

УДК 543

АНТРОПОГЕННЫЙ ИСТОЧНИК ЗОЛОТА В МОСКОВСКОЙ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ

© 2022 г. М. С. Ермолин^{а, *}, А. И. Иванеев^а, А. С. Бржезинский^а, В. К. Карандашев^б, А. В. Мохов^а, П. С. Федотов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
ул. Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ermolin@geokhi.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Оценка содержания и распределения золота в пыли, почве, донных отложениях и технологических отвалах является важной задачей аналитической химии, решать которую необходимо не только при использовании вторичных ресурсов. Определение золота имеет и экологический аспект, поскольку данный металл признан аллергеном. В настоящей работе более восьмидесяти образцов московской городской пыли исследованы при помощи взаимодополняющих аналитических методов – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Выявлено, 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. Высокое содержание золота в частицах (порядка 99%) практически исключает в качестве его источника ювелирные изделия. Изучение карты отбора образцов позволяет предположить, что с высокой вероятностью основным антропогенным источником золота в московской городской пыли является постепенный износ куполов церквей, покрытых высокопробным сусальным золотом.

Ключевые слова: золото, пыль, микрочастицы, Москва.

DOI: 10.31857/S0044450222100048

Золото является благородным металлом, среднее содержание которого в земной коре по оценкам составляет 2–4 нг/г [1–5]. Как правило, повышенное содержание золота в окружающей среде связывают с его добычей и переработкой [6]. В настоящее время лидерами по мировой добыче золота являются Китай, Австралия, Россия, США и Канада [7]. В работе [6] обобщены данные о содержании золота в воздухе, в поверхностной, дождевой и морской воде, в донных отложениях, снеге и почвах. Максимальные концентрации золота в пресноводном ручье вблизи места золотодобычи достигают 19 мкг/л, в аллювиальной почве в районе золотодобычи в Неваде – 843 нг/г (по сравнению с <29 нг/г до процесса добычи), 2.53 мкг/г в снеге вблизи медеплавильного завода в Мончегорске (по сравнению с <0.35 мкг/г во францужско-итальянских Альпах), в донных отложениях сточных вод – 4.5 мкг/г, в пресноводных отложениях возле хвостохранилища золотого рудника – 256 мкг/г (по сравнению с <5 нг/г до процесса добычи).

Таким образом, добыча и переработка золота действительно может оказывать заметное влияние на его распространение в окружающей среде. Несмотря на это, в городах, находящихся вдали от районов золотодобычи, также обнаружены повышенные концентрации золота в почвах, а также в атмосферной и осевшей пыли, что, вероятно, свидетельствует о наличии других антропогенных источников золота. В табл. 1 обобщены данные о содержании золота в городских пыли и почве. Например, повышенное содержание золота (440 нг/г) обнаружено в городской атмосферной пыли, отобранной вблизи дороги с интенсивным движением во Франкфурте-на-Майне (Германия) [8]. Исследование дорожной пыли в Шеффилде (Великобритания) показало содержание золота в пыли в диапазоне 6–36 нг/г [9]. Авторы предположили, что золото в пыли не является результатом износа каталитических конвертеров, поскольку корреляции между содержанием золота и элементами платиновой группы в пыли выявлено не было [9]. В следующем исследова-

нии [10] авторы показали, что содержание золота в дорожной пыли и в пыли придорожной канавы колеблется соответственно в диапазонах 2–610 нг/г (в среднем 116 нг/г) и 8–382 нг/г (в среднем 81 нг/г). Корреляции между содержанием золота и платиновых металлов также не было выявлено, из чего сделан вывод, что источником золота являются не каталитические конвертеры автомобилей [10]. Авторы предположили, что источником золота в городской пыли может быть износ ювелирных украшений горожан [10]. Авторы показали, что золото накапливается в осадках сточных вод (в среднем 910 нг/г), а также сообщили об очень высоких содержаниях золота в осадках вод в ювелирном квартале Бирмингема [13]. Сравнительное изучение дорожной пыли Гилфорда (Великобритания) и Кувейта методом электронной микроскопии показало присутствие частиц золота в пыли размером менее 0.5 мкм вплоть до нанометрового уровня [17], тогда как в работе [13] были обнаружены частицы золота размером 2–3 мкм.

