик (ТТИ), а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Газ	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>				
SiO <sub>2</sub>	51.8	-	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	2.0	1.9	-	0.8 ± 0.2	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.9	16.3	-	4.7 ± 1.4	15.4
MnO	0.2	0.2	-	0.1 ± 0.02	0.1
MgO	4.1	-	-	1.1 ± 0.5	2.5
CaO	7.4	7.5	-	1 ± 0.3	3.6
Na <sub>2</sub> O	3.5	3.8	-	2.6 ± 0.6	3.3
K <sub>2</sub> O	2.4	2.6	-	0.25 ± 0.06	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	10.1	-	10 ± 3	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>				
Li	17	19.9	0.1	9.0 ± 1.9	24
Be	1.9	1.8	0.6	<ПО	2.1
B	59	<ПО	1.9	<ПО	17
Sc	20	23.1	6.6	<ПО	14
V	330	276	0.6	232 ± 67	97
Cr	29	3.7	14.3	20 ± 8	92
Co	26	22.4	9.9	16 ± 4	17.3
Ni	34	9	5.5	13 ± 6	47
Cu	280	242	21	979 ± 308	28
Zn	120	103	4.7	88 ± 33	67
Ga	18.7	19.1	1	9.5 ± 2.5	17.5
Ge	14	<ПО	9.9	<ПО	1.4
As	2.1	3.4	7.6	58 ± 17	4.8
Se	0.4	< 2.5	0.7	10 ± 1	0.09
Rb	55	64.3	1	8 ± 2	84
Sr	300	329	0.01	64 ± 18	320
Y	36	40.1	1.8	9.0 ± 2.5	21
Zr*	250	237	21	92 ± 27	193
Nb**	6.2	6.7	14.8	0.9 ± 0.4	12
Mo	1.9	6.6	0.2	3.7 ± 1.5	1.1
Ru	18.8	<ПО	<ПО	<ПО	0.34x10 <sup>-3</sup>
Ag	0.2	0.1	11.6	3 ± 1	0.053
Cd	0.1	<ПО	0.7	<ПО	0.09

Sb	0.5	0.5	8.6	<ПО	0.4
Te	0.01	<ПО	0.3	$1,8 \pm 0.4$	0.001
Cs	1.9	2.2	0.1	$1.2 \pm 0.3$	4.9
Ba	560	582	0.2	$898 \pm 162$	628
La	20	20.9	2.9	$11 \pm 3$	31
Ce	51.2	50.6	5.6	$29.5 \pm 8.5$	63
Pr	7.2	7.5	0.4	$3.2 \pm 1$	7.1
Nd	32.9	32.5	1.3	$15 \pm 4$	27
Sm	7.6	7.9	0.3	$3.2 \pm 1.1$	4.7
Eu	2	2.1	0.1	$0.77 \pm 0.3$	1
Gd	7.5	7.7	0.2	$2.6 \pm 0.8$	4
Tb	1.2	1.2	0.02	$0.36 \pm 0.1$	0.7
Dy	6.8	7.2	0.1	$2.1 \pm 0.6$	3.9
Ho	1.4	1.5	0.03	$0.4 \pm 0.1$	0.83
Er	4.2	4.2	0.1	$2.8 \pm 0.3$	2.3
Tm	0.6	0.6	<ПО	$0.14 \pm 0.01$	0.3
Yb	3.8	4	0.2	$0.1 \pm 0.02$	1.96
Lu	0.6	0.6	0,01	$0.1 \pm 0.04$	0.31
Hf*	6.8	6.3	0.9	$1.7 \pm 0.5$	5.3
Hg	0.03	0.1	<ПО	$21 \pm 5.5$	0.05
Tl	0.2	0.2	0.4	$2.2 \pm 0.6$	0.9
Pb	7.3	7.2	0.7	$52 \pm 17$	17
Bi	0.04	0.1	0.5	$4 \pm 1$	0.16
Th	2.7	3.2	1.8	$2 \pm 0.6$	10.5
U	1.5	1.7	0.1	$0.4 \pm 0.1$	2.7

*\*для Zr, Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы и газов ТТИ [100], кларки [228] Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

Таблица 15. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Кизимен, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	58.6	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.6	0.4 ± 0.1	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.1	16.2	16 ± 2	15.4
MnO	0.2	0.1	0.05 ± 0.01	0.1
MgO	3.4	<ПО	1.4 ± 0.2	2.5
CaO	6.8	5.4	0.6 ± 0.07	3.6
Na <sub>2</sub> O	3.4	3.5	2.2 ± 0.7	3.3
K <sub>2</sub> O	1.3	1.9	0.5 ± 0.04	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	5.7	9.5 ± 1.9	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	10	17.1	29 ± 8	24
Be	0.5	0.9	0.4 ± 0.1	2.1
B	<ПО	<ПО	22 ± 1	17
Sc	19.4	12.3	24.5 ± 4	14
V	181	112	393 ± 57	97
Cr	16.8	6.7	223 ± 4	92
Co	22	11.8	23.0 ± 4	17.3
Ni	1.8	5.6	26.5 ± 3.5	47
Cu	75	23.1	267 ± 34	28
Zn	64.8	48.2	67.5 ± 5.5	67
Ga	16.2	14.8	18 ± 2.5	17.5
Ge	<ПО	<ПО	<ПО	1.4
As	4	1	6.5 ± 0.3	4.8
Se	<ПО	< 1.1	<ПО	0.09
Rb	28.6	35.6	11 ± 1	84
Sr	335	279	195 ± 22	320
Y	19.8	18.2	26 ± 4	21
Zr*	111	85.5	55 ± 6	193
Nb*	3.8	3.4	<ПО	12
Mo	<ПО	1.6	4.8 ± 2.2	1.1
Ru	<ПО	<ПО	<ПО	0.34x10 <sup>-3</sup>
Ag	0.3	0.1	0.6 ± 0.2	0.053
Cd	<ПО	<ПО	<ПО	0.09
Sb	<ПО	0.3	<ПО	0.4
Te	0.1	<ПО	<ПО	0.001

Cs	0.7	1.5	$1.0 \pm 0.1$	4.9
Ba	529	647	$756 \pm 60$	628
La	7.5	11	$19.0 \pm 2.7$	31
Ce	18.8	24.2	$48.0 \pm 6.7$	63
Pr	2.7	3.1	$6.2 \pm 1.0$	7.1
Nd	12.9	12.5	$28 \pm 5$	27
Sm	3.5	2.9	$7 \pm 1$	4.7
Eu	1.1	0.8	$1.1 \pm 0.1$	1
Gd	3.3	2.8	$5.7 \pm 0.8$	4
Tb	0.5	0.4	$0.9 \pm 0.1$	0.7
Dy	3.4	2.9	$5.0 \pm 0.5$	3.9
Ho	0.7	0.6	$1.0 \pm 0.1$	0.83
Er	2.1	1.8	$3.0 \pm 0.5$	2.3
Tm	0.3	0.3	$0.4 \pm 0.1$	0.3
Yb	2.1	1.9	$2.7 \pm 0.4$	1.96
Lu	0.3	0.3	$0.03 \pm 0.01$	0.31
Hf*	2.2	2.6	$1.4 \pm 0.3$	5.3
Hg	0.01	0.1	$6.5 \pm 1.0$	0.05
Tl	0.1	0.3	$0.5 \pm 0.1$	0.9
Pb	3.0	4.4	$25 \pm 2$	17
Bi	0.1	0.1	$2 \pm 0.1$	0.16
Th	1.4	2.9	$3.5 \pm 0.5$	10.5
U	0.7	1.4	$0.8 \pm 0.1$	2.7

\*для Zr, Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные

Данные о химическом составе лавы Кизимена [229], кларки [228]

Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,  
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН

Таблица 16. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Шивелуч, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	62	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.24 ± 0.04	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.7	14.6	6 ± 0.4	15.4
MnO	0.1	0.1	0.05 ± 0.01	0.1
MgO	3.5	-	1.8 ± 0.2	2.5
CaO	5.6	4.8	1.9 ± 0.1	3.6
Na <sub>2</sub> O	4.9	4.6	2.8 ± 1.2	3.3
K <sub>2</sub> O	1.2	1.5	0.6 ± 0.02	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	3.9	3.2 ± 0.5	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	<ПО	13.7	14±2.5	24
Be	<ПО	1.1	0.5 ±0.2	2.1
B	<ПО	<ПО	69±16	17
Sc	<ПО	12.2	<ПО	14
V	162	89.3	202 ± 25	97
Cr	217	55.3	58 ± 17	92
Co	25.2	11.9	11 ± 1.5	17.3
Ni	44.7	23.6	18 ± 6.4	47
Cu	75	40.7	361 ± 57	28
Zn	64.7	58.6	41 ± 6.8	67
Ga	17.4	17.4	7.0± 0.7	17.5
Ge	<ПО	<ПО	<ПО	1.4
As	3	5.2	26 ± 3.2	4.8
Se	<ПО	<ПО	<ПО	0.09
Rb	26	26.7	13 ± 0.9	84
Sr	535	468	229 ± 27	320
Y	15.4	11.1	12 ± 2.1	21
Zr*	94.8	113	39 ± 6.1	193
Nb*	<ПО	2.2	<ПО	12
Mo	<ПО	1.5	6.5 ± 0.2	1.1
Ru	<ПО	<ПО	<ПО	0.34x10 <sup>-3</sup>
Ag	0.3	0.3	2.0 ± 0.4	0.053
Cd	<ПО	73	<ПО	0.09
Sb	<ПО	55	1.0 ± 0.3	0.4
Te	<ПО	<ПО	<ПО	0.001

Cs	<ПО	1	1.0 ± 0.1	4.9
Ba	389	459	1137 ± 231	628
La	17.5	7.9	20 ± 3.2	31
Ce	35	17.9	39 ± 5.9	63
Pr	4	2.4	4.5 ± 0.5	7.1
Nd	17.5	10.2	19.0 ± 3.4	27
Sm	4	2.2	3.8 ± 0.6	4.7
Eu	1.3	0.7	0.7 ± 0.1	1
Gd	3.5	2.2	3.0 ± 0.5	4
Tb	0.7	0.3	0.4 ± 0.1	0.7
Dy	3	1.8	2.3 ± 0.4	3.9
Ho	0.7	0.4	0.4 ± 0.1	0.83
Er	2	1.1	1.1 ± 0.1	2.3
Tm	0.4	0.2	0.2 ± 0.07	0.3
Yb	2	1.1	1.2 ± 0.1	1.96
Lu	0.3	0.2	0.1 ± 0.03	0.31
Hf*	<ПО	3.1	0.9 ± 0.2	5.3
Hg	0.03	0.04	3.3 ± 0.5	0.05
Tl	03	0.2	0.3 ± 0.0	0.9
Pb	15	6.8	42 ± 1.8	17
Bi	0.1	0.8	1.1 ± 0.1	0.16
Th	1.5	1.3	1.5 ± 0.2	10.5
U	3	0.8	0.6 ± 0.1	2.7

*\*для Zr, Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Шивелуча [114,230], кларки [228]*

*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

Таблица 17. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Ключевской, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	47.9	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.8	1.1	0.9 ± 0.02	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.8	12.7	17 ± 5	15.4
MnO	12.2	0.2	0.2 ± 0.07	0.1
MgO	2.6	-	4 ± 1.5	2.5
CaO	0.6	8.6	5.3 ± 2.1	3.6
Na <sub>2</sub> O	0.1	3.4	5.7 ± 2.2	3.3
K <sub>2</sub> O	-	1.1	0.7 ± 0.2	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.54	5.6	11 ± 4	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	5.3	14.1	48±19	24
Be	0.5	0.7	<ПО	2.1
B	11.4	<ПО	<ПО	17
Sc		15.8	<ПО	14
V	233	257	335 ± 121	97
Cr	<ПО	35.4	<ПО	92
Co	<ПО	27.3	36 ± 13.7	17.3
Ni	69,2	22.4	<ПО	47
Cu	57	68.1	1441 ± 485	28
Zn	<ПО	84	222 ± 75	67
Ga	<ПО	17.8	16 ± 6	17.5
Ge	<ПО	17.8	<ПО	1.4
As	2.5	0.6	14 ± 4.5	4.8
Se	<ПО	< 0.7	<ПО	0.09
Rb	<ПО	15.5	18 ± 6.1	84
Sr	257	329	343 ± 30	320
Y	16	22.3	35 ± 12.7	21
Zr*	54.6	92.4	110 ± 43	193
Nb*	1.3	2	<ПО	12
Mo	<ПО	0.8	<ПО	1.1
Ag	0.2	66	1.4 ± 0.4	0.053
Cd	2.7	98	<ПО	0.09
Sb	<ПО	0.3	<ПО	0.4
Te	<ПО	<ПО	<ПО	0.001
Cs	<ПО	0.5	1.7 ± 0.6	4.9

Ba	219	424	1109 ± 442	628
La	4.3	7.2	17 ± 5	31
Ce	10.9	18.3	50 ± 17	63
Pr	<ПО	2.8	6.5 ± 2.3	7.1
Nd	8.3	13	31 ± 11.4	27
Sm	2.4	3.5	7.8 ± 2.8	4.7
Eu	0.8	1.1	1.8 ± 0.7	1
Gd	<ПО	3.9	7.0 ± 2.5	4
Tb	<ПО	0.7	1.0 ± 0.4	0.7
Dy	2.7	4	6.5 ± 2.6	3.9
Ho	<ПО	0.9	1.3 ± 0.5	0.83
Er	16	2.5	4.0 ± 1.5	2.3
Tm	<ПО	0.4	0.5 ± 0.2	0.3
Yb	1.6	2.4	3.6 ± 1.3	1.96
Lu	<ПО	0.4	0.4 ± 0.2	0.31
Hf*	1.6	2.5	2.3 ± 0.9	5.3
Hg	0.02	0.1	13.5 ± 4.8	0.05
Tl	0.4	0.1	0.7 ± 0.2	0.9
Pb	1.6	3	237 ± 84	17
Bi	0.1	0.1	1.3 ± 0.4	0.16
Th	0.4	0.6	1.7 ± 0.5	10.5
U	0.3	0.5	0.6 ± 0.2	2.7

*для Zr, Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Ключевского [231], кларки [228]*

*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,  
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

Таблица 18. Элементный состав лавы пепла и НЧ пепла вулкана Корякского, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	57.5	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.98	0.89	0.1 ± 0.02	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.02	16.7	11.6 ± 2.5	15.4
MnO	0.18	0.11	0.1 ± 0.03	0.1
MgO	8.36	3.2	6.5 ± 2	2.5
CaO	9.57	7.2	2 ± 0.4	3.6
Na <sub>2</sub> O	2.47	2.7	2 ± 0.02	3.3
K <sub>2</sub> O	0.98	1.2	0,7 ± 0.03	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	7.5	9±2	5.1
<b>Элемент</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	7.5	7.1	11.2 ± 3.5	24
Be	1.25	0.95	0.42 ± 0.12	2.1
B	-	-	85 ± 27	17
Sc	20	22.5	40 ± 2	14
V	150	197	234 ± 57	97
Cr	136	7.5	53 ± 9	92
Co	35	20.6	21 ± 3	17.3
Ni	75	14.7	26 ± 11	47
Cu	75	30.3	137 ± 12	28
Zn	75	145	37 ± 25	67
Ga	20	16.5	17 ± 4	17.5
As	1.5	3.8	40.5 ± 7.5	4.8
Se	1.6	2.3	12 ± 2	0.1
Rb	50	17.6	14 ± 1	84
Sr	400	479	256 ± 23	320
Y	25	14.9	32 ± 6	21
Zr*	150	66.2	14 ± 5	193
Mo	1	5.4	7.5 ± 2.5	1.1
Ag	0.01	0.037	0.110 ± 0.005	0.053
Sb	0.1	0.2	0.70 ± 0.08	0.4
Te	0.006	1.1	8 ± 2	0.5
Cs	0.2	0.59	1.50± 0.03	4.9
Ba	750	524	3200 ± 690	628
La	15	8.2	23 ± 8	31
Ce	30	19	65± 23	63

Pr	3.5	2.6	$10 \pm 3$	7.1
Nd*	15	11.8	$52 \pm 15$	27
Sm	4.5	3	$14 \pm 3$	4.7
Eu	1.5	1	$1.7 \pm 0.3$	1
Gd	4.5	2.5	$11 \pm 2$	4
Tb	0.75	0.41	$1.6 \pm 0.3$	0.7
Dy	4.5	2.5	$8 \pm 2$	3.9
Ho	0.75	0.5	$1.4 \pm 0.3$	0.83
Er	3	1.5	$4.0 \pm 0.7$	2.3
Tm	0.4	0.21	$0.44 \pm 0.07$	0.3
Yb	3	1.7	$3.0 \pm 0.5$	1.96
Lu	0.4	0.23	$0.40 \pm 0.06$	0.31
Hg	0.01	0.013	$0.5 \pm 0.01$	0.1
Hf*	3.2	1.5	$0.83 \pm 0.03$	5.3
Tl	0.3	2.97	$2.0 \pm 0.1$	0.9
Pb	7.5	16.8	$58 \pm 7$	17
Bi	0.2	0.70	$3.0 \pm 0.9$	0.16
Th	3.5	1.7	$6.5 \pm 1.1$	10.5
U	3	0.61	$0.5 \pm 0.1$	2.7

*для Zr, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Корякского [116], кларки [228]*

*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,  
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН*

