

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бржезинского Антона Станиславовича

«Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, 1.4.2 – Аналитическая химия в диссертационном совете 24.1.195.02 федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН).

На рассмотрение представлена диссертация, включающая в себя введение, четыре главы, заключительные выводы, список сокращений и список литературы (233 источника), а также приложение. Весь материал изложен на 162 страницах, включающих 22 рисунка, 3 формулы, 21 таблицу.

Общая характеристика работы

Диссертация А. С. Бржезинского посвящена исследованию наночастиц (НЧ) в природных и техногенных системах — городской пыли и вулканическом пепле. Работа отличается актуальностью и междисциплинарным характером, объединяя подходы аналитической химии и геохимии.

Наночастицы, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам — малым размерам, высокой удельной поверхности и реакционной способности, — играют важную роль в процессах миграции и перераспределения химических элементов в окружающей среде.

Наночастицы попадают в окружающую среду как в результате природных процессов (вулканическая активность, эрозия, пожары), так и вследствие антропогенной деятельности (транспорт, промышленность, строительство). В городских условиях они входят в состав пыли, обогащённой потенциально токсичными элементами (ПТЭ) — As, Cd, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn, Sb, Bi и др. Содержание этих элементов во фракциях НЧ может в десятки и сотни раз превышать их концентрации в более крупных частицах, что придаёт исследованию несомненную экологическую значимость.

Применение современных аналитических и статистических методов, включая метод главных компонент (МГК) и корреляционный анализ, позволило автору получить более

детальное представление об источниках поступления элементов и закономерностях их распределения во фракциях НЧ.

Вторым направлением исследования стало изучение НЧ вулканического пепла, представляющего исключительно природную систему. Несмотря на значительное количество работ, посвящённых микрочастицам пепла, НЧ вулканического происхождения изучены недостаточно. Между тем именно НЧ обладают особыми свойствами — высокой сорбционной активностью, изменённой морфологией и обогащением по ряду элементов (Ni, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi), что делает их потенциально опасными и одновременно информативными геохимическими индикаторами.

Для решения поставленных задач автор применил метод фракционирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК), адаптировав его для выделения фракций НЧ в сложных природных образцах. Полученные результаты имеют значение для дальнейшего совершенствования методологии анализа НЧ и корректной интерпретации геохимических данных.

Таким образом, развитие методологии изучения состава, свойств и процессов образования НЧ городской пыли и вулканического пепла является актуальной междисциплинарной задачей.

Структура и содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований; научная новизна; практическая ценность работы; основные положения, выносимые на защиту; достоверность и личный вклад автора. Во введении также приводится апробация работы, приводятся численные показатели публикаций с указанием структуры и объёма диссертации.

Первая глава является обзорной, в ней рассмотрены современные подходы к исследованию НЧ окружающей среды, происхождение НЧ, их свойства и влияние на городские экосистемы. Описаны основные природные и антропогенные источники НЧ. Отдельное внимание уделено городской пыли как объекту, содержащему НЧ различного происхождения. Рассмотрена вулканическая активность как один из ключевых природных источников НЧ. Описаны действующие вулканы Камчатки и приведены их классификация по химическому составу лавы, типам извержений, а также охарактеризован элементный состав газов и пеплов. Рассмотрены методы выделения, фракционирования и изучения НЧ. Описаны седиментация, центрифугирование, мембранная фильтрация, а также проточное фракционирование в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК), приведены сравнительные характеристики методов, их ограничения и перспективы использования. Описаны методы исследования морфологии и гранулометрического состава

наночастиц, а также аналитические методы исследования элементного состава. Отмечена необходимость применения комплекса взаимодополняющих методов фракционирования, изучения гранулометрического состава и элементного анализа при исследовании НЧ окружающей среды. Обоснована целесообразность применения ВСК в комплексном подходе к изучению НЧ окружающей среды, входящих в состав сложных полидисперсных образцов, таких как пыль и пепел.

Во второй 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. Методика проведения элементного анализа исходных образцов и выделенных фракций НЧ городской пыли Москвы и пеплов вулканов Камчатки. Для оценки экологических рисков с НЧ городской пыли представлен расчёт индекса геоаккумуляции.

В третьей 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).

В четвертой главе на примере пепла вулкана Карымский была проведена оценка эффективности шести различных способов пробоподготовки и двух элюентов – деионизованной воды и пирофосфата натрия – для выделения НЧ 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 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).

Оптимизированные условия методики выделения НЧ были апробированы на образце пепла вулкана Жупановский. 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 Ca^{2+} . При этом методика пробоподготовки с последовательным диспергированием в растворах 0.1 М 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. 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).

Научная новизна

Впервые получены обширные данные об элементном составе фракций НЧ городской пыли Москвы и вулканических пеплов Камчатки. Применение статистических методов обработки позволило выявить природные и антропогенные факторы, определяющие поступление элементов в НЧ.