В дорожной пыли города Мессина (Италия) обнаружены повышенные концентрации золота в диапазоне 20–850 нг/г в зависимости от размера частиц пыли [11]. Показано, что концентрации золота во фракциях дорожной пыли размером 500–250, 250–125, 125–63, 63–40, 40–20, 20–10 и 10–2.5 мкм составили 20, 100, 70, 440, 850, 210, и 220 нг/г соответственно [11]. Авторы связали повышенное содержание золота в дорожной пыли с выбросами дизельных двигателей, поскольку распределение золота в пыли коррелирует с плотностью автомобильных потоков [11]. В работе [11] авторы сообщают о концентрации золота 2500 нг/г в атмосферной пыли Палермо (Италия). Анализ хвои пинии (*Pinus pinea* L.) в Палермо также показал загрязнение городской атмосферной пыли золотом, что авторы также связали с выбросами дизельных двигателей [18].

Повышенные концентрации золота обнаружены в дорожной пыли Гонконга, Шэньчжэня и Гуанчжоу (Китай), концентрации варьировались в диапазоне 42–453, 148–1345 и 2.86–31 нг/г соответственно [12]. Авторы отмечают, что повышенные содержания золота в Гонконге и Шэньчжэне, вероятно, связаны с выбросами автомобильных катализаторов, поскольку содержание золота коррелирует с содержанием платины, а промышленность как потенциальный источник данного металла в местах отбора пыли отсутствует [12]. Отмечено, что золото может использоваться как экономически выгодная альтернатива платиновым металлам в автомобильных катализаторах для окисления монооксида углерода [19]. Для Гуанчжоу характерны значительно более низкие содержания золота в дорожной пыли, при этом не выявлено корреляции между содержанием золота и платины [12].

Помимо пыли, городские почвы также могут являться резервуаром для антропогенных выбросов золота. Например, анализ почв Гонконга и Шэньчжэня показал содержание золота в диапазонах 3.9–51.4 и 1.47–52.5 нг/г, что превышает фоновые показатели для данных городов 0.72–1.44 и 1.26–1.45 нг/г соответственно, при этом содержание золота в почве значительно ниже его содержания в дорожной пыли [12]. Долгосрочный мониторинг содержания золота в верхних слоях почвы в Берлине (Германия) показал увеличение его содержания с <0.5–29.5 нг/г в 1992 г. до 0.23–99.1 нг/г в 2013 г. [14]. Авторы связывают такое увеличение (310%) за 20 лет с увеличением количества автотранспорта и, соответственно, выбросов из катализаторов [14]. Мониторинг элементного состава почв Праги (Чехия) показал варьирование содержания золота в диапазоне <0.2–1742 нг/г, при этом наиболее высокие концентрации обнаружены в центре города, где загруженность дорог наибольшая [15]. Установлено, что концентрации золота достигают максимального уровня на расстоянии <50 м от дорог и уменьшаются с увеличением расстояния [15]. Однако в работе [16] показано, что содержание золота (18.98 ± 0.98 нг/г) в придорожной почве не изменяется с увеличением расстояния от дороги (до 5 м), что, в свою очередь, продемонстрировано для платиновых металлов. Авторы предположили, что золото может попадать в почву вследствие износа содержащей золото автомобильной электроники (контроль зажигания, антиблокировочная система тормозов и электронный впрыск топлива) [16].