Таблица 19. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Безымянный, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	55.8	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.89	0.5 ± 0.02	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.4	18.9	13.2 ± 0.5	15.4
MnO	0.15	0.14	0.04 ± 0.002	0.1
MgO	4.3	3.3	0.74 ± 0.06	2.5
CaO	8.2	7.5	3,3 ± 0.1	3.6
Na <sub>2</sub> O	3.3	3.6	3 ± 0.1	3.3
K <sub>2</sub> O	1.5	1.5	0.35 ± 0.01	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9	7.3	6.5 ± 0.1	5.1
<b>Элемент</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	-	18.5	5.8 ± 0.2	24
V	223	208	212 ± 7	97
Cr	23.5	18.1	104 ± 3	92
Co	25.5	20.7	9.9 ± 0.1	17.3
Cu	52	56.3	337 ± 5	28
Zn	80.5	122	111 ± 1	67
Ga	18	15.9	14 ± 1	17.5
As	1.5	1.9	57 ± 3	4,8
Rb	50	26.1	8.9 ± 0.1	84
Sr	302	330	228 ± 30	320
Y	23.5	25.4	32 ± 2	21
Zr*	98.5	144	56 ± 1	193
Mo	0.5	1.5	10.3 ± 0.5	1.1
Te	0.3	0.13	3.5 ± 0.2	0.001
Cs	5	0.93	0.40 ± 0.01	4.9
Ba	290	488	1034 ± 26	628
La	5	9.9	31 ± 1	31
Ce	14	24.5	69 ± 2	63
Pr	23	3.4	9.0 ± 0.1	7.1
Nd	11	15.5	43.5 ± 0.5	27
Sm	3.1	3.9	9.9 ± 0.4	4.7
Eu	11	1.1	1.93 ± 0.02	1
Gd	37	3.8	9.15 ± 0.04	4
Tb	0.6	0.66	1.16 ± 0.02	0.7
Dy	4	4	6.76 ± 0.01	3.9
Ho	0.8	0,8	1.32 ± 0.05	0.83

Er	2.3	2.4	$3.0 \pm 0.1$	2.3
Tm	0.4	0.35	$0.37 \pm 0.003$	0.3
Yb	2.4	2.6	$2.7 \pm 0.1$	1.96
Lu	0.4	0.37	$0.28 \pm 0.01$	0.31
Hf*	23	3.0	$0.98 \pm 0.02$	5.3
Hg	0.05	-	$1.47 \pm 0.04$	0.05
Tl	0.08	0.57	$4.9 \pm 0.1$	0.9
Pb	4	16.8	$51.0 \pm 1.7$	17
Bi	0.2	0.7	$28.1 \pm 1.1$	0.16
Th	0.5	1.7	$1.39 \pm 0.02$	10.5
U	0.3	0.61	$0.53 \pm 0.01$	2.7

*для Zr, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Безымянного [119], кларки [228]*

*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,  
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН*

Таблица 20. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Жупановского, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	57.5	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	1	0.78	0.1±0.001	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	16.9	10.5±0.002	15.4
MnO	0.2	0.12	0.1±0.01	0.1
MgO	4.2	3.5	7.2±0.9	2.5
CaO	6.5	6.9	5.5±0.9	3.6
Na <sub>2</sub> O	3.8	3.1	1.7±0.03	3.3
K <sub>2</sub> O	2.1	1	0.6±0.1	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2	6.7	6.2±0.8	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	-	1.2	9.7±0.3	24
Be	-	0.9	-	2.1
B	-	-	-	17
Sc	-	17.8	35±3.3	14
V	160	164	-	97
Cr	120	42.3	54.3±7	92
Co	25	18.6	22.3±2.5	17.3
Ni	50	20.2	25.7±1	47
Cu	40	46.6	220±10	28
Zn	70	114	34.8±13.6	67
Ga	18	15.5	15.8±0.5	17.5
As	-	8.3	43.2±0.2	1.4
Se	-	2.4	12.0±0.6	0.09
Rb	65	16.9	14.1±0.1	85
Sr	500	331	320±8	320
Y	25	17	32.2±11.9	21
Zr*	180	87	12.0±0.8	193
Mo	-	6.8	6.4±0.5	12
Ag	-	0.4	-	0.053
Cd	-	0.2	-	0.09
Sb	-	0.6	0.70±0.21	0.4
Te	-	0.9	5.76±0.42	0.001
Cs	-	1	1.68±0.04	4.9
Ba	700	310	2744±196	628

La	15.2	6.9	20.0±1.5	31
Ce	35.6	17.3	56.5±5.8	63
Pr	3.9	2.4	7.9±1.2	7.1
Nd	19	11.4	39.0±7.8	27
Sm	4.6	3	13.5±3.9	4.7
Eu	1	0.9	2.0±0.8	1
Gd	4.7	2.9	11.1±3.8	4
Tb	0.8	0.5	1.6±0.6	0.7
Dy	4.3	2.9	7.8±2.8	3.9
Ho	0.9	0.6	1.4±0.5	0.83
Er	2.7	1.7	4.4±1.4	2.3
Tm	0.4	0.2	0.42±0.12	0.3
Yb	2.8	1.8	3.0±0.8	1.96
Lu	0.4	0.2	0.38±0.1	0.31
Hf*	-	1.8	0.56±0.08	5.3
Hg	-	0.025	0.37±0.03	0.05
Tl	-	0.3	2.2±0.06	0.9
Pb	10	8	182±19	17
Bi	-	0.4	6.9±0.05	0.16
Th	6	1.2	3.0±0.3	10.5
U	2	0.6	0.43±0.07	2.7

*для Zr, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Жупановского [232,233] , кларки [228]*

*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

Таблица 21. Элементный состав лавы, пепла и НЧ пепла вулкана Карымского, а также кларков в земной коре

	Лава	Пепел	Нано	Кларки
<b>Оксиды</b>	<b>концентрация, мас. %</b>			
SiO <sub>2</sub>	64.2	-	-	66.6
TiO <sub>2</sub>	0.7	1	0.9±0.1	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.8	16.8	12,2±0,4	15.4
MnO	0.1	0.14	0.4±0.01	0.1
MgO	1.6	1.9	0.6±0.03	2.5
CaO	4.2	5.8	2.1±0.2	3.6
Na <sub>2</sub> O	4.4	4.2	3.7±0.3	3.3
K <sub>2</sub> O	1.8	1.4	1.9±0.1	2.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	6.3	7.5±0.4	5.1
<b>Элементы</b>	<b>концентрация, мкг/г</b>			
Li	12	14.5	15.3±0.4	24
Be	5	10.5	-	2.1
Sc	16	21.6	12.3±0.8	14
Cr	16.3	4.6	142±14	92
Co	10.3	11.2	8.8±1.1	17.3
Ni	15	1.5	18.9±3.3	47
Cu	40.7	41.2	320±19	28
Zn	67.7	131	253±38	67
Se	0.03	0.5	31.5±2.1	0.09
Ga	17.3	16.4	26.4±0.6	17.5
Rb	23	20.1	17.8±1.4	84
Sr	276	381	256±23	320
Y	28.7	28	32.9±0.3	21
Zr	139	150	151±10	193
Nb*	3.7	3.6	19.5±9.9	12
Mo	1.9	1.8	14.5±2.0	1.1
Ag	0.5	0.063	1.5±0.4	0.053
Cd	0.05	0.09	0.48±0.05	0.09
Sb	1.3	0.20	2.6±0.3	0.4
Te	0.05	0.16	7.9±0.4	0.001
Cs	2.4	0.77	2.1±0.1	4.9
Ba	396	400	-	628
La	11.9	9.9	33.4±0.5	31
Ce	28.1	24.9	71.1±5.0	63
Pr	3.8	3.5	8±0.5	7.1
Nd	16.4	16.4	32.5±1.9	27
Sm	4.1	4.3	7.3±0.4	4.7
Eu	1.2	1.4	0.84±0.07	1

Gd	4.3	4.5	8.6±0.6	4
Tb	0.7	0.76	0.93±0.08	0.7
Dy	4.6	4.6	5.9±0.2	3.9
Ho	1	0.95	1.2±0.03	0.83
Er	2.9	2.9	3.3±0.1	2,3
Tm	0.4	0.41	0.4±0.13	0.3
Yb	3	3.1	3.3±0.3	1,96
Lu	0.4	0.43	0.6±0.02	0,31
Hf	3.6	3.3	3.3±0.3	5.3
Ta	0.28	0.25	0.7±0.1	0.9
W	0.45	0.17	2.3±1.3	1.9
Tl	0.27	0.14	0.7±0.02	0.9
Pb	5.4	5.7	90±7	17
Bi	0.1	0.14	6.1±0.5	0.16
Th	1.9	1.6	4.0±0.2	10.5
U	1	1.2	1.0±0.1	2.7

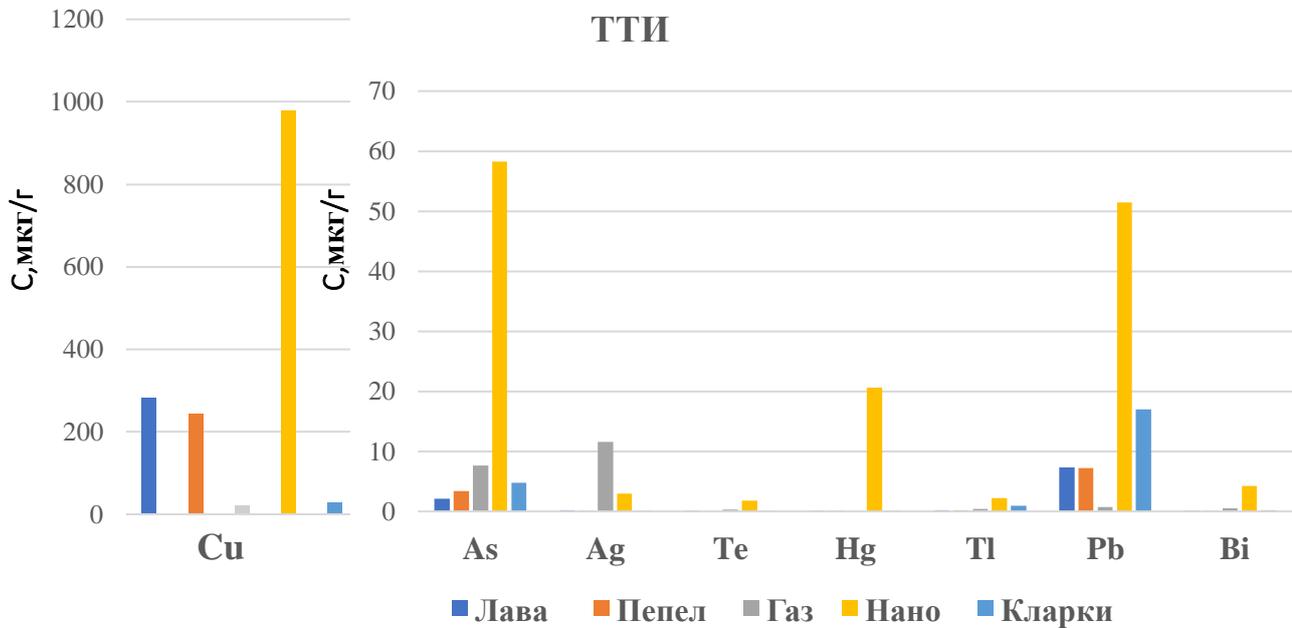
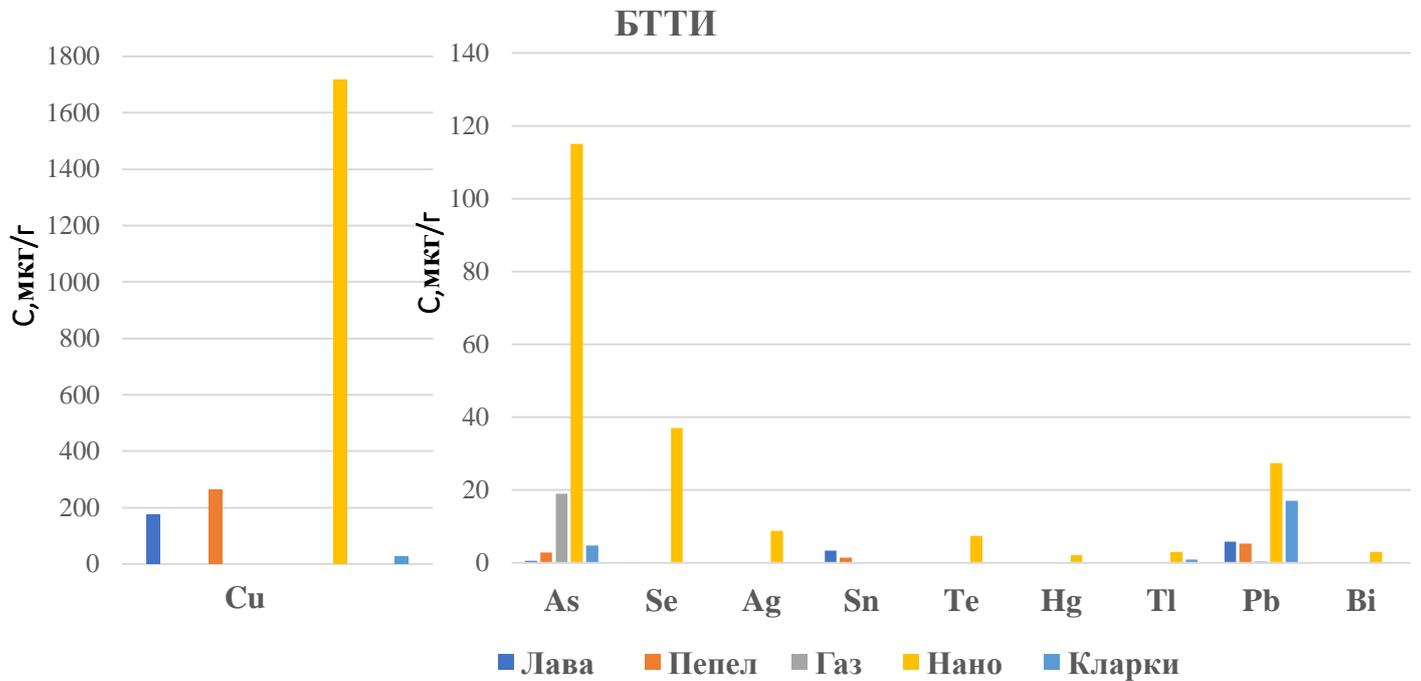
*для Zr,Nb, Hf, в наночастицах приведены информационные данные*

*Данные о химическом составе лавы Карымского[128] , кларки [228]*

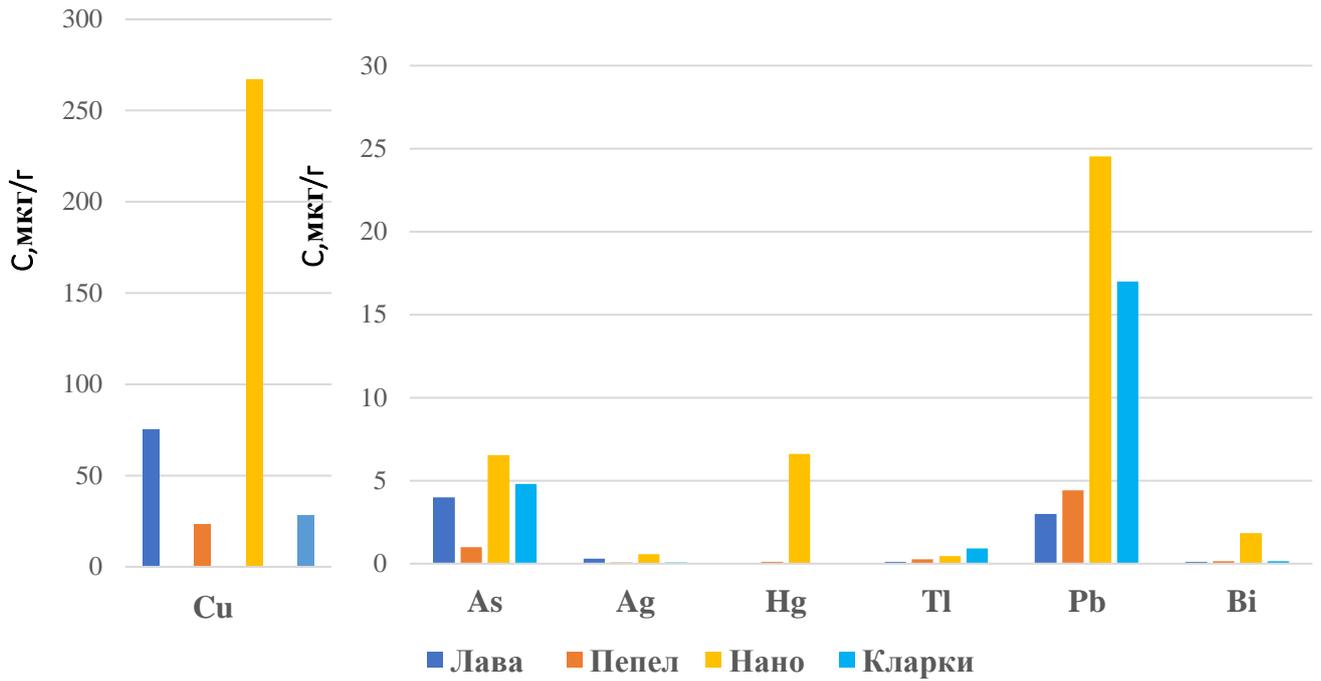
*Разложение и элементный анализ образцов вулканического пепла выполнен к.х.н. Карандашевым В.К.,*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