Предложен новый подход к выделению НЧ из вулканического пепла с использованием пирофосфата натрия в качестве элюента при фракционировании во вращающейся спиральной колонке (ВСК), что обеспечило более полное извлечение НЧ и возможность определения широкого круга элементов.

С использованием данного метода впервые изучен элементный состав фракций НЧ пеплов девяти действующих вулканов Камчатки, что позволило установить взаимосвязи между составом наночастиц, микрочастиц пепла, лав и вулканических газов и выявить особенности распределения потенциально токсичных элементов в зависимости от типа магматизма.

Работа выполнена по двум научным специальностям — 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» и 1.4.2 «Аналитическая химия», что подчёркивает её междисциплинарный характер и новизну полученных результатов.

Практическая ценность

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.

Методологическая основа и достоверность результатов

Достоверность результатов исследований подтверждена результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных измерительных и аналитических приборов. Диссертант использовал современные методы фракционирования, анализа и обработки данных, включая МС-ИСП, АЭС-ИСП, лазерную дифракцию, сканирующую электронную микроскопию и многомерные статистические методы (МГК, МЛР). Комплексное применение этих подходов обеспечило высокую воспроизводимость и надежность результатов.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат полностью отражает содержание представленной на рассмотрение диссертационной работы.

Публикации основных результатов диссертации и апробация

Основные результаты диссертационной работы А. С. Бржезинского опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных изданиях, включая рецензируемые журналы, рекомендованные ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также журналы, индексируемые в международных базах данных **Scopus** и **Web of Science**. По теме диссертации опубликовано **5 научных работ**, из них **3 статьи** в зарубежных рецензируемых журналах (все — **Q1**) и **2 статьи** в журналах, входящих в перечень ВАК.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Является ли выборка для города Москва внутри ТТК существенной? Стоит ли для большей точности оценки антропогенных факторов взять пробы у больших парков, крупных ТЭЦ, НПЗ и мусороперерабатывающих заводов и жилых зонах рядом с МКАД? Поскольку в работе сообщается, что большая доля НЧ образуется в следствие эрозии почв, это позволило бы точнее определить вклад и оценить локальную ситуацию для экологического мониторинга.
2. В работе в качестве источника таллия в московской пыли указана эрозия почвы. Таллий является рассеянным элементом (фоновое содержание таллия в почвах: чернозем обыкновенный – 0,47 мг/кг, бурая лесная почва – 0,39 мг/кг, серопески – 0,14 мг/кг). В работе в результатах измерений московской пыли представлены среднее значение – 0,35 мкг/г и медианное значение – 0,30 мкг/г. В работе нет пояснений, является ли содержание таллия опасным или соответствует фоновым значениям. Не приведены примеры источников, из которых таллий мог попасть в почву.
3. В работе представлены результаты по выявлению антропогенных источников поступления золота в московской городской пыли, но не представлены данные об оценке вредности или безопасности наночастиц золота, присутствующих в московской пыли.
4. В работе представлено исследование элементного состава наночастиц пыли и проведена оценка наночастиц как химического загрязнителя. Но не приведена оценка наночастиц как радиоактивного загрязнителя. Так, например, из-за наличия в Москве загрязненной территории завода полиметаллов в составе московской пыли могут присутствовать химические элементы, которые являются радиационными загрязнителями.
5. В работе указано, что размерное распределение выделенных наночастиц городской пыли определялось с использованием методов лазерной дифракции и динамического светорассеяния. Цитирую: «частицы стержнеобразной формы, которые, как правило, присутствуют во фракции НЧ городской пыли, 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.» В работе рассматривается возможное влияние частиц стержнеобразной формы на результаты измерений, но не приведены результаты исследования морфологии частиц, например, методом электронной микроскопии.

6. Чем обусловлен механизм повышения извлечения фракции наночастиц в случае использования раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве элюента? Для оптимизации методики определения элементного состава образцов, образующих нерастворимые фосфаты при взаимодействии с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, можно ли использовать в качестве элюента просто раствор NaCl ? Например, для вулкана Жупановский, при диспергировании в NaCl и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ концентрация Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO возросла, а CaO наоборот уменьшилась, связано ли это с размером наночастиц выделяемых с помощью различных элюентов?

7. При рассмотрении результатов для НЧ городской пыли можно было бы более чётко сопоставить концентрации элементов с санитарно-гигиеническими нормативами или оценить потенциальные экологические риски с позиций токсикологической значимости.

Замечания носят частный характер и не влияют на значимость и практическую ценность полученных результатов.

Заключение

Диссертационная работа Бржезинского Антона Станиславовича «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки» является завершённым научным исследованием, в котором решена актуальная и научно значимая задача развития методологии изучения состава, исследования свойств и процессов образования НЧ в природных и техногенных системах. Полученные результаты имеют научную новизну, обоснованы и отличаются методической точностью и научной глубиной.