Повышенное содержание золота в окружающей среде неизбежно приводит к его поглощению и накоплению растениями и животными. В работе [6] обобщены данные о содержании золота в растениях, произрастающих вблизи мест добычи золота, в тканях рыб и водных беспозвоночных. Что касается людей, повышенные концентрации золота обнаружены в моче зубных техников (вследствие использования в работе золотых искусственных зубов), в грудном молоке матерей (вследствие ношения золотых украшений и наличия зубных пломб), в волосах ювелиров, в крови и почках пациентов с ревматоидным артритом, принимающих содержащие золото препараты [6]. Долгое время золото считалось безопасным для здоровья человека, однако в настоящее время известно, что золото на самом деле является достаточно распространенным аллергеном, вызывающим дерматит на лице и веках, а также в местах прямого контакта с кожей [20–24]. К профессиям, подверженным контактному дерматиту, обычно относят производителей золотых зубных имплантатов, ювелиров, а также художников-декораторов и реставраторов [6]. Например, показано, что контактному дерматиту были подвержены реставраторы Флорентийской ре-

Таблица 1. Содержание золота в городских пыли и почве

Образец	Метод определения (пробоподготовка)	Содержание золота, нг/г	Город, страна	Литература
Атмосферная пыль	РФА с полным внешним отражением (соосаждение с ртутью)	440	Франкфурт-на-Майне, Германия	[8]
Дорожная пыль	МС-ИСП (пробирная плавка)	6–36 (среднее 15)	Шеффилд, Великобритания	[9]
	МС-ИСП (пробирная плавка)	2–610 (среднее 116)	Шеффилд, Великобритания	[10]
	МС-ИСП (пробирная плавка)	20–850, в зависимости от размера частиц пыли: <ul style="list-style-type: none"> • 20 (500–250 мкм) • 100 (250–125 мкм) • 70 (125–63 мкм) • 440 (63–40 мкм) • 850 (40–20 мкм) • 210 (20–10 мкм) • 220 (10–2.5 мкм) 	Мессина, Италия	[11]
Пыль в придорожной канаве	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	42–453 (среднее 209)	Гонконг, Китай	[12]
	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	148–1345 (среднее 471)	Шэньчжэнь, Китай	[12]
	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	2.86–31 (среднее 13.1)	Гуанчжоу, Китай	[12]
Осадки сточных вод	МС-ИСП (пробирная плавка)	8–382 (среднее 81)	Шеффилд, Великобритания	[10]
	МС-ИСП (пробирная плавка)	910	Бирмингем, Великобритания	[13]
	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	3.9–51.4 (среднее 19.4)	Гонконг, Китай	[12]
Почва	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	1.47–52.5 (среднее 14.7)	Шэньчжэнь, Китай	[12]
	МС-ИСП (кислотное разложение в трубках Кариуса)	0.54–53.8 (среднее 11.1)	Гуанчжоу, Китай	[12]
	МС-ИСП (микроволновое разложение, соосаждение с теллуrom)	<ul style="list-style-type: none"> • 1992 г.: <0.5–29.5 (среднее 1.42) • 2013 г.: 0.23–99.1 (среднее 4.02) 	Берлин, Германия	[14]
Почва	МС-ИСП (кислотное разложение)	<0.2–1742 (среднее 25.5)	Прага, Чехия	[15]
	МС-ИСП (микроволновое разложение)	18.98 ± 0.98	Оксфорд и Лондон, Великобритания	[16]

ставрационной школы, использующие в работе золотой порошок и фольгу, а также методы гальванического и огневого золочения [25].

В условиях окружающей среды золото может растворяться, а затем, восстанавливаясь, повторно осаждаться в виде наночастиц, образуя так называемое вторичное золото [26, 27]. Процесс растворения золота в данном случае является лимитирующей стадией, тогда как осаждение происходит достаточно быстро с участием различных органических веществ (например, клеток/биопленок, гуминовых веществ, внеклеточных полимерных веществ) и неорганических (например, глины, оксидов железа и марганца) веществ в качестве восстановителей [28–31]. Необходимо отметить, что бактерии могут играть важную роль в растворении и мобилизации золота в окружающей среде, поскольку выделяемые ими вещества могут выступать в качестве комплексобразующих лигандов для неустойчивых в водной среде Au(I/III)-ионов [26, 27].