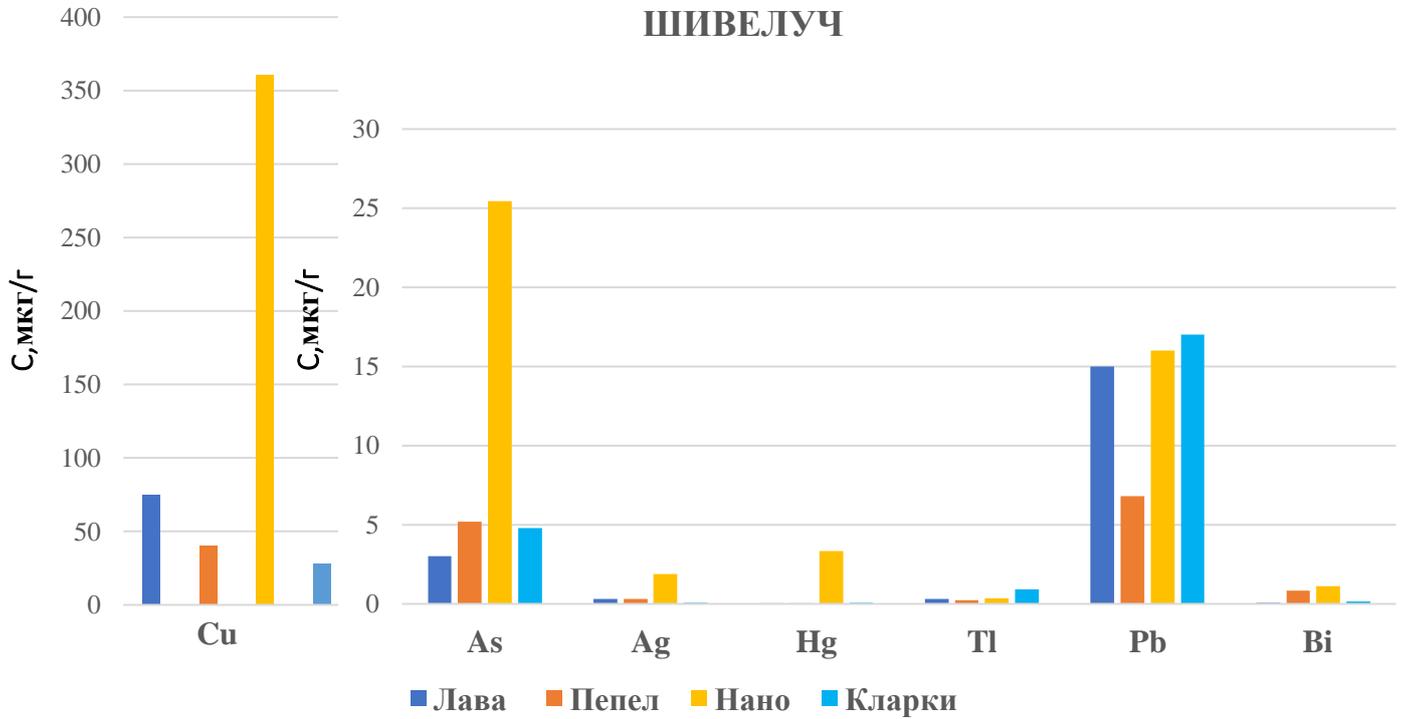
На рисунке 20 представлены концентрации ПТЭ элементов в лаве, пепле, конденсатах газов и НЧ вулкана Толбачик: БТТИ (Южный прорыв) и ТТИ. Для вулканов: Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский сопоставлены данные по содержанию элементов в лаве, пепле и НЧ пепла



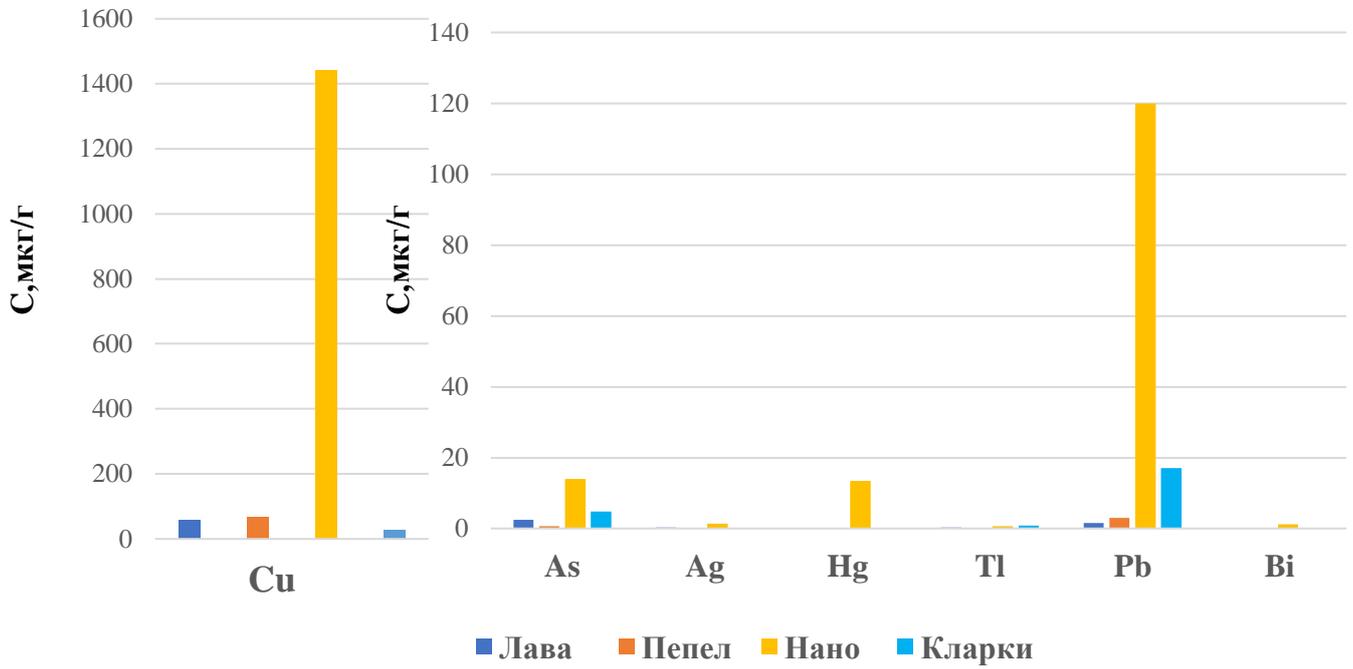
## КИЗИМЕН



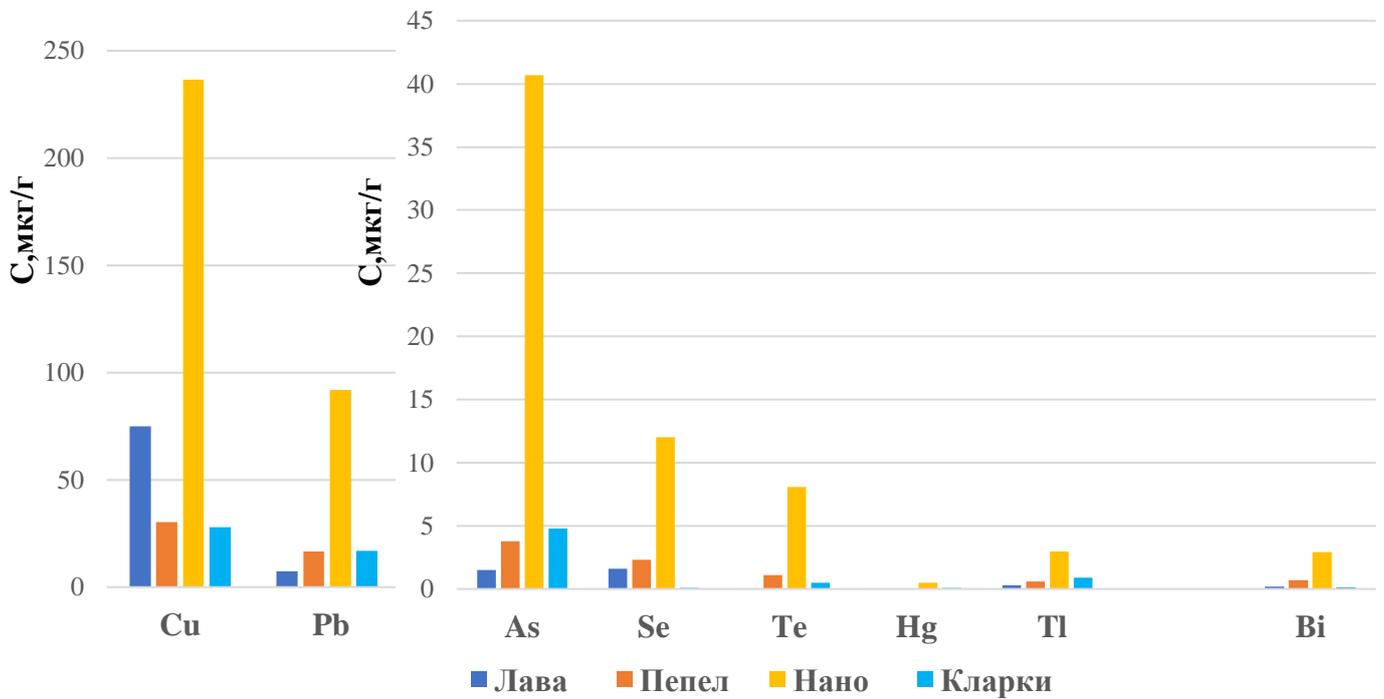
## ШИВЕЛУЧ

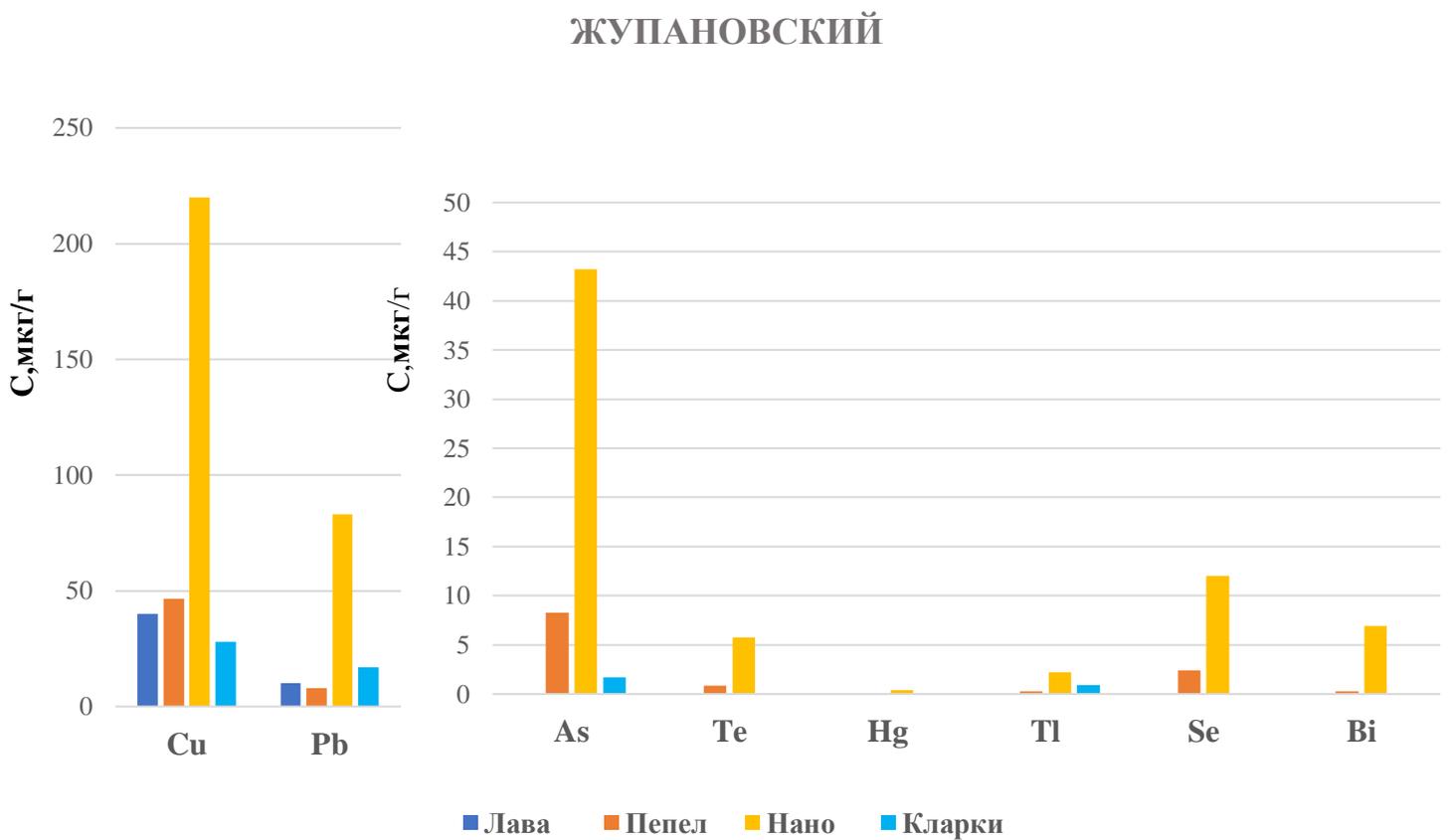
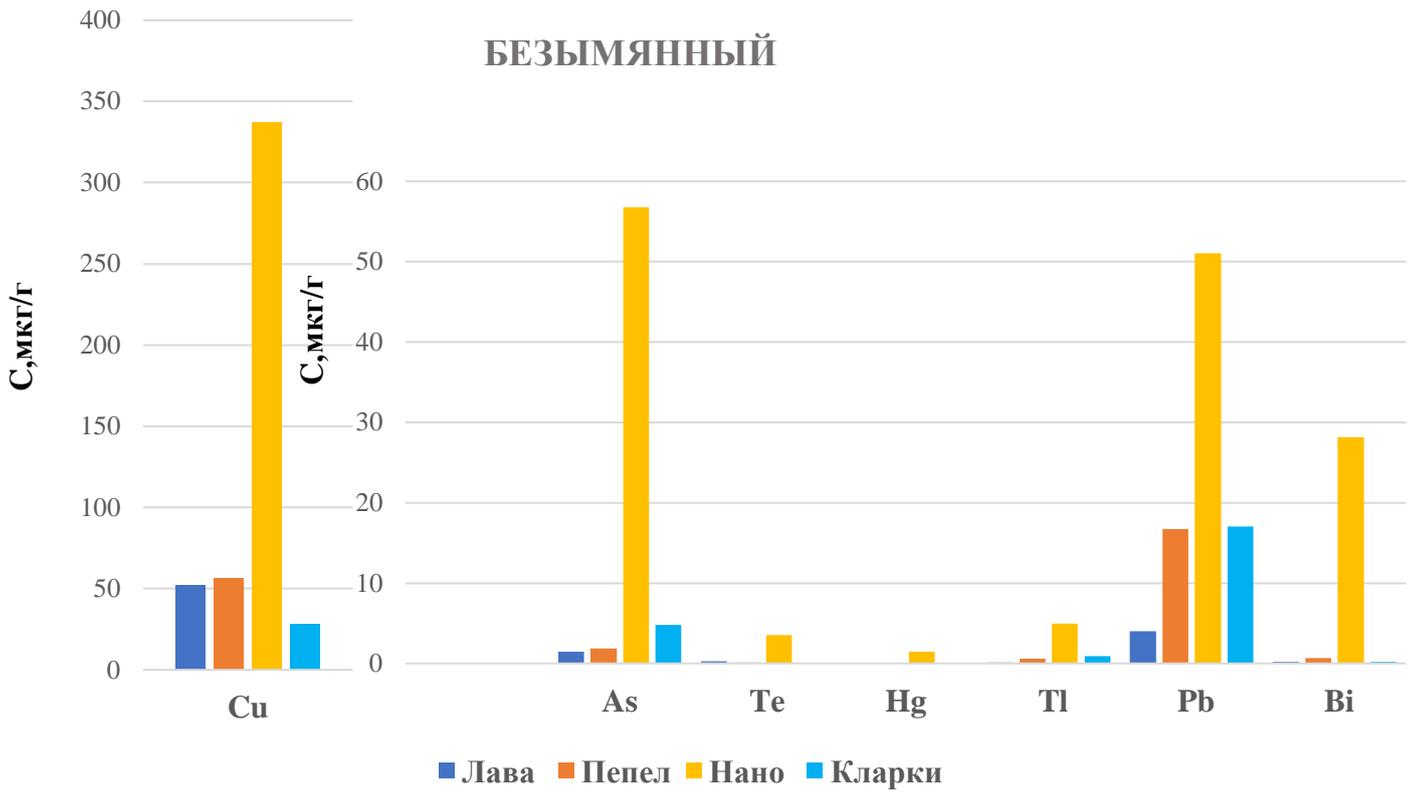


## КЛЮЧЕВСКОЙ



## КОРЯКСКИЙ





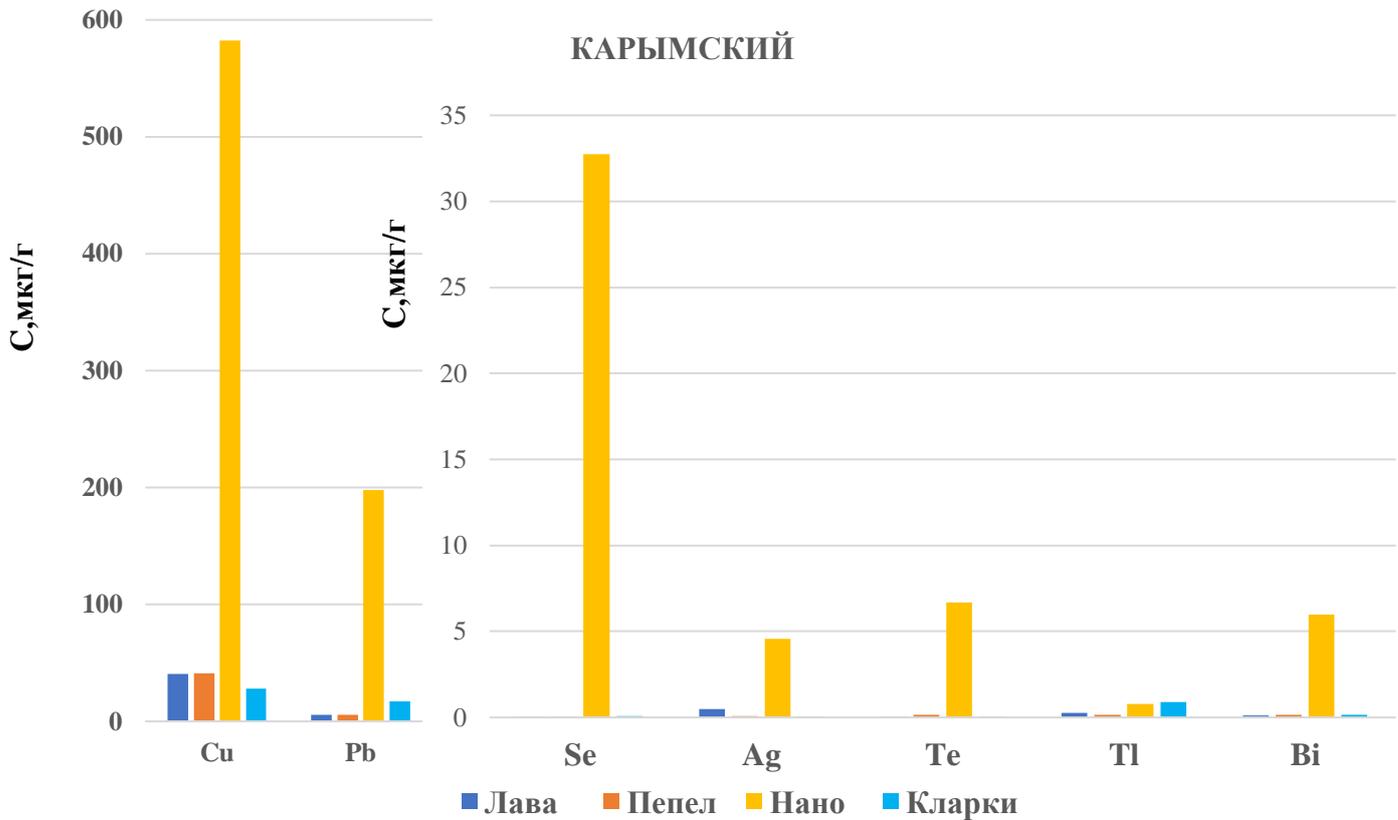


Рисунок 20. Диаграммы распределения содержаний ПТЭ в лаве, вулканических газах, пепле, и НЧ пепла вулканов: Толбачик БТТИ (Южный прорыв), ТТИ, Кизимен Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский

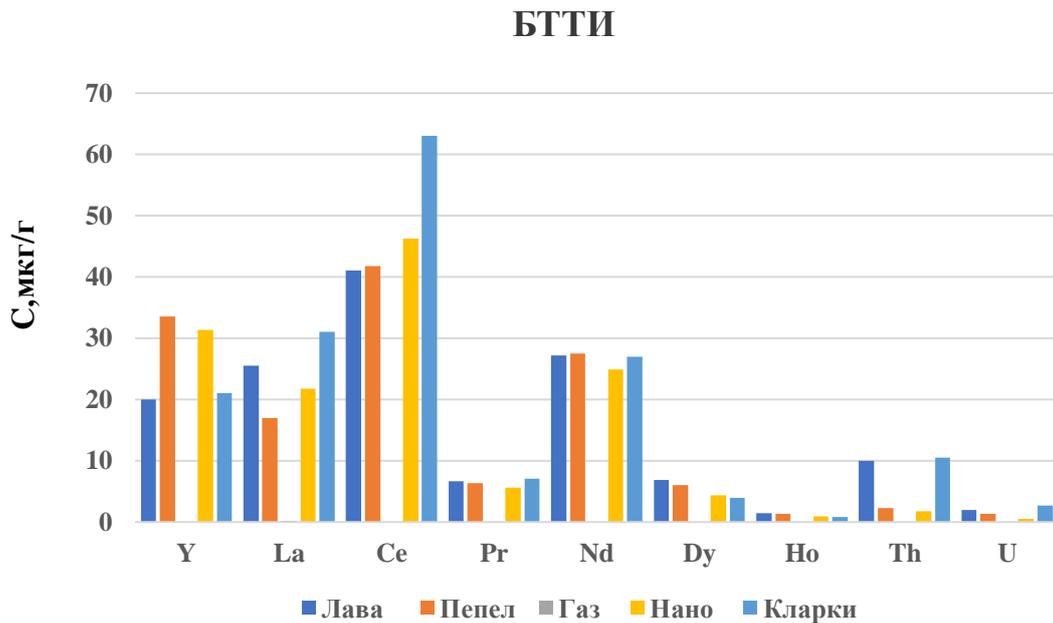
На основании представленных данных установлено, что содержание таких элементов, как Cu, As, Se, Ag, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, в НЧ вулканического пепла БТТИ существенно превышает их концентрации в пепле и лаве. Особого внимания заслуживает содержание Cu, которое на порядок превышает уровни остальных ПТЭ, выявленных в наночастицах пепла. Следует отметить, что НЧ ТТИ характеризуются высокими концентрациями As, однако его содержание на порядок ниже, чем концентрация Cu. Концентрации Cu, As, Hg, Te, Hg, Pb и Bi в наночастицах вулканического пепла ТТИ также существенно превышают их уровни в пепле и лаве. Анализ концентраций элементов в вулканических газах показал, что их уровни на несколько порядков ниже по сравнению с их содержанием в лаве и пепле как для БТТИ, так и для ТТИ. При этом составы лав и пеплов остаются близкими для обоих извержений. Однако выявить явную взаимосвязь между элементным составом пеплов и вулканических газов не удалось, что, вероятно, обусловлено

сложностью отбора проб вулканических газов и ограниченностью данных об их элементном составе в литературе.

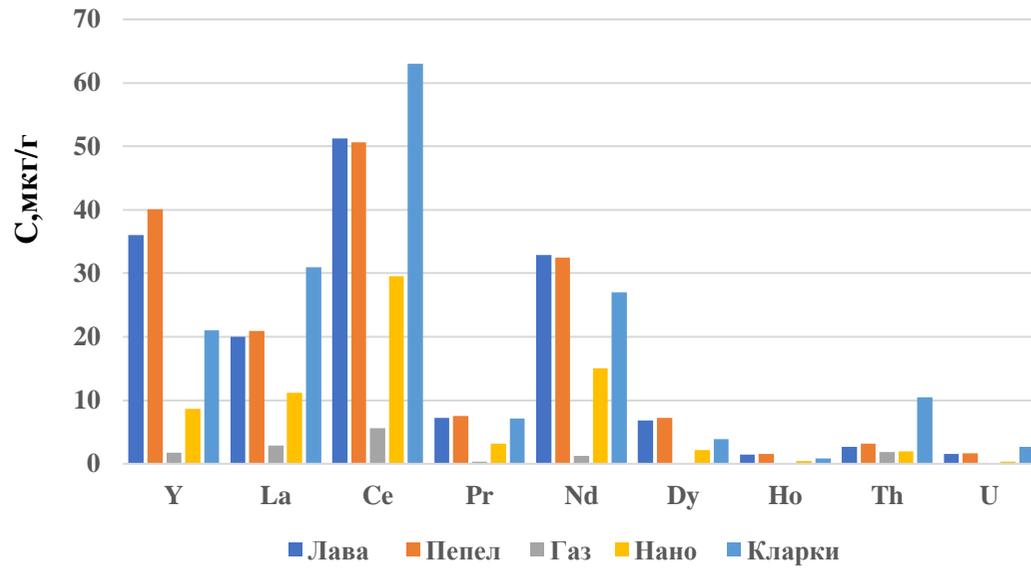
Во всех исследованных вулканах в НЧ пепла также зафиксированы значительные концентрации Си, при этом наибольшие значения (1000 –1800 мкг/г) отмечены для вулканов основного состава — Толбачика и Ключевского. В вулканах кислого состава, таких как Кизимен, Шивелуч, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский, содержание Си оказалось существенно ниже, в пределах 200–400 мкг/г.

Помимо Си, значительное содержание в НЧ выявлено для Pb (16–237 мкг/г) и As (14–56 мкг/г) Однако взаимосвязи между содержанием этих элементов в НЧ составом лав (основного или кислого состава) не отмечается.

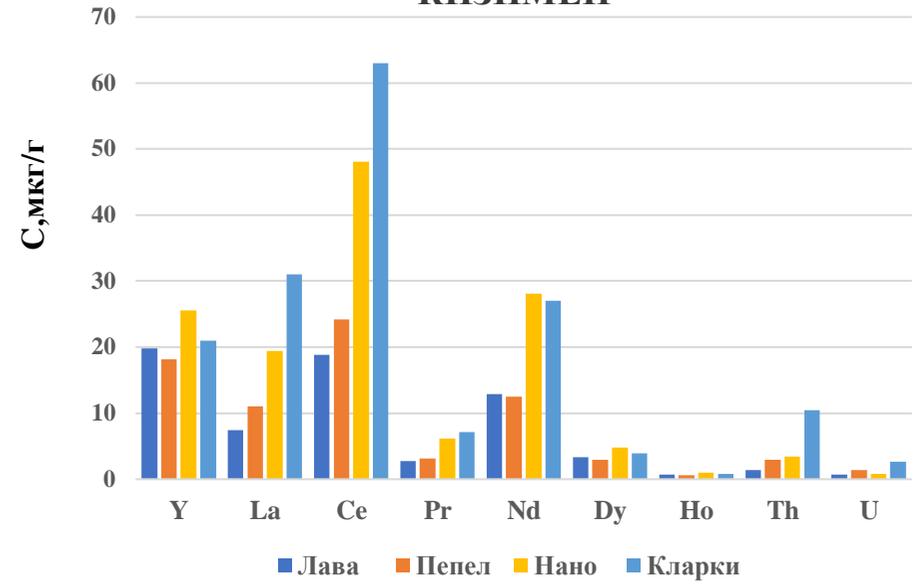
На рисунке 21 представлены концентрации РЗЭ элементов в лаве, пепле, конденсатах газов и НЧ вулкана Толбачик: БТТИ (Южный прорыв) и ТТИ. Для вулканов: Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский сопоставлены данные по содержанию элементов в лаве, пепле и НЧ пепла.



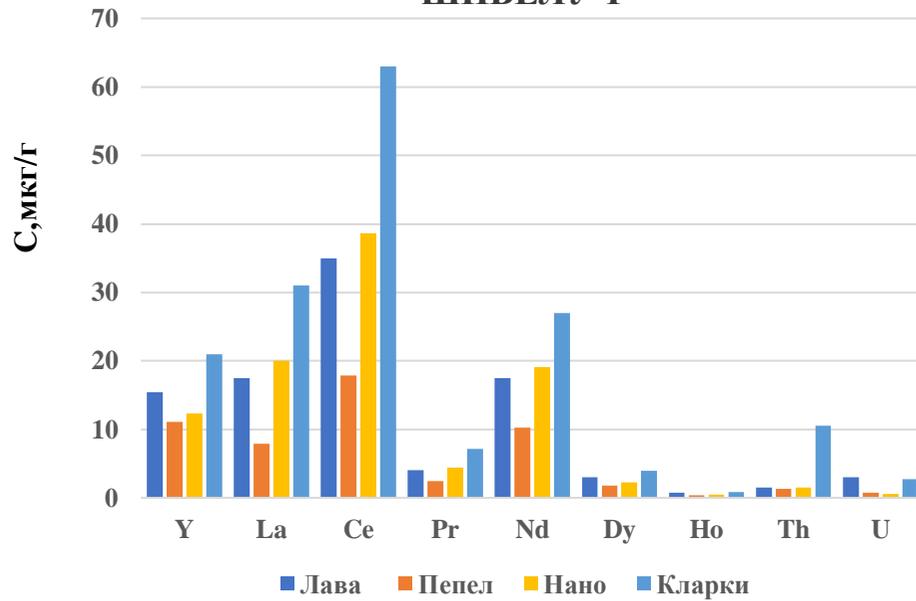
## ТТИ



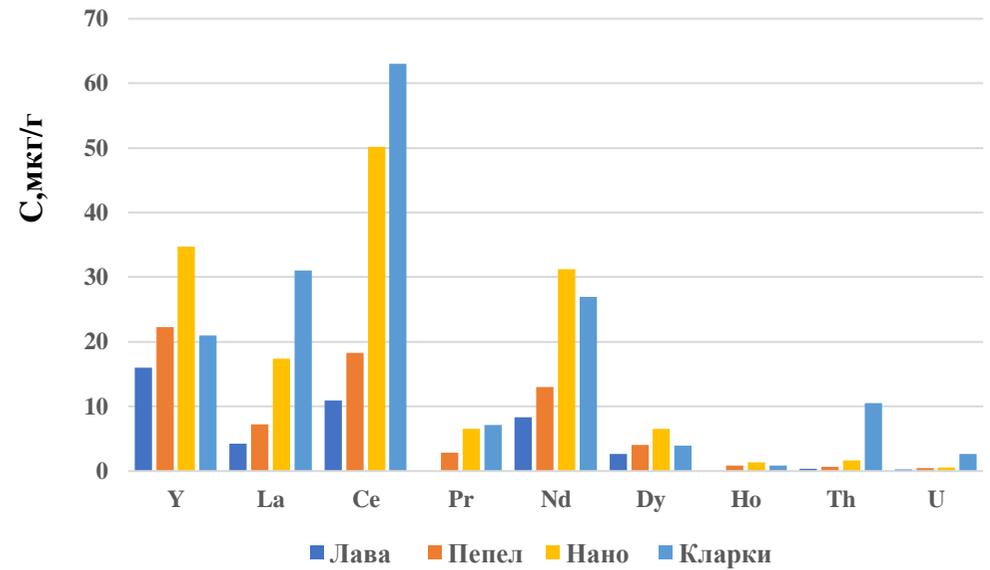
## КИЗИМЕН



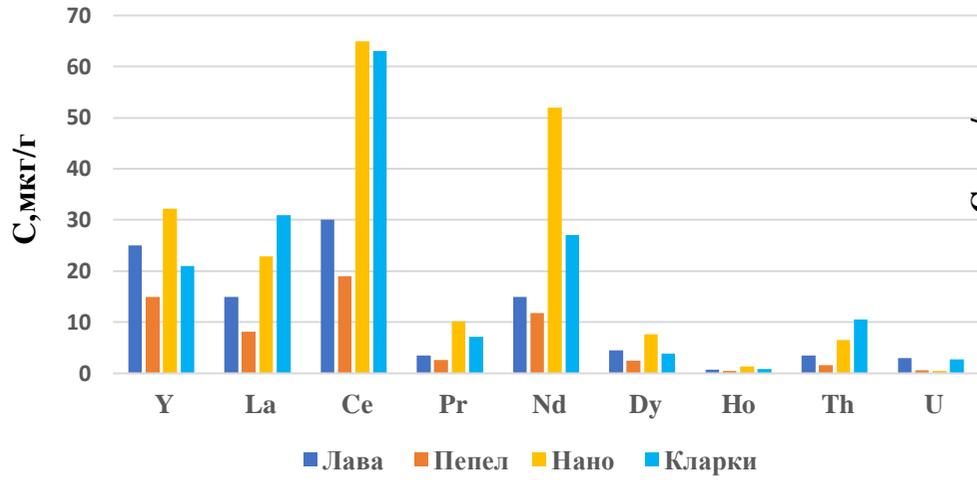
## ШИВЕЛУЧ



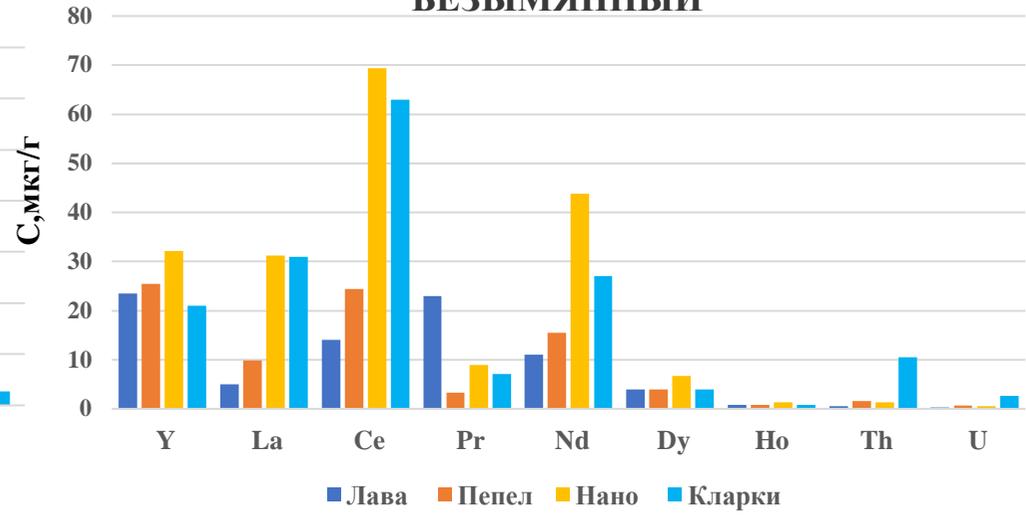
## КЛЮЧЕВСКОЙ



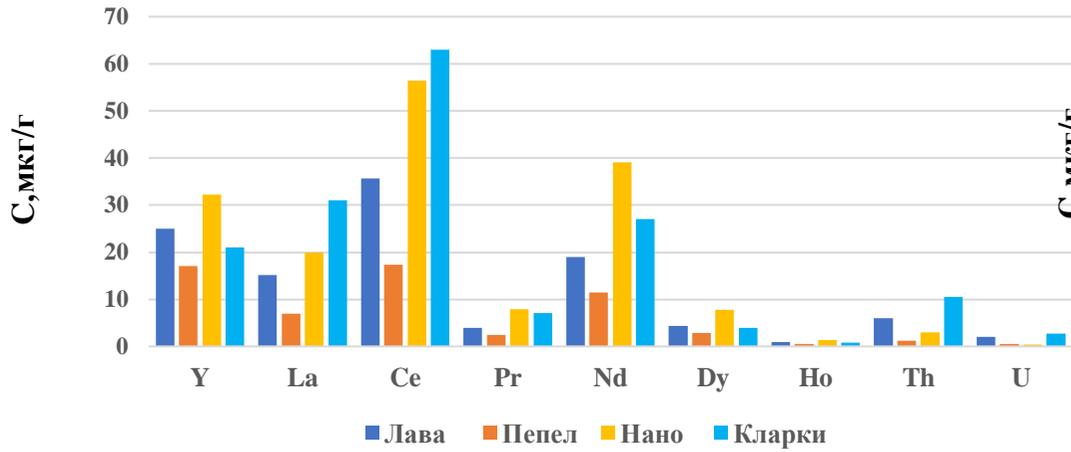
### КОРЯКСКИЙ



### БЕЗЫМЯННЫЙ



### ЖУПАНОВСКИЙ



### КАРЫМСКИЙ

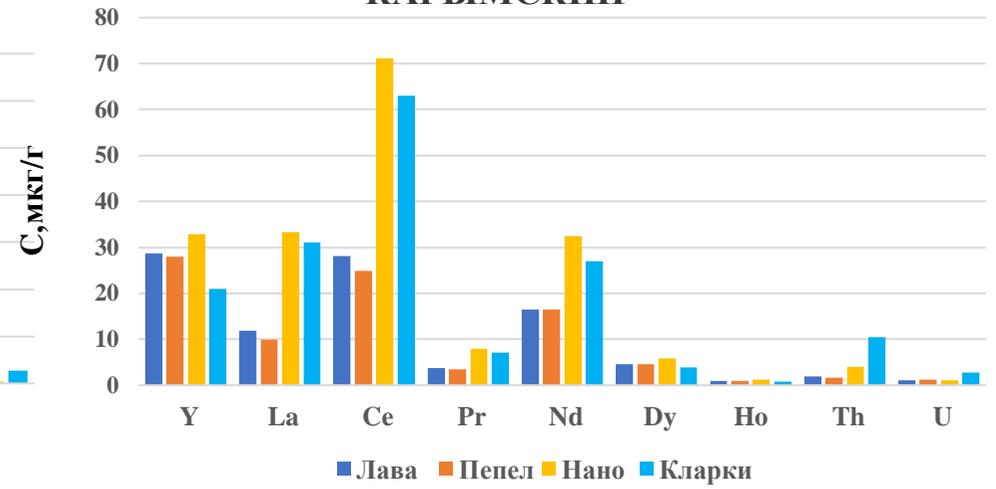


Рисунок 21. Диаграммы распределения содержаний РЗЭ в лаве, пепле, вулканических газах и НЧ пепла вулканов Толбачик: БТТИ (Южный прорыв), ТТИ, Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский

Как следует из представленных данных, для БТТИ и ТТИ содержание РЗЭ в НЧ либо ниже, либо сопоставимо с их концентрациями в вулканическом пепле и лаве, что согласуется с имеющимися литературными данными [1,10]. Однако их содержание в вулканических газах БТТИ и ТТИ остается незначительным, что, как и в случае с ПТЭ, может быть обусловлено особенностями пробоотбора и существенной ограниченностью имеющихся данных. В целом колебания содержаний РЗЭ в пепле и НЧ для всех исследованных вулканов незначительны.