Диссертационная работа «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки» соответствует паспорту специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (п. 13, 22) и 1.4.2 – «Аналитическая химия» (п. 8, 12). и требованиям, установленным в пп. 9–14 Постановления Правительства РФ «О порядке присуждения учёных степеней» от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции (вместе с «Положением о присуждении учёных степеней»), а соискатель

Бржезинский Антон Станиславович, без всякого сомнения, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и 1.4.2 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук, специальность 02.00.11 - Коллоидная химия, доцент, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева); адрес: 125047, г. Москва, пл. Миусская, д. 9, +7 (499) 978-86-60, e-mail: aytanmuradova@gmail.com



Мурадова Айтан Галандар кызы



Сведения об официальном оппоненте

Я, Мурадова Айтан Галандар кызы, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Бржезинского Антона Станиславовича «ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ МОСКВЫ И ПЕПЛОВ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ» по научным специальностям: 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и 1.4.2 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю:

Фамилия, имя, отчество: Мурадова Айтан Галандар кызы

Учёная степень, учёное звание: кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация: 02.00.11 – Коллоидная химия.

Наименование организации: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Должность, структурное подразделение: доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Адрес и телефон: 125 047, г. Москва, пл. Миусская, д. 9, +7 (499) 978-86-60

e-mail: aytanmuradova@gmail.com

Публикационная активность Мурадовой А. Г.

1. Aytan G. Muradova, Ulyana A. Stepanova, Taisiya V. Koroleva, Karim T. Khakimov, Kristina I. Runina, Kirill A. Cherednichenko, Alexander V. Finko. Preparation of CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskite particles by modified hot injection method. *Nano Structures & Nano-Objects*, 2025, 42(1), 101487. Q2, IF 5.4. DOI: 10.1016/j.nanoso.2025.101487
2. U.A. Stepanova, A.G. Muradova, E.N. Telminov, K.T. Khakimov, T.A. Solodova, L.G. Samsonova, R.M. Gadirov. Development of PMMA nanocomposite thin films comprising semiconductor nanocrystals. *Russian Physics Journal*, 2025. Q4, IF 0.4. DOI: 10.1007/s11182-025-03455-7
3. Aytan G. Muradova, Hasan A. Al-Hilali, Polina A. Andreeva, Alexander I. Sharapaev, Karim T. Khakimov, Xiumei Bai, Assoc Prof, Dr. Alexander V. Finko. Fluorescent Composite Nano- and Microparticles Based on Xanthene Dyes and Iron Oxides. *Chemical Engineering and Technology*, 2024, 47(7), 952–960. Q2, IF 1.8.
4. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y., Nikitin A.S., Muradova A.G., Tokunov Y.M., Kalinin S.G., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Synthesis and Printing Features of a Hierarchical Nanocomposite Based on Nickel–Cobalt LDH and Carbonate Hydroxide Hydrate as a Supercapacitor Electrode. *Applied Sciences (Switzerland)*, 2023, 13(10), 5844. IF 2.84. DOI: 10.3390/app13105844

5. Tyulagin P.E., Mishina E.S., Polyakova A.S., Murashova N.M., Muradova A.G. Development of a Method for Chemical Polishing of 08Kh18N10 (AISI 304) Stainless Steel with a Nanostructured Medium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 68(5), pp. 610–620. IF 2.05. DOI: 10.1134/S0036023623600570

6. Abdurakhmonov O.E., Alisultanov M.E., Abdurakhmonov S.E., Muradova A.G. On the Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by the Method of Chemical Deposition to Obtain a Magnetically Hard Nd–Fe–B Alloy.

Nanotechnol Russia, 2023, 18, 226–232. DOI: 10.1134/S2635167623700064

7. Bychkova A.V., Kostanova E.A., Sadykova E.Z., Biryukova M.I., Muradova A.G., Sharapaev A.I., Degtyarev E.N., Kovarski A.L. Nonspecific interaction between plasminogen and modified magnetic iron oxide nanoparticles. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 2022, 52(7), 800–808. DOI: 10.1080/10826068.2021.1998110. (Web of Science, Scopus) IF 3.141

8. Abdurakhmonov O.E., Alisultanov M.E., Vertaeva D.A., Muradova A.G.

The Effect of Annealing Temperature on Crystallization of Nd₂O₃ Nanoparticles Synthesized by the Deposition Method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 67(7), 1032–1038. DOI: 10.1134/S0036023622070026. (Web of Science, Scopus) IF 1.667

9. Stepanova U.A., Al-Mayyahi H., Khakimov K.T., Muradova A.G., Zaitsev V.B., Telminov E.N. Improving the Photoluminescence Properties of CdSe, CdSe/CdS Semiconductor Quantum Dots for Making Solid-State Laser Active Media. *Nanobiotechnology Reports*, 2022, 17(3), 356–365. DOI: 10.1134/S2635167622030193. (Web of Science, Scopus)

к. х. н., доцент А. Г. Мурадова