В случае вулканов Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский, так же, как и при Толбачинских извержениях, концентрации РЗЭ в НЧ либо ниже, либо сопоставимы с их содержанием в пепле и лаве.

Для ПТЭ в НЧ пепла всех вулканов были рассчитаны КК, которые показывают степень концентрирования элементов в НЧ по сравнению с их содержанием в вулканическом пепле. На рисунке 22 представлены рассчитанные значения КК для ПТЭ в НЧ пепла вулканов: Толбачик: БТТИ (Южный прорыв), ТТИ, Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский.

Коэффициенты концентрирования ряда элементов: Cu, As, Se, Te, Ag, Hg, Tl, Pb, Bi находятся в диапазоне от 10 до 207. Такие элементы, как Hg, Ag, Bi, Pb и Se имеют самые высокие КК. Такое распределение КК для различных микроэлементов можно объяснить различиями в их летучести и температурами кипения. Температуры кипения для изучаемых элементов возрастают в следующем порядке:  $Hg < As < Se < Cd < Te < Tl < Bi < Pb < Ag < Cu < Sn < Ni$  [239].

Высокие температуры, возникающие при извержении вулкана, приводят к испарению некоторых элементов, что может способствовать их повышенному содержанию в НЧ, за счет конденсации этих элементов или их соединений из газовой фазы [150]. Косвенным подтверждением данного механизма образования наночастиц могут служить обнаруженные индивидуальные наночастицы Zn, Tl и Hg в НЧ вулкана Толбачик [150]. Тем не менее, как уже упоминалось выше из-за трудности пробоотбора и отсутствия в литературе подробных данных о составе вулканических газов вулканов, а также с учетом того, что химический состав вулканических газов зависит от конкретного извержения однозначно сделать вывод о данном механизме не представляется возможным.

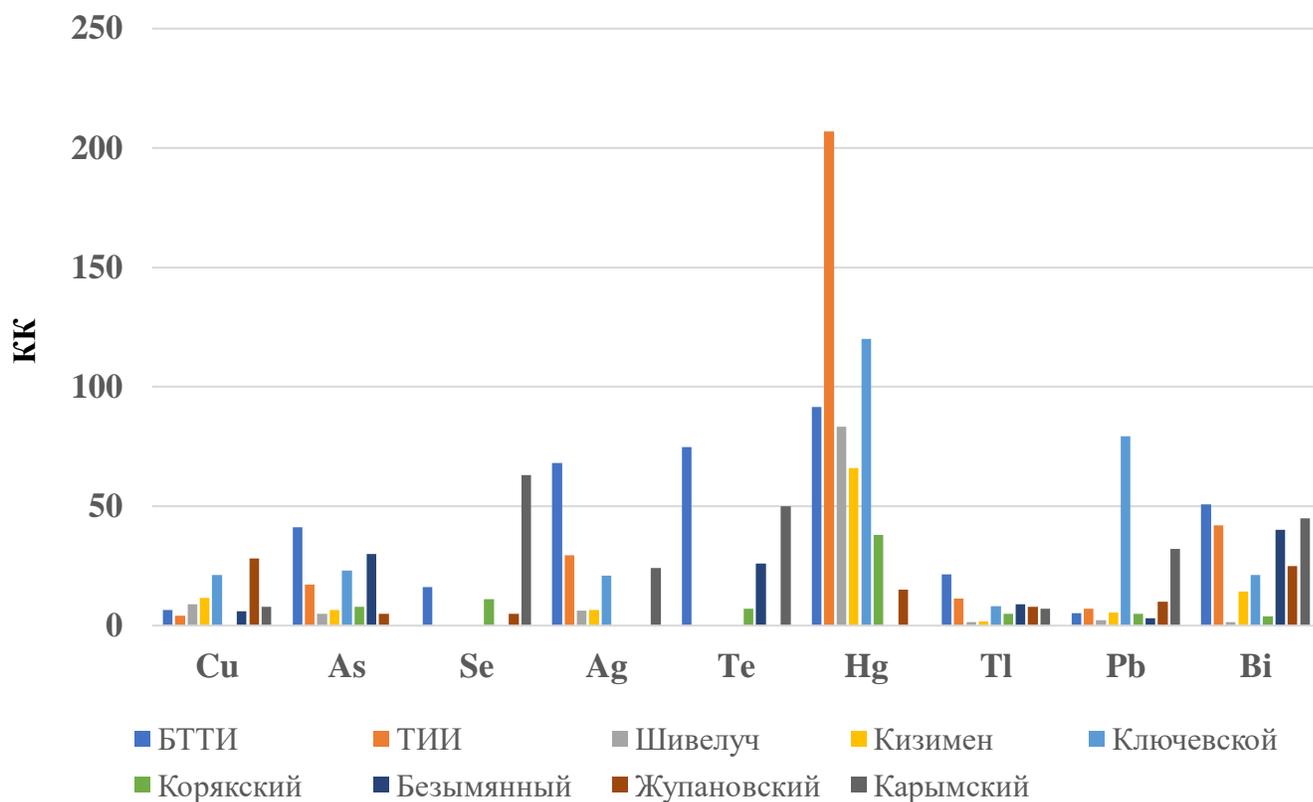


Рисунок 22. Коэффициенты концентрирования токсичных элементов в НЧ пепла вулканов: Толбачик: БТТИ (Южный прорыв), ТИИ, Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Коряжский, Безымянный, Жупановский и Карымский

Другим возможным механизмом образования НЧ вулканического пепла может быть процесс измельчения породы во время извержения, что подтверждается относительной близостью составов наночастиц, самого пепла и лавы.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

На примере пепла вулкана Карымский была проведена оценка эффективности шести различных способов пробоподготовки и двух элюентов – деионизованной воды и пирофосфата натрия – для выделения наночастиц методом проточного фракционирования частиц в ВСК.

Показано, что наибольшую эффективность извлечения НЧ в ВСК обеспечивает использование 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в качестве элюента в сочетании с двумя различными вариантами пробоподготовки – диспергирование образца пепла в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и последовательное диспергирование в 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Оба способа выделения позволили увеличить массу фракции наночастиц в 10 раз (с 0.1 мг до 1 мг) по сравнению с использованием

деионизованной воды как элюента, благодаря чему стало возможным определение ряда элементов, ранее находившихся ниже предела обнаружения (Be, Cr, Co, Zn, Ag, Sb, Te, Cs, Eu, Tb, Tm, Ta, W, Tl, Bi).

При апробации данных методик на образце пепла вулкана Жупановский в случае диспергирования только в 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  наблюдалось существенное искажение получаемых результатов, что, вероятно, вызвано образованием частиц труднорастворимых солей  $\text{Ca}^{2+}$ . При этом методика пробоподготовки с последовательным диспергированием в растворах 0.1 М  $\text{NaCl}$  и 2 мМ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  оказалась эффективной, позволила избежать артефактов, связанных с образованием труднорастворимых фосфатов кальция, и обеспечила получение корректных воспроизводимых результатов. Данная методика может быть рекомендована для дальнейшего систематического исследования вулканических пеплов.

После оптимизации условий извлечения наночастиц в ВСК были выделены фракции НЧ из пеплов девяти действующих вулканов Камчатки: Толбачик (БТТИ, Южный прорыв и ТТИ), Кизимен, Шивелуч, Ключевской, Корякский, Безымянный, Жупановский и Карымский. Проведенный элементный анализ этих фракций позволил сопоставить полученные данные с имеющимися в литературе и экспериментальными данными об элементном составе лавы, газов и пепла для данных вулканов. Выявлено, что элементные составы пепла и лавы вулканов сопоставимы. Корреляции с составом вулканических газов не найдено, что может быть связано со сложностями пробоотбора и ограниченностью данных в литературе.

Отмечено повышенное содержание микроэлементов (Ni, Cu, As, Se, Te, Ag, Hg, Tl, Pb, Bi) в НЧ относительно их содержания в пепле. Коэффициенты Ni, Cu, As, Se, Te, Ag, Hg, Tl, Pb, Bi находятся в диапазоне от 10 до 207, такие элементы как Hg, Ag, Se, Bi и Pb имеют самые высокие коэффициенты концентрирования (60-170). Особого внимания также заслуживает Cu, концентрация которой на порядок превышает концентрации остальных микроэлементов. Следует отметить, что вулканы основного состава, такие как Толбачик и Ключевской, характеризуются наибольшими содержаниями Cu в наночастицах (1000-1800 мкг/г), что в 3-4 раза выше, чем в вулканах кислого состава, таких как Кизимене, Шивелуче, Корякском, Безымянном Жупановском, Карымском. (300-400 мкг/г).

Несмотря на отмеченную ранее зависимость между летучестью некоторых потенциально токсичных элементов 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, включая дробление породы.

## ОБЩИЕ 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 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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ermolin M.S., Fedotov P.S. Separation and characterization of environmental nano- and submicron particles // *Rev. Anal. Chem.* 2016. Vol. 35, № 4. P. 185–199.
2. Ivaneev A.I., Ermolin M.S., Fedotov P.S. Separation, characterization, and analysis of environmental nano- and microparticles: state-of-the-art methods and approaches // *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76, № 4. P. 413–429.
3. Ivaneev A.I., Faucher S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Lespes G., Fedotov P.S. Separation of nanoparticles from polydisperse environmental samples: comparative study of filtration, sedimentation, and coiled tube field-flow fractionation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. Vol. 411, № 30. P. 8011–8021.
4. Senesi N., Wilkinson K.J. Biophysical chemistry of fractal structures and processes in environmental systems. 2008. 323 p.
5. ISO 80004-1:2023, Nanotechnologies, Vocabulary Part 1. 2023. Vol. 1.
6. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 1050–1074.
7. Faucher S., Le Coustumer P., Lespes G. Nanoanalytics: history, concepts, and specificities // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Vol. 26, № 6. P. 5267–5281.
8. Wik A., Dave G. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment - A critical review and an initial risk assessment // *Environ. Pollut.* 2009. Vol. 157, № 1. P. 1–11.
9. Brook R.D., Rajagopalan S., Pope C.A. III, Brook J.R., Bhatnagar A., Diez-Roux A.V., Holguin F., Hong Y., Luepker R.V., Mittleman M.A., Peters A., Siscovick D., Smith S.C. Jr, Whitsel L., Kaufman J.D. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association // *Circulation.* 2010. Vol. 121, № 21. P. 2331–2378.
10. Kelly F.J., Fussell J.C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter // *Atmos. Environ.* 2012. Vol. 60. P. 504–526.
11. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // *Biointerphases.* 2007. Vol. 2, № 4. P. MR17–MR71.
12. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column // *Talanta.* 2014. Vol. 130. P. 1–7.
13. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale // *Chemosphere.* 2018. Vol. 200. P. 16–22.

14. Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Lowry G.V., Jolivet J.P., Wiesner M.R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective // *Nat. Nanotechnol.* 2009. Vol. 4, № 10. P. 634–641.
15. Lead J.R., Batley G.E., Alvarez P.J.J., Bell K., Hendren C.O., Klaine S.J., Lovell W., Melby E.S., Mädler L., Wiesner M.R. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects — An updated review // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. Vol. 37, № 8. P. 2029–2063.
16. Nowack B., Bucheli T.D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment // *Environ. Pollut.* 2007. Vol. 150, № 1. P. 5–22.
17. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel // *Science.* 2006. Vol. 311, № 5761. P. 622–627.
18. Gottschalk F., Nowack B. The release of engineered nanomaterials to the environment // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13, № 5. P. 1145–1155.
19. Lee S., Jung H., Nam S., Kim J., Park J., Lee J., Yoon S., Hong S., Yu J., Kim D. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 21. P. 3114–3121.
20. Yang D., Zhang H., Sun T., Tan W. Current advances in lanthanide ion (Ln<sup>3+</sup>)-based upconversion nanomaterials for drug delivery // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, № 6. P. 1416–1448.
21. Lee J., Hong S., Lee D., Kim J., Jung J., Kim T., Lee S., Kim H., Hyeon T., Suh K., Lee H. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 15. P. 2433–2439.
22. Shi J., Kantoff P.W., Wooster R., Farokhzad O.C. Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities // *Nat. Rev. Cancer.* 2017. Vol. 17, № 1. P. 20–37.
23. Kaur J., Rana J.S., Kaur A., Kaur M., Kaur H., Kumar S. Cereal starch nanoparticles — a prospective food additive: a review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2017. Vol. 57, № 6. P. 1097–1107.
24. Bazargani-Gilani B., Aliakbarlu J., Tajik H. Effect of pomegranate juice dipping and chitosan coating enriched with *Zataria multiflora* Boiss essential oil on the shelf-life of chicken meat during refrigerated storage // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2015. Vol. 29. P. 280–287.
25. Contado C. Nanomaterials in consumer products: a challenging analytical problem // *Front. Chem.* 2015. Vol. 3.
26. Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Fedotov P.S. Distribution of platinum and palladium between dissolved, nanoparticulate, and microparticulate fractions of road dust // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 18. P. 1–12.

27. Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Nanoparticles of dust as an emerging contaminant in urban environments // *Environ. Geochem. Health*. 2024. Vol. 46, № 10. P. 367.
28. Dasgupta P.K., Liu Y., Dyke J.V. Iodine nutrition: iodine content of iodized salt in the United States // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, № 18. P. 1315–1323.
29. Nikolaidis C., Tzemos S., Tsakiridis E. Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki region, NE Greece // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2010. Vol. 85, № 3. P. 307–312.
30. Durant A.J., Bonadonna C., Horwell C.J. Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates // *Elements*. 2010. Vol. 6, № 4. P. 235–240.
31. Griffin S., Keller K., Stone E., Hanke U., Langner L., Buchmann S., Ruppel M., Krahl J. Natural nanoparticles: a particular matter inspired by nature // *Antioxidants*. 2018. Vol. 7, № 1.
32. Gieré R., Querol X. Solid particulate matter in the atmosphere // *Elements*. 2010. Vol. 6, № 4. P. 215–222.
33. Dadashazar H., Ma L., Sorooshian A. Sources of pollution and interrelationships between aerosol and precipitation chemistry at a central California site // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 651. P. 1776–1787.
34. Swet N., Močnik G., Reavie E.D., Lavoie I. Can active sands generate dust particles by wind-induced processes? // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. Vol. 506. P. 371–380.
35. Ansmann A., Althausen D., Engelmann R., Ansmann A., Wiedensohler A., Müller D., Müller T., Tesche M., Groß S., Heese B., Knippertz P., Sodeau J.R., Geiger F., Flamant C., Veselovskii I., Baars H., Heinold B., Weinzierl B. Extreme levels of Canadian wildfire smoke in the stratosphere over central Europe on 21–22 August 2017 // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. Vol. 18, № 16. P. 11831–11845.
36. Klekociuk A.R., Hervo M., Potts R., Alexander S.P., Bianchi S., Brenot H., Ditas F., Frey W., Groß S., Krämer M., McGowan H.A., Nédélec P., Ploeger F., Santee M.L., Stohl A., Vaughan G., Verlinde J., Vaughan G.L. Meteoritic dust from the atmospheric disintegration of a large meteoroid // *Nature*. 2005. Vol. 436, № 7054. P. 1132–1135.
37. Ermolin M.S., Shilobreeva S.N., Fedotov P.S. Study of the chemical composition of ash nanoparticles from the volcanoes of Kamchatka // *Geochem. Int.* 2023. Vol. 61, № 4. P. 348–358.
38. Alekseyev V.A. Nanoparticles and nanofluids in water–rock interactions // *Geochem. Int.* 2019. Vol. 57, № 4. P. 357–368.
39. Wang Y. Nanogeochemistry: nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers // *Chem. Geol.* 2014. Vol. 378–379, № 1. P. 1–23.

40. Hochella M.F., Artiola J.F., Kim B., Madden A.S., Murayama M., O'Brien S., Pabalan R.T., Reinsch B.C., Sarin P., Scheckel K.G., Timko S.A. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system // *Science*. 2019. Vol. 363, № 6434.
41. Xu J., Wang W., Xu T., Tian J., Lu J., Pan J., Zhu L. Did mineral surface chemistry and toxicity contribute to evolution of microbial extracellular polymeric substances? // *Astrobiology*. 2012. Vol. 12, № 8. P. 785–798.
42. Lindenthal A., Kriest I., Oschlies A. The ocean response to volcanic iron fertilisation after the eruption of Kasatochi volcano: a regional-scale biogeochemical ocean model study // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10, № 6. P. 3715–3729.
43. Olgun N., Özdemir Ö., Sünbül M.R., Bodur C., Lamy F., Nozaki Y., Altner D. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater // *Mar. Chem.* 2013. Vol. 152. P. 32–42.
44. Sigman D.M., Boyle E.A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 859–869.
45. Dietrich M., Martínez Cortizas A., Rieder M., Stichler W., Urrutia R., Zierold K., Baumann K., Fohgel M., Risvoll M. Road sediment, an underutilized material in environmental science research: a review of perspectives on United States studies with international context // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 10.
46. Žibret G. Influences of coal mines, metallurgical plants, urbanization and lithology on the elemental composition of street dust // *Environ. Geochem. Health*. 2019. Vol. 41, № 3. P. 1489–1505.
47. Haynes H.M., Klein J., Hunt S., Kuehl S., Berti P., Saripalli P., Brune W.H. Characterisation of road-dust sediment in urban systems: a review of a global challenge // *Adv. Sediment Sci. Manage.* 2020. Vol. 20. P. 4194–4217.
48. Taylor D.A. Dust in the wind // *Environ. Health Perspect.* 2002. P. 80–87.
49. Yang Y., Tao Y., Sun C., Wang H., Su S., Wang Q., Huang Q., Chen X., Wang C., Wang J., Yang W. Nanoparticles in road dust from impervious urban surfaces: distribution, identification, and environmental implications // *Environ. Sci. Nano*. 2016. Vol. 3, № 3. P. 534–544.
50. Garaga R., Gokhale S., Kota S.H. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles and the influence of particles deposition in the human respiratory tract in rural and urban locations of north-east India // *Chemosphere*. 2020. Vol. 255.
51. Fayad M.A., Kheiralla S.S., Hassan A.A., Youssef F.M. Reducing soot nanoparticles and NOX emissions in CRDI diesel engine by incorporating TiO<sub>2</sub> nano-additives into biodiesel blends and using high rate of EGR // *Energies (Basel)*. 2023. Vol. 16, № 9.

52. Phairuang W., Pongpiachan S., Oanh N.T.K., Nakbanpote W., Suthipin S., Vongruang P. Characteristics of trace elements bound to ambient nanoparticles (PM<sub>0.1</sub>) in southern Thailand // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 425.
53. Popovicheva O.B., Ermakov A.I., Shonija N.K., Zelenyuk A., Imre D., Shonija N., Shcherbakov V. Aerosol characterization and peculiarities of source apportionment in Moscow, the largest and northernmost European megacity // *J. Total Environ.* 2024. P. 918.
54. Deng J., Wang Z., Yin S., Zhang R., Chen L., Huang C., Gao Y. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at the Lin'an regional background site in China with three receptor models // *Atmos. Res.* 2018. Vol. 202. P. 23–32.
55. Kelepertzis E., Zoumides C., Agatzini-Leonardou S., Stamatis N., Stratis J.A. Metal(loid) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house dusts from the industrial area of Volos (central Greece) // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 725.
56. Saffari A., Daher N., Shafer M.M., Schauer J.J., Sioutas C., Schauer J.J. Seasonal and spatial variation in reactive oxygen species activity of quasi-ultrafine particles (PM<sub>0.25</sub>) in the Los Angeles metropolitan area and its association with chemical composition // *Atmos. Environ.* 2013. Vol. 79. P. 566–575.
57. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Eskina V.V. Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles // *J. Anal. Chem.* 2017. T. 72, № 5. C. 520–532.
58. Albanese A., Tang P.S., Chan W.C.W. The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2012. Vol. 14. P. 1–16.
59. Farré M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barceló D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. Vol. 393, № 1. P. 81–95.
60. USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)—Equations | US EPA [Electronic resource]. 2022. URL: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-equations> (accessed: 03.09.2024).
61. Chen C., Huang W. Aggregation kinetics of diesel soot nanoparticles in wet environments // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, № 4. P. 2077–2086.
62. Chen R., Zhao Z., Thompson L., Hwang J., Koutrakis P., Wolfson J.M., Gupta R., Chung M., Becker R., Ntziachristos L. Beyond PM<sub>2.5</sub>: the role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution // *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* 2016. Vol. 1860, № 12. P. 2844–2855.
63. Sutunkova M.P., Larisa I.P., Minigalieva I.A., Gurvich V.B., Panov V.G., Katsnelson B.A. The most important inferences from the Ekaterinburg nanotoxicology team's animal experiments assessing adverse health effects of metallic and metal oxide nanoparticles // *Toxicol. Rep.* 2018. Vol. 5. P. 363–376.

64. Terzano C., Di Stefano F., Conti V., Graziani E., Petroianni A. Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung // *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 2010. Vol. 14, № 10. P. 809–821.
65. Ramírez O., Valdés P., Gouveia M., Valencia E., Gómez H., Téllez M. Hazardous thoracic and ultrafine particles from road dust in a Caribbean industrial city // *Urban Clim.* 2020. Vol. 33.
66. Valdiglesias V., Costa C., Kiliç G., Pasaro E., Laffon B. Effects of iron oxide nanoparticles: cytotoxicity, genotoxicity, developmental toxicity, and neurotoxicity // *Environ. Mol. Mutagen.* 2015. Vol. 56, № 2. P. 125–148.
67. Fang E.F., Scheibye-Knudsen M., Brace L.E., Kassahun H., SenGupta T., Nilsen H., Mitchell J.R., Croteau D.L., Bohr V.A. NAD<sup>+</sup> in aging: molecular mechanisms and translational implications // *Trends Mol. Med.* 2017. Vol. 23, № 10. P. 899–916.
68. Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N. Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM10 fraction of Moscow megacity // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 761.
69. Kasimov N.S., Kosheleva N.S., Popovicheva O.B., Vlasov D.V., Shinkareva G.L., Erina O.N., Chalov S.R., Kovach R.G., Zavgorodnyaya Yu.A., Lychagin M.Yu. Moscow megacity pollution: monitoring of chemical composition of microparticles in the atmosphere–snow road dust soil surface water system // *Russ. Meteorol. Hydrol.* 2023. Vol. 48, № 5. P. 391–401.
70. Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K., Ermolin M.S., Fedotov P.S. Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia // *Chemosphere.* 2023. Vol. 321.
71. Acosta J.A., Faz A., Martínez-Martínez S., Pereira P., Afonso M.D., Fernández J.M. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13, № 11. P. 3087–3096.
72. Alves C., Fonseca J., Carvalho M., Reis C., Dias-Ferreira C., Ferreira J.M.F. Morphological properties, chemical composition, cancer risks and toxicological potential of airborne particles from traffic and urban background sites // *Atmos. Res.* 2021. Vol. 264.
73. Celo V., Yassine M.M., Dabek-Zlotorzynska E. Insights into elemental composition and sources of fine and coarse particulate matter in dense traffic areas in Toronto and Vancouver, Canada // *Toxics.* 2021. Vol. 9, № 10.
74. Krupnova T.G., Rakova V.O., Gavrilkina S.V., Antoshkina E.G., Baranov E.O., Yakimova O.N. Road dust trace elements contamination, sources, dispersed composition, and human health risk in Chelyabinsk, Russia // *Chemosphere.* 2020. Vol. 261.

75. Hanfi M., Ben Barka A., Kara M.H., Bouabdous A., Laminsi S. Potentially harmful elements in urban surface deposited sediment of Ekaterinburg, Russia: occurrence, source appointment and risk assessment // *Chemosphere*. 2022. Vol. 307. P. 135898.
76. Harrison R.M. Airborne particulate matter // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2020. Vol. 378, № 2183.
77. Hochella M.F., Artiola J.F., Kim B., Madden A.S., Murayama M., O'Brien S., Pabalan R.T., Reinsch B.C., Sarin P., Scheckel K.G., Timko S.A. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system // *Science*. 2019. Vol. 363, № 6434.
78. Houghton J. Global warming // *Rep. Prog. Phys.* 2005. Vol. 68, № 6. P. 1343–1403.
79. Cather S.M., Mahood G.A., Johson J.B., Renne P.R. Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse-silicic large igneous province (SLIP) hypothesis // *Geosphere*. 2009. Vol. 5, № 3. P. 315–324.
80. Trovato M.C., De Stefano C., Sorrentino A., Mele G. Nanostructures: Between natural environment and medical practice // *Rev. Environ. Health*. 2018. Vol. 33, № 3. P. 295–307.
81. Ernst W.G. Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns // *J. Asian Earth Sci.* 2012. Vol. 59. P. 108–126.
82. Иванеев А. И. Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли. Дисс. канд. наук. 2020.
83. Horwell C.J., Fenoglio I., Fubini B Baker J., Lesari P. Grain-size analysis of volcanic ash for the rapid assessment of respiratory health hazard // *J. Environ. Monit.* 2007. Vol. 9, № 10. P. 1107–1115.
84. Horwell C.J., Baxter P.J., Donaldson K., Le Blond J.K., Kiff R.J., Lestari P. Physicochemical and toxicological profiling of ash from the 2010 and 2011 eruptions of Eyjafjallajökull and Grímsvötn volcanoes, Iceland using a rapid respiratory hazard assessment protocol // *Environ. Res.* 2013. Vol. 127. P. 63–73.
85. Schiavo B., Groppi A., Miscariello L., Bucculieri R., Cavallari M, D'Amato G. Characterization and polydispersity of volcanic ash nanoparticles in synthetic lung fluid // *Toxics*. 2023. Vol. 11, № 7.
86. Jones T., BéruBé K. The bioreactivity of the sub-10 $\mu$ m component of volcanic ash: Soufrière Hills volcano, Montserrat // *J. Hazard Mater.* 2011. Vol. 194. P. 128–134.
87. Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Шевцов В.В., Гришин А.М. О геохимической роли поступления химических элементов с летучей компонентой активного вулканизма // *Геохимия*. 1979. № 12. С. 1652–1660.
88. Julián Gelman Constantin, Matuschek G., Anklam E., Melamed S., D'Amore D., Rodríguez A., Cortés A., Hering K. Plasma-based technique applied to the determination of 21 elements in ten size fractions of atmospheric aerosols (Part B) // *Microchem. J.* 2021. Vol. 160. P. 160.

89. Stracquadanio M., Dinelli E., Trombini C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury // *J. Environ. Monit.* 2003. Vol. 5, № 6. P. 984–988.
90. Ohki A., Sato T., Nakamura T., Yamasaki S., Ueda K., Yoshida N. Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan // *Toxicol. Environ. Chem.* 2016. Vol. 98, № 7. P. 778–786.
91. Мархинин Е.К. Вулканизм. Москва: Недра, 1985. 98 с.
92. Вольнец О. Н., Мархинин Е.К. Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975–1976 гг. // *Вулканология и сейсмология.* 1978. С. 86–107.
93. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Ленинград: Наука, 1969. 207 с.
94. Гордеев Е.И., Плечова А.А., Пономарева И.И. Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // *Докл. АН СССР.* 2014. Т. 454, № 2. С. 204–206.
95. Меняйлов И. А., Никитина Л. П.. Химия и содержание металлов в магматических газах: случай новых вулканов Толбачика (Камчатка) // *Вестник Вулканологии.* 1980. Т. 43. С. 195–205.
96. Мяндин А.С. Петрохимические особенности вулканитов трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // *Материалы 25-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН.* Сыктывкар, 2016. С. 205–208.
97. Мяндин А.С., Тарасов К.В. Статистическая характеристика пузыристости лав трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // *Вестник института геологии Коми научного центра УрО РАН.* 2017. №. 3. С. 35–38.
98. Колосков А.В., Сорокин В.В., Дмитриев В.И., Гирина О.А., Петров Ю.В. Эволюция состава пород новых Толбачинских вулканов в ходе извержения 2012–2013 гг.: мантийный контроль в формате «онлайн» // *Тихоокеанская геология.* 2015. Т. 34. С. 19–39.
99. Вергасова Л.П., Демьянова Е.И., Филепенко А.С., Черепанов С.И. Об уникальном минералогическом парагенезисе вулканических газов // *Тезисы XXIII ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога.* Петропавловск-Камчатский, 2020. С. 163–166.
100. Zelenski M., Malik N., Taran Y. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2014. Vol. 285. P. 136–149.
101. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. Vol. 28, № 8. P. 1273–1285.
102. Пийп Б.И. Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975–1976 гг. / ред. С. А. Федотов, Е.К. Мархинин. Москва: Наука, 1978. 258 с.

103. Хренов А.П., Ситников А.В., Чечина Л.А., Воронова С.Е. Петрохимические и геохимические особенности базальтов Ключевского вулкана // Вулканология и сейсмология. 1989. № 3. С. 3–15.
104. Малик М.А. Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006-2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Дисс. канд. геол.-минер. наук. Петропавловск-Камчатский, 2019.
105. Global Volcanism Program. Klyuchevskoy (Russia) volcano - Smithsonian / USGS Weekly Volcanic Activity Report for 28 August-3 September 2024 (New Activity / Unrest). Petropavlovsk-Kamchatsky, 2024.
106. Леонова Л. Л. Геохимия базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // Геохимия. 1974. Т. 6. С. 875–884.
107. Лемзиков В. К., Власов Л. М. Оценка затухания энергии сейсмических волн на коротких расстояниях от вулкана Кизимен // Вулканология и сейсмология. 2020. № 14. С. 211–219.
108. Малик Н. А., Островский А. А. Извержение вулкана Кизимен в октябре 2010 г. – марте 2011 г. // Вестник Красноярского научного центра СО РАН. 2011. № 17.
109. Чурикова Т. Г., Горшков А. И., Плечова А. А. Зональность по макро- и микроэлементам в плагиоклазе вулкана Кизимен (Камчатка) применительно к процессам в магматическом очаге // Вулканология и сейсмология. 2013. № 2. С. 27–47.
110. Мелекесцев И. В., Островский В. О., Антипов Е. В. и др. Вулкан Шивелуч // Действующие вулканы. Москва: Наука, 1991. Т. 1. С. 84–103.
111. Двигало В.Н. Рост купола в кратере вулкана Шивелуч в 1980-1981 гг. по фотограмметрическим данным // Вулканология и сейсмология. 1984. № 2. С. 104–109.
112. Жаринов Г. Н., Демянчук Ю. В., Борисов И. А. О продолжении эруптивного цикла вулкана Шивелуч 2001–2021 гг., Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 3–11.
113. Жаринов Н. А., Демянчук Ю. В. Катастрофическо взрывное извержение вулкана Шивелуч 11 апреля 2023 г. // Вулканология и сейсмология 2024. № 18. С. 1-9.
114. Горбач Н. В., Плечова А. А., Пономарева И.И. Эксплозивное извержение вулкана Шивелуч 26 июля 2013 г. // Вестник Красноярского научного центра СО РАН. 2013. № 2. С. 17–19.
115. Горбач Н.В., Портнягин М.В. Геологическое строение и петрология лавового комплекса вулкана Молодой Шивелуч, Камчатка // Петрология. 2011. Т. 19. С. 140–172.
116. Гордеев Е.И., Плечова А.А., Пономарева И.И. Вулкан Корякский: современное состояние и активизация в 2008–2010 гг. // Вестник ДВО РАН. 2011. № 3. С. 25–34.

117. Маренина Т.Ю., Сири́н А.Н., Тимербаева К.М. Корякский вулкан на Камчатке: история исследования // Труды Лаборатории вулканологии. Академия наук СССР. 1962. Т. 22. С. 67–127.
118. Михайлов В. О., Горбач Н. В., Плечова А. А. О связи активизации вулкана Корякский в 2008–2009 гг. с глубинными магматическими процессами // Физика Земли. 2021. № 6. С. 3–9.
119. Гирина О. А., Плечова А. А., Пономарева И. И., Демянчук Ю. В. Эксплозивное извержение вулкана Безымянный 15 марта 2019 г. и его продукты // Вулканология и сейсмология. 2020. № 6. С. 50–66.
120. Малик Н. А. Извержение вулкана Безымянный 24 декабря 2006 г., Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2011. № 4. С. 50–59.
121. Давыдова В. О., Гордеев, Петров Ю. В., Чувашова И. А., Гирина О. А., Пономарева И.И., Жаринов Н.А., Жилина Е.А. Петрологические свидетельства быстрой эволюции магматической системы вулкана Безымянный на Камчатке перед извержением 20 декабря 2017 г. // Вулканология и сейсмология. 2022 Т. 421.
122. Озеров А. Ю., Черников В. В., Черников В. А., Плющ В. В. Извержения вулканов Северной группы Камчатки в начале XXI века // Вулканология и сейсмология. 2020. № 1. С. 3–19.
123. Гирина О. А., Павленко А. А., Савельева И. Ю., Гордеев И. А., Чувашова И. А, Котенко Т.В. Спутниковые и наземные наблюдения взрывных извержений вулкана Жупановский, Камчатка, Россия в 2013 и 2014–2016 гг. // Вулканология и сейсмология. 2018. Т. 12, № 1. С. 1–15.
124. Горбач Н. В., Демянчук Ю. В., Пономарева И. И., Плечова А. А. Состав вулканических пеплов и динамика извержения вулкана Жупановский в 2013–2016 гг. // Вулканология и сейсмология. 2018. № 3. С. 3–20.
125. Плечова А. А., Портнягин М. В., Базанова Л. И. Происхождение и эволюция материнских магм фронтальных вулканов Камчатки: данные о магматических включениях в оливине вулкана Жупановский // Геохимия. 2011. Т. 49, № 8. С. 743–767.
126. Иванов Б.В. Извержение Карымского вулкана в 1962–65 гг. и вулканы Карымской группы. Москва: Наука, 1970. 134 с.
127. Муравьев Я. Д., Сеницына Е. Г., Сафронова Т. В., Оганесян В. С. Вулканическая деятельность в Карымском центре в 1996 г.: вершина извержения Карымского вулкана и фератоматическое извержение в кальдере Академии наук // Вулканология и сейсмология. 1997. Т. 5. С. 38–70.

128. Брайцева О. А., Иванова М. И. В. Вулкан Карымский: история формирования, динамика активности и долгосрочный прогноз // Вулканология и сейсмология. 1989. С. 14–31.
129. Толбенко Д. П., Мазурова В. В., Кузнецова Т. В., Шчипунов С. А. Состав и условия формирования примитивных магм Карамского вулканического центра, Камчатка: данные по включениям и термобарометрия по элементам следа // Петрология. 2019. Т. 27, № 3. С. 258–281.
130. Макарова В. Н., Ярусова С. Б. Оценка уровня токсичности почв в районах антропогенных месторождений минерального сырья с помощью количественных показателей и биотестирования // Russ. J. Gen. Chem. 2019
131. Nazzal Y., Rosen M.A., Al-Rawabdeh A.M. Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada // Environ. Monit. Assess. 2013. Vol. 185, № 2. P. 1847–1858.
132. Liu G., Zhang X., Hu L., Han Y. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption // J. Soils Sediments. 2017. Vol. 17, № 12. P. 2810–2821.
133. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media // Anal. Bioanal. Chem. 2011. Vol. 400, № 6. P. 1787–1804.
134. Daneshvar F., Toth G., Batchelor-McAuley C., Compton R.G. Critical challenges and advances in the carbon nanotube-metal interface for next-generation electronics // Nanoscale Adv. 2021. Vol. 3, № 4. P. 942–962.
135. Lee S.H., Salunke B.K., Kim B.S. Sucrose density gradient centrifugation separation of gold and silver nanoparticles synthesized using Magnolia kobus plant leaf extracts // Biotechnol. Bioprocess Eng. 2014. Vol. 19, № 1. P. 169–174.
136. Holland L., Zhong W. Analytical developments in advancing safety in nanotechnology // Anal. Bioanal. Chem. 2018. Vol. 410, № 24. P. 6037–6039.
137. Zhang H., Liu Y., Liang X., Chen W. The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by wastewater and smelter dust // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 248–249. P. 303–312.
138. Padoan E., Romè C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect // Sci. Total Environ. 2017. Vol. 601–602. P. 89–98.
139. Hofman J., Samson R., Adriansens A., Theunis J., Saenen N.D., Vanpoucke C., Nemery B. Influence of tree crown characteristics on the local PM10 distribution inside an urban street canyon

- in Antwerp (Belgium): a model and experimental approach // *Urban For. Urban Green.* 2016. Vol. 20. P. 265–276.
140. Nowack B., Bucheli T.D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment // *Environ. Pollut.* 2007. Vol. 150, № 1. P. 5–22.
141. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Dzhenloda R. Kh., Ivaneev A.I., Bukrat T.V., Bukrat V.S. I. Fractionation, characterization, and analysis of nano- and microparticles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75, № 9. P. 1227–1235.
142. Ito H., Masuda H., Oshima A. Leaching characteristics of naturally derived toxic elements in the alluvial marine clay layer beneath Osaka Plain, Japan: implications for the reuse of excavated soils // *Environ. Earth Sci.* 2019. Vol. 78, № 20.
143. Janca J., Deyl Z. Separation methods: field-flow fractionation. 2002. 280 p.
144. Santoro A., Lanciotti E., Milandri A., De Cesare F., Mantovani A., Cremisini C., Sprovieri M. Colloidal mercury (Hg) distribution in soil samples by sedimentation field-flow fractionation coupled to mercury cold vapour generation atomic absorption spectroscopy // *J. Environ. Monit.* 2012. Vol. 14, № 1. P. 138–145.
145. Kang D.Y., Eum C.H., Lee S. Characterization of fly ash by field-flow fractionation combined with SPLITT fractionation and compositional analysis by ICP-OES // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. Vol. 35, № 1. P. 69–75.
146. Serrano S., Ayora C., Macias F., Carrera J., Gazquez F., Flores J.A. Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 286. P. 30–40.
147. Cuss C.W., Larssen T., Lydersen E., Kristensen E., Holmqvist A., Andersson P.S. Vath A., Fjeld E., Scheurer M. Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 642. P. 1242–1251.
148. Giddings J.S. A New Separation Concept Based on Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities. // *Sep. Sci.* 1966. Vol. 1. № 1. P. 123–125.
149. Ivaneev A.I., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Faucher S., Lespes G. Sedimentation field-flow fractionation in thin channels and rotating coiled columns: from analytical to preparative scale separations // *Sep. Purif. Rev.* 2020. P. 1–17.
150. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Shkinev V.M. Methodology for separation and elemental analysis of volcanic ash nanoparticles // *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72, № 5. P. 533–541.

151. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Katasonova V.K., Shkinev V.M. Nanospeciation of metals and metalloids in volcanic ash using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chemosphere*. 2021. Vol. 281. P. 130829.
152. Katasonova O.N., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Spivakov B. Ya. Application of rotating coiled columns to the fractionation of soil particles and to the sequential extraction of heavy-metal species from silty, dusty, and sandy fractions // *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. P. 684–690.
153. Nguyen T., Liu J., Hackley V.A. Fractionation and characterization of high aspect ratio gold nanorods using asymmetric-flow field flow fractionation and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chromatography*. 2015. Vol. 2, № 3. P. 422–435.
154. Dou T., Yin H., Chen X., Zhou M., Liu Y., Guo J., Li Z. Host-induced gene silencing of Foc TR4 ERG6/11 genes exhibits superior resistance to Fusarium wilt of banana // *Plant Biotechnol. J.* 2020. Vol. 18, № 1. P. 11–13.
155. Kato H., Matsuda K., Matsui T., Okamoto Matsui T. Yasui H. Accurate size and size-distribution determination of polystyrene latex nanoparticles in aqueous medium using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation with multi-angle light scattering // *Nanomaterials*. 2012. Vol. 2, № 1. P. 15–30.
156. Su Y., Deng H., Wang J., Fang Y., Yu.Y., Huang Q., Wang J. Alteration of intracellular protein expressions as a key mechanism of the deterioration of bacterial denitrification caused by copper oxide nanoparticles // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5.
157. Claveranne-Lamolère C., Cuypers C., Billon G., Elbaz-Poulichet F., Houngnandan P., Maison A., Grini G., Martin F., Auffan M., Chaurand P., Bottero J.Y. Colloidal transport of uranium in soil: size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection // *J. Chromatogr. A*. 2009. Vol. 1216, № 52. P. 9113–9119.
158. Xu R. Particle characterization: light scattering methods. New York: Kluwer, 2003.
159. Kadar E., Bondy S., Haskard K., Monnani Y., Prather K.A., Grassian V.H., Zelenyuk A., Wexler A.S., Posfai M., O'Dowd C.D. Colloidal stability of nanoparticles derived from simulated cloud-processed mineral dusts // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 466–467. P. 864–870.
160. Assemi S., Morin S., Bélanger S., Laroche G., hen C., Bouchard J., Bousquet C., Berube C., Guenette S., Claverie J., Denis F., Fievet P. Effect of surface charge and elemental composition on the swelling and delamination of montmorillonite nanoclays using sedimentation field-flow fractionation and mass spectroscopy // *Clays Clay Miner.* 2015. Vol. 63, № 6. P. 457–468.

161. Dzherayan T.G., Ermolin M.S., Vanifatova N.G. Effectiveness of the simultaneous application of capillary zone electrophoresis and static light scattering in the study of volcanic ash nano- and submicroparticles // *Ж. аналит. хим.* 2020. Т. 75, № 1. С. 67–72.
162. Geng H., Lee P., Choi M., Park S., Lee S., Kim J., Kim Y., Yoon J. Investigation of aged aerosols in size-resolved Asian dust storm particles transported from Beijing, China, to Incheon, Korea, using low-Z particle EPMA // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. Vol. 14, № 7. P. 3307–3323.
163. Dalmora A.C., Silva R.P., Figueiredo S.S., Fonseca T.L., Pinherio G.S., Nunes L.A.O.C., Pinto P.M. Longo E., Travares C.R.G., Souza S.L., Santana J.C.S., Bittencourt C. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 539. P. 560–565.
164. Tsao T., Tang Z., Yu H., Shen C., Yu G., Chen J. Separation and identification of soil nanoparticles by conventional and synchrotron X-ray diffraction // *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 85, № 1. P. 1–7.
165. Loosli F., Piccapietra F., Brunner S., Partikel S., Hoshino Y., Pratsinis S.E., Nowack B. Analysis of engineered nanomaterials (Ag, CeO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in spiked surface waters at environmentally relevant particle concentrations // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 715.
166. Laborda F., Bolea E., Jiménez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2016. Vol. 9. P. 15–23.
167. Ermolin M.S., Fedotov P.S. Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Byrmistrov A.A. A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals // *Chemosphere.* 2018. Vol. 210. P. 65–75.
168. Vlasov D., Ramírez O., Luhar A. Road dust in urban and industrial environments: sources, pollutants, impacts, and management // *Atmosphere.* 2022. Vol. 13, № 4.
169. Acosta J.A., Moreno N., Real A.I., Garcia A., Murciego A., Fernandez M., Boluda R. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // *Chemosphere.* 2015. Vol. 134. P. 328–337.
170. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. Field-flow fractionation of nano- and microparticles in rotating coiled columns // *J. Chromatogr. A.* 2015. Vol. 1381. P. 202–209.
171. Kinoshita T. The method to determine the optimum refractive index parameter in laser diffraction and scattering method // *Adv. Powder Technol.* 2001. Vol. 12. P. 589–602.

172. Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Zh.P. Stable highly enriched isotopes in routine analysis of rocks, soils, grounds, and sediments by ICP-MS // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53, № 14. P. 1432–1441.
173. Karandashev V.K., Turanov A.N Orlova T.A., Lezhnev A.E., Nosenko S.V., Zolotareva N.I., Moskvitina I.R. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects // *Inorg. Mater.* 2008. Vol. 44, № 14. P. 1491–1500.
174. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. In: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 3. Elsevier, 2003. P. 1–64.
175. Wang H.Z., Gao Y., Yang Z.Z., Xu J., Liu L., Zeng G.M. A comprehensive exploration of risk assessment and source quantification of potentially toxic elements in road dust: a case study from a large Cu smelter in central China // *Catena*. 2021. Vol. 196.
176. Thurston G.D., Spengler J.D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston // *Atmos. Environ.* 1985. Vol. 19. P. 9–15.
177. Hopke P.K. Review of receptor modeling methods for source apportionment // *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2016. Vol. 66, № 3. P. 237–259.
178. Hopke P.K. Recent developments in receptor modeling // *J. Chemometrics*. 2003. Vol. 17, № 5. P. 255–265.
179. Liang S.Y., Qin Y., Wu J., Liu X., Li F., Zhuang G. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China // *Sci. Total Environ.* 2019
180. Skorbiłowicz M., Skorbiłowicz E., Łapiński W. Assessment of metallic content, pollution, and sources of road dust in the city of Białystok (Poland) // *Aerosol Air Qual. Res.* 2020. Vol. 20, № 11. P. 2507–2518.
181. Varol M., Şen B., Onay T.T., Doğan N., Pehlivan E., Külcü R. Environmental, ecological and health risks of trace elements, and their sources in soils of Harran Plain, Turkey // *Chemosphere*. 2020. Vol. 245.
182. Rajaram B.S., Jayarama Reddy M.C., Jayaraj R., Sarkar S.K. Heavy metals contamination in road dust in Delhi city, India // *Environ. Earth Sci.* 2014. Vol. 72, № 10. P. 3929–3938.
183. Alekseenko V., Alekseenko A. The abundances of chemical elements in urban soils // *J. Geochem. Explor.* 2014. Vol. 147, PB. P. 245–249.
184. Worrador Phairuang M.I.M.H.M.F., Sukkasem C., Nampan T., Suriyamongkol P., Niesner C., Seechamnaturakit V. Characteristics of trace elements bound to ambient nanoparticles (PM0.1) and a health risk assessment in southern Thailand // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 425. P. 425.

185. Gwangju U., Kim J., Lee H., Kim S. Ultrafine metal concentration in atmospheric aerosols in urban Gwangju, Korea // *Aerosol Air Qual. Res.* 2008. Vol. 8, № 4. P. 411–422.
186. Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Czechowski P.O. The size distribution and origin of elements bound to ambient particles: a case study of a Polish urban area // *Environ. Monit. Assess.* 2015. Vol. 187, № 5.
187. Liang S.Y., Qin Y., Wu J., Liu X., Li F., Zhuang G. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 695.
188. Rajaram B.S., Jayarama Reddy M.C., Jayaraj R., Sarkar S.K. Heavy metals contamination in road dust in Delhi city, India // *Environ. Earth Sci.* 2014. Vol. 72, № 10. P. 3929–3938.
189. Adachi K., Tainosho Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30, № 8. P. 1009–1017.
190. Okuda T., Yoshida M., Ogawa S., Nishikawa M. Source identification of nickel in TSP and PM<sub>2.5</sub> in Tokyo, Japan // *Atmos. Environ.* 2007. Vol. 41, № 35. P. 7642–7648.
191. Thorpe A., Harrison R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review // *Sci. Total Environ.* 2008. Vol. 400, № 1–3. P. 270–282.
192. Krachler M., Burow M., Emons H. Biomonitoring of antimony in environmental matrices from terrestrial and limnic ecosystems // *Chemosphere.* 2008. Vol. 72, № 2. P. 234–242.
193. Wu F., Yang S., Tao S., Liu W. Molecular size distribution characteristics of the metal-DOM complexes in stream waters by high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19, № 8. P. 979–983.
194. Sternbeck J., Sjödin A., André K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies // *Atmos. Environ.* 2002. Vol. 36. P. 4735–4744.
195. Wichmann H., Keil U., Peters A., Heinrich J., Wölke G., Hölscher B., Cyrus J., Ziesenis A., Karg E., Bruske I., Tuch T., Heyder J., Heinrich U. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 388, № 1–3. P. 121–127. 201–240:
196. Hao Y., Yang X., Zhang M., Wang Q., Chen Y., Tian X. Characteristics of trace elements in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of Chifeng, northeast China: insights into spatiotemporal variations and sources // *Atmos. Res.* 2018. Vol. 213. P. 550–561.
197. Moskovchenko D., Pozhitkov R., Soromotin A., Tyurin V. The content and sources of potentially toxic elements in the road dust of Surgut (Russia) // *Atmosphere (Basel).* 2022. Vol. 13, № 1.

198. Ali M.U., Kim K.H., Ghouri F., Il Choi S., Yoon H.O., Kwon E.E. Compositional characteristics of black-carbon and nanoparticles in air-conditioner dust from an inhabitable industrial metropolis // *J. Clean Prod.* 2018. Vol. 180. P. 34–42.
199. Silva L.F.O., Da Boit K.M. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects // *Environ. Monit. Assess.* 2011. Vol. 174, № 1–4. P. 187–197.
200. Davis A.P., Shokouhian M., Ni S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, № 8. P. 1603–1610.
201. Fussell J.C., Kelly F.J., Watts M., Mudway I.S. A review of road traffic-derived non-exhaust particles: emissions, physicochemical characteristics, health risks, and mitigation measures // *Environ. Sci. Technol.* 2022. Vol. 56, № 11. P. 6813–6835.
202. Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management // *Waste Manag.* 2009. Vol. 29, № 9. P. 2587–2595.
203. Gomez B., Gonzalez A., Jimenez J., Fernandez M.C., Jones K.C., Hardman M., Charnock J.M., Watt J., Kinnersley R.P., Pichler T., McLaren R., Ordonez A. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities // *Sci. Total Environ.* 2002. Vol. 299. P. 1–19.
204. Qi L., Shi H., Wang Q., Xu X., Dong S. The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: a case study in the Pearl River Delta region, South China // *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 64, № 6. P. 1683–1692.
205. Gao B., Li X., Duan L., Liang L., Liu Y. Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China // *Environ. Toxicol. Chem.* 2012. Vol. 31, № 6. P. 1231–1238.
206. Wiseman C.L.S., Zereini F., Hoffmann M., Rinklebe J., Wang X. An assessment of the inhalation bioaccessibility of platinum group elements in road dust using a simulated lung fluid // *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 241. P. 1009–1017.
207. van der Horst C., Gijs K., Beckers P., Seuntjens P. Spectroscopic and voltammetric analysis of platinum group metals in road dust and roadside soil // *Environments.* 2018. Vol. 5, № 11. P. 1–16.
208. Gomez B., Jimenez J., Fernandez M.C., Gonzalez A., Jones K.C., Hardman Charnock J.M., Watt J., Kinnersley R.P., Pichler T., McLaren R., Ordonez A. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust // *Sci. Total Environ.* 2001. Vol. 269. P. 131–144.
209. Folens K., Bossuyt F., Van Der Voort P., Tack F.M.G. Identification of platinum nanoparticles in road dust leachate by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 615. P. 849–856.

210. Ladonin D.V. Platinum-group elements in soils and street dust of the Southeastern Administrative District of Moscow // *Eurasian Soil Sci.* 2018. Vol. 51, № 3. P. 268–276.
211. Lee H.Y., Lee S.Y., Lee S.B., Jang S.Y., Kim J.H., Yang J.S. Platinum pollution in road dusts, roadside soils, and tree barks in Seoul, Korea // *Environ. Geochem. Health.* 2012. Vol. 34, Suppl. 1. P. 5–12.
212. Leśniewska B.A., Markuszewski M.J., Tobiszewski M., Namieśnik J. Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study // *Sci. Total Environ.* 2004. Vol. 321, № 1–3. P. 93–104.
213. Mathur R., Arya R., Jaffery G., Siddiqui A., Khanduri S. Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India // *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 62, № 5. P. 1085–1098.
214. Spada N., Bozlaker A., Chellam S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 735. P. 1–8.
215. Wang J., Zhu R.-H., Shi Y.-Z. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China // *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19. P. 29–34.
216. Ward N.I., Dudding L.M. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics // *Sci. Total Environ.* 2004. Vol. 334–335. P. 457–463.
217. Whiteley J.D., Murray F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia // *Sci. Total Environ.* 2003. Vol. 317, № 1–3. P. 121–135.
218. Nachtigali D., Kock H., Artelt S., Levsen K., Wunsch G., Ruhle T., Schlogl R. Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. Vol. 354, № 6. P. 742–746.
219. Vert M., Doi Y., Hellwich K.-H., Hess M., Hodge P., Kubisa P., Rinaudo M., Schué F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012) // *Pure Appl. Chem.* 2012. Vol. 84, № 2. P. 377–410.
220. Kubrakova I.V., Tatarinova L.V., Trofimov B.A., Reshetnikov S.G., Sukhorukov V.L., Komova O.V., Belyaeva S.V. Migration behavior of platinum group elements in natural and technogeneous systems // *Geochem. Int.* 2017. Vol. 55, № 1. P. 108–124.

221. Yi Z., Zhang H., Zhou J., Zhang Z., Duan X. How to distinguish natural versus engineered nanomaterials: insights from the analysis of TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> in soils // *Environ. Chem. Lett.* 2020. Vol. 18, № 1. P. 215–227.
222. Loosli F., Gallet S., Brunner S., Karamfilov V., Bonet G., Nowack B., Piccapietra F. Improved extraction efficiency of natural nanomaterials in soils to facilitate their characterization using a multimethod approach // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 677. P. 34–41.
223. Schwertfeger D.M., Bragato C., Hann S., Sigg L., Behra R., Scheringer M., Nowack B. Extracting metallic nanoparticles from soils for quantitative analysis: method development using engineered silver nanoparticles and SP-ICP-MS // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, № 4. P. 2505–2513.
224. Regelink I.C., Koelmans A.A., van den Berg C.M.G., Roex E.W.M., Hendriks A.J. Asymmetric flow field-flow fractionation as a new approach to analyse iron-(hydr)oxide nanoparticles in soil extracts // *Geoderma.* 2013. Vol. 202–203. P. 134–141.
225. Сафронова Т.В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // *Неорг. материалы.* 2021. Т. 57, № 5. С. 467–499.
226. ISO/TS 80004-2: Nanotechnologies, Vocabulary, Part 2: Nano-objects. International Organization for Standardization. 2015. 10 p.
227. Faucher S., Brun E., Auffan M., Proux O., Elbaz-Poulichet F., Bottero J.Y., Lespes G.. Characterization of volcanic ash nanoparticles and study of their fate in aqueous medium by asymmetric flow field-flow fractionation-multi-detection // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Vol. 26, № 6. P. 5267–5281.
228. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. In: Holland H.D., Turekian K.K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3. Elsevier, 2003. P. 1–64.
229. Чурикова Т.Г., Горшков А.И., Плечова А.А. Зональность по макро- и микроэлементам в плагиоклазе вулкана Кизимен (Камчатка) применительно к процессам в магматическом очаге // *Вулканонология и сейсмология.* 2013. Т. 2013, № 2. С. 27–47.
230. Humphreys M.C.S., Blundy J.D., Sparks R.S.J. Shallow-level decompression crystallisation and deep magma supply at Shiveluch Volcano // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. Vol. 155, № 1. P. 45–61.
231. Хренов А.П., Ситников А.В., Чечина Л.А., Воронова С.Е. Петрохимические и геохимические особенности базальтов Ключевского вулкана // *Вулканонология и сейсмология.* 1989. № 3. С. 3–15.
232. Горбач Н.В., Плечова А.А., Пономарева И.И., Демянчук Ю.В. Состав вулканического пепла и динамика извержения вулкана Жупановский в 2013–2016 гг. // *Ж. вулканологии и сейсмологии.* 2018. Т. 12, № 3. С. 155–171.

233. Плечова А.А., Портнягин М.В., Базанова Л.И. Происхождение и эволюция материнских магм фронтальных вулканов Камчатки: данные о магматических включениях в оливине вулкана Жупановский // Геохимия. 2011. Т. 49, № 8. С. 743–767.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

1. Федотов П.С. Постановка задачи исследования, обсуждение полученных результатов, редактирование статей.
2. Шиловреева С.Н. Постановка задачи исследования, обсуждение полученных результатов, редактирование статей.
3. Ермолин М.С. Помощь в отборе образцов, помощь в планировании и проведении экспериментов по фракционированию образцов вулканических пеплов и городской пыли, обсуждение полученных результатов, редактирование статей.
4. Иванеев А.И. Помощь в отборе образцов, в планировании и проведении экспериментов по фракционированию образцов вулканических пеплов и городской пыли, статистическая обработка, обсуждение результатов и редактирование статей.
5. Карандашев В.К. Разложение и анализ исходных образцов вулканических пеплов и городской пыли и выделенных из них фракций частиц.
6. Федюнина Н.Н. Анализ фракций элементов, выделенных из московской городской пыли методом МС-ИСП-ЕЧ. Обсуждение результатов
7. Карпов Г.А. Предоставление образцов пеплов вулканов Камчатки.
8. Малик Н.А. Предоставление образцов пеплов вулканов Камчатки.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Паспорт стандартного образца габбро

### эссекситовое (ГСО 521-84П)

Стандартный образец состава эссекситового габбро

#### СГД-1А (ГСО 521-84П)

- Описание:** эссекситовое габбро отобрано из Далбыркейского массива, расположенного в пределах Урулюнгуйско-Уровской вулканической зоны Акатуевского магматического комплекса в Восточном Забайкалье. Это крупнозернистая порода габбровой структуры, частично измененная вторичными процессами.
- Аттестованное значение и погрешность аттестации:** (аттестованное значение приводится на материал, высушенный при 105°C)

Элементы	Массовая доля компонентов, %		Элементы	Массовая доля компонентов, %	
	Аттестованное значение	Абсолютная погрешность аттестации при P=0.95		Аттестованное значение	Абсолютная погрешность аттестации при P=0.95
SiO <sub>2</sub>	46.4	0.1	S	0.014	0.006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.88	0.07	Sc	0.0027	0.0003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	11.66	0.24	Sn	0.00037	0.00006
FeO	6.86	0.06	Sr	0.23	0.02
MgO	7.0	0.1	Ta	0.00011	0.00004
CaO	10.97	0.08	Th	0.0009	0.0001
Na <sub>2</sub> O	2.82	0.04	U	0.00020	0.00005
K <sub>2</sub> O	2.96	0.05	W	0.00010	0.00001
TiO <sub>2</sub>	1.71	0.04	V	0.024	0.002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.01	0.03	Zn	0.012	0.001
MnO	0.17	0.01	Zr	0.024	0.002
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.83	0.11	S(TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.047	0.004
Ag	0.000010	0.000005	La	0.008	0.002
As	0.00018	0.00002	Ce	0.015	0.001
B	0.0016	0.0002	Pr	0.0015	0.0005
Ba	0.13	0.01	Nd	0.007	0.001
Be	0.00020	0.00004	Sm	0.0017	0.0001
Скарб	0.035	0.003	Eu	0.0005	0.0001
Co	0.0040	0.0005	Yb	0.00029	0.00005
Cr	0.0055	0.0004	Y	0.0030	0.0004
Cs	0.00038	0.00004	Gd	0.0010	0.0003

Cu	0.0068	0.0007	Tb	0.00014	0.00002
F	0.12	0.01	Dy	0.0006	0.0001
Ga	0.0019	0.0002	Ho	0.00012	0.00003
Ge	0.00015	0.00002	Er	0.00032	0.00007
Li	0.0014	0.0003	Tm	0.00005	0.00002
Mo	0.00015	0.00005	С общ	0.06	0.01
Nb	0.0008	0.0001	Au	(0.0000002)	-
Ni	0.0050	0.0005	Cl	(0.022)	-
Pb	0.0017	0.0002	Sb	(0.00015)	-
Rb	0.0073	0.0004	Lu	(0.00003)	-

### 3. Минеральный состав, объемные, %.

Плагиоклаз	35-45
Оливин	3-8
Нефелин	4-7
Рурные минералы	2-4
Моноклинный пироксен	15-28
Калиевый полевой шпат	4-15
Биотит	2-10
Апатит	1-3
Вторичные и акцессорные минералы	3-8

### 4. Гранулометрический состав:

Крупность фракции, мкм	Выход фракции (массовая доля, %)
-80+63	1.1
-63+50	5.0
-50+40	7.5
-40	86.4

### 5. Представительные навески:

Образец удовлетворяет условию однородности при использовании для анализа следующих представительных навесок при измерении концентраций:

As, Ge, Hf, Mo, S, Sb, Th, W, Zr, U	2.0 г
Для всех других аттестованных компонентов	0.05г

### 6. Дата выпуска: 1984

**ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Паспорт стандартного образца андезит AGV-2****PRELIMINARY**

United States Geological Survey  
Reference Material Information Sheet  
AGV-2 (Guano Valley Andesite)

**Introduction**

Rock used in the preparation of AGV-2 was collected from the eastern side of Guano Valley in Lake County, Oregon. This is the same location used to provide material for AGV-1. Information on the mineralogy and classification of AGV-2 is unavailable, but it is assumed to be very similar to AGV-1 (Flanagan, 1967).

The USGS has not published a metrologically traceable characterization of the elemental content of this material. The values presented in Table 1 and Table 2 are from a published study that summarizes multi-laboratory analyses of mass fraction values for elements in the material. It is recommended that the user of this material consult the references provided to determine the estimated value(s) that are the best fit for their purpose.

**Expiry**

The material is considered geochemically stable with proper storage.

**Contact**

Geochemical Reference Materials  
Geology, Geophysics, and Geochemistry Science Center United States Geological Survey  
Denver, Colorado USA [g3grm@usgs.gov](mailto:g3grm@usgs.gov)

Table 1  
Estimates of major oxide concentrations in  
AGV-2 from published literature

Oxide	Mass Fraction (g/100 g)	Uncertainty (g/100 g)	n <sup>1</sup>	Notes
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.03	0.12	3	2,4
CaO	5.15	0.10	5	2,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	6.78	0.17	4	2,4,5
K <sub>2</sub> O	2.898	0.033	5	2,4
MgO	1.80	0.15	3	2,4
MnO	0.1004	0.0026	11	2,4
Na <sub>2</sub> O	4.204	0.080	6	2,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.483	0.043	6	2,4
SiO <sub>2</sub>	59.14	0.58	5	2,4
TiO <sub>2</sub>	1.051	0.023	13	2,4

Table 2  
Estimates of trace element concentrations in AGV-  
2 from published literature

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Uncertainty (mg/kg)	n <sup>1</sup>	Notes
Ba	1,134	8	43	3,4
Be	2.209	0.066	18	3,4,6
Bi	0.0520	0.0079	9	3,4,6
Cd	0.184	0.069	11	3,4,6
Ce	69.43	0.57	47	3,4
Co	15.46	0.50	36	3,4
Cr	16.22	0.72	34	3,4
Cs	1.173	0.018	36	3,4
Cu	51.51	0.65	33	3,4
Dy	3.549	0.031	47	3,4
Er	1.825	0.013	47	3,4
Eu	1.553	0.015	47	3,4
Ga	20.42	0.17	36	3,4
Gd	4.678	0.064	47	3,4
Hf	5.137	0.057	45	3,4
Ho	0.6818	0.0081	45	3,4
La	38.21	0.38	48	3,4
Li	10.80	0.21	22	3,4,6
Lu	0.2507	0.0033	49	3,4
Mo	2.00	0.11	13	3,4,6
Nb	14.12	0.22	42	3,4
Nd	30.49	0.47	7	3,4,7
Ni	18.87	0.41	36	3,4,6
Pb	13.14	0.15	42	3,4
Pr	8.165	0.084	47	3,4
Rb	67.79	0.66	43	3,4
Sb	0.458	0.061	14	3,4,6
Sc	13.11	0.31	39	3,4
Sm	5.509	0.078	6	3,4,7
Sn	1.83	0.25	18	3,4,6
Sr	659.5	5.7	44	3,4
Ta	0.865	0.019	43	3,4
Tb	0.6510	0.0073	45	3,4
Th	6.174	0.063	47	3,4
Tl	0.275	0.010	17	3,4,6
Tm	0.2623	0.0035	39	3,4
U	1.885	0.015	46	3,4
V	118.5	1.2	35	3,4,6
W	0.553	0.094	10	3,4,6
Y	19.14	0.84	45	3,4
Yb	1.653	0.013	47	3,4
Zn	86.7	1.2	34	3,4
Zr	232.0	2.3	43	3,4

## Notes for Table 1 and Table 2

The number of decimal places in mass fraction and uncertainty values are as given in the citation.

- (1) n is the number of laboratory mean estimates that were used to calculate the overall mean and uncertainty of the estimate reported in the cited publication. See the cited publication for details.
- (2) Estimate from Table 3 of Jochum et al., 2016.
- (3) Estimate from Table 4 of Jochum et al., 2016.
- (4) Uncertainty is expressed as 95% confidence level.
- (5) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T is total iron expressed as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- (6) As reported by Jochum et al. (2016), measurements were all made by a single technique (inductively coupled plasma-mass spectrometry).

As reported by Jochum et al. (2016), measurements were made by isotope dilution-mass spectrometry.

## References

*References provided in addition to those cited may also be of interest to users of this reference material.*

Flanagan, F.J., 1967, U.S. Geological Survey silicate rock standards: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 31, no. 3, p. 289-308. [Also available at [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90043-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90043-9).]

Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards: *Geostandards Newsletter*, v. 18, p. 1-158. [Also available at <https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.1998.53202081.x-i1>.]

Jochum, K.P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S.A., Haug, G.H., Meinrat, A.O., and Enzweiler, J., 2016, Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 40, p. 333-350. [Also available at <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>.]

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Паспорт стандартного образца гранодиорит GSP-2

### U.S. Geological Survey Certificate of Analysis Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2

Material used in the preparation of GSP-2 was collected by the U.S. Geological Survey, from the Silver Plume Quarry, which is located approximately 800 meters west of Silver Plume, Colorado. This is same location used to provide material for GSP-1. GSP-2 is a medium grained hypidiomorphic-granular rock consisting essentially of quartz, plagioclase, microcline, biotite, and muscovite. Details of the collection, preparation, and testing are available (Wilson, S.A., 1998).

Element concentrations were determined in a round robin study involving 20 international laboratories. Recommended values are listed when analytical results provided by three independent laboratories using a minimum of three independent analytical procedures are in statistical agreement. Information values with standard deviations are listed when at least four independent laboratories using two independent analytical procedures have provided information. Information values without standard deviations represent information from a single laboratory or analytical procedure.

#### Recommended Values

##### Oxides:

Oxide	Wt% $\pm$
SiO <sub>2</sub>	66.6 $\pm$ 0.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9 $\pm$ 0.2
CaO	2.10 $\pm$ 0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (total)	4.90 $\pm$ 0.16
K <sub>2</sub> O	5.38 $\pm$ 0.14
Na <sub>2</sub> O	2.78 $\pm$ 0.09
MgO	0.96 $\pm$ 0.03
TiO <sub>2</sub>	0.66 $\pm$ 0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29 $\pm$ 0.02

##### Elements ( $\mu\text{g/g}$ ):

Element	$\mu\text{g/g} \pm$	Element	$\mu\text{g/g} \pm$
Ba	1340 $\pm$ 44	Ce	410 $\pm$ 30
Co	7.3 $\pm$ 0.8	Cr	20 $\pm$ 6
Cu	43 $\pm$ 4	Eu	2.3 $\pm$ 0.1
Ga	22 $\pm$ 2	La	180 $\pm$ 12
Mn	320 $\pm$ 20	Nb	27 $\pm$ 2
Nd	200 $\pm$ 12	Ni	17 $\pm$ 2
Pb	42 $\pm$ 3	Rb	245 $\pm$ 7
Sc	6.3 $\pm$ 0.7	Sm	27 $\pm$ 1
Sr	240 $\pm$ 10	Th	105 $\pm$ 8
U	2.40 $\pm$ 0.19	V	52 $\pm$ 4
Y	28 $\pm$ 2	Yb	1.6 $\pm$ 0.2
Zn	120 $\pm$ 10	Zr	550 $\pm$ 30

##### Information Values:

Element	$\mu\text{g/g} \pm$
Be	$1.5 \pm 0.2$
Cs	$1.2 \pm 0.1$
Dy	6.1
Er	2.2
F	3000
Gd	$12 \pm 2$
Hf	$14 \pm 1$
Ho	$1.0 \pm 0.1$
Li	$36 \pm 1$
Lu	$0.23 \pm 0.03$
Mo	$2.1 \pm 0.6$
Pr	$51 \pm 5$
Ti	1.1
Tm	$0.29 \pm 0.02$

### Glossary

$\pm$	One Standard deviation
Wt, %	Weight percent of element/oxide as received
$\mu\text{g/g}$	Micrograms of element per gram of sample as received

### Reference

Wilson, S.A., 1998, Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume Colorado, U.S.G.S. Open File Report (in progress)

U.S. Geological Survey

Denver, Co

January 2006

Dr. Stephen Wilson

CICT Team

Reference Materials Task

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Классификация индексов геоаккумуляции и коэффициентов концентрирования

### Классификация индексов геоаккумуляции ( $I_{geo}$ )

$I_{geo}$	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

Классификация проведена в соответствии с работами [70, 179, 250]

### Классификация коэффициентов концентрирования (КК) $do$

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

Классификация проведена в соответствии с работами [70, 179, 250]