В целом оценка содержания и распределения золота в геологических образцах, технологических отвалах, донных отложениях, почве и пыли необходима при решении задач геологоразведки, экомониторинга, переработки вторичных ресурсов. При этом определение золота является достаточно сложной аналитической задачей вследствие его низкого содержания и неравномерного распределения в полидисперсных образцах окружающей среды. Для определения золота используются высокочувствительные методы анализа, такие как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), в сочетании с методами концентрирования (табл. 1). Необходимо отметить, что при МС-ИСП-определении золота результаты могут быть искажены вследствие образования в плазме полиатомных ионов ($^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ и $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$). Проблемы определения золота в геологических объектах методом МС-ИСП и подходы к их решению подробно рассмотрены в работе [32].

Цель настоящей работы – оценка содержания и выявление источников золота в московской городской пыли с использованием взаимодополняющих аналитических методов – МС-ИСП и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор образцов пыли в Москве проводили с территории, ограниченной крупной автомагистралью – Третьим транспортным кольцом (ТТК). Карта отбора образцов пыли приведена на рис. 1. Образцы пыли отбирали с крупных и второстепенных автодорог, в рекреационных зонах (парках, лесопарках), вблизи промышленных предприятий и жилых массивов; всего было ото-

брано 78 образцов пыли. Отбор проб пыли проводили с 10 по 14 июля 2021 г. в сухую безветренную погоду. В течение двух недель до начала и в ходе отбора проб осадков на территории, ограниченной ТТК, не наблюдалось, температура воздуха была экстремально высокой и достигала рекордных 34°C , атмосферное давление составляло в среднем 750 мм рт. ст., влажность атмосферного воздуха варьировалась от 40 до 75%, ветер преимущественно южный, юго-западный со средней скоростью 1 м/с. В каждой точке отбирали три параллельных образца. Для этого пыль аккуратно (избегая переноса частиц во взвешенное состояние в атмосферу) сметали полипропиленовой щеткой с трех поверхностей одинаковой площади (около 1 кв. м) и расположенных на расстоянии 5–15 м друг от друга. Отобранные таким образом три образца объединяли в одном полипропиленовом пакете, перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 48 ч в лаборатории. Затем образцы взвешивали и просеивали через сито (100 мкм) для отделения крупных частиц и мусора, после чего их снова взвешивали. Средняя масса отобранных образцов пыли составила 124 ± 44 г. Средняя масса образцов после просеивания составила 18 ± 9 г, что составляет в среднем 14% от исходной массы отобранных образцов.

Дополнительный отбор образцов пыли проводили 9 октября 2021 года на территории пяти храмов Москвы:

1. Храм Николая Чудотворца в Хамовниках;
2. Храм Николая Чудотворца на Берсеневке;
3. Храм Воскресения Христова в Кадашах;
4. Храм священномученика Антипы на Колымажном дворе;
5. Храм Архангела Михаила при клиниках на Девичьем поле.

Первые три храма отличаются наличием пяти больших и одного–двух маленьких куполов, покрытых сусальным золотом. Храмы священномученика Антипы и храм Архангела Михаила имеют соответственно три и шесть небольших куполов, также покрытых сусальным золотом. Образцы пыли сметали в местах накопления пыли: в углах вдоль стен храмов, вдоль бордюрных камней, на лестничных ступенях. К храмам Николая Чудотворца на Берсеневке и Архангела Михаила при клиниках прилежали небольшие автомобильные парковки, где также были сделаны отборы пыли. У храма Николая Чудотворца в Хамовниках пыль отбирали также в ливневом стоке с крыши храма. Образцы высушивали, перемешивали и просеивали (100 мкм).

Определение золота в образцах пыли проводили с использованием метода МС-ИСП. Для разложения образцов пыли применяли две методики разложения в открытой системе. Первая методика основана на полном разложении образца мас-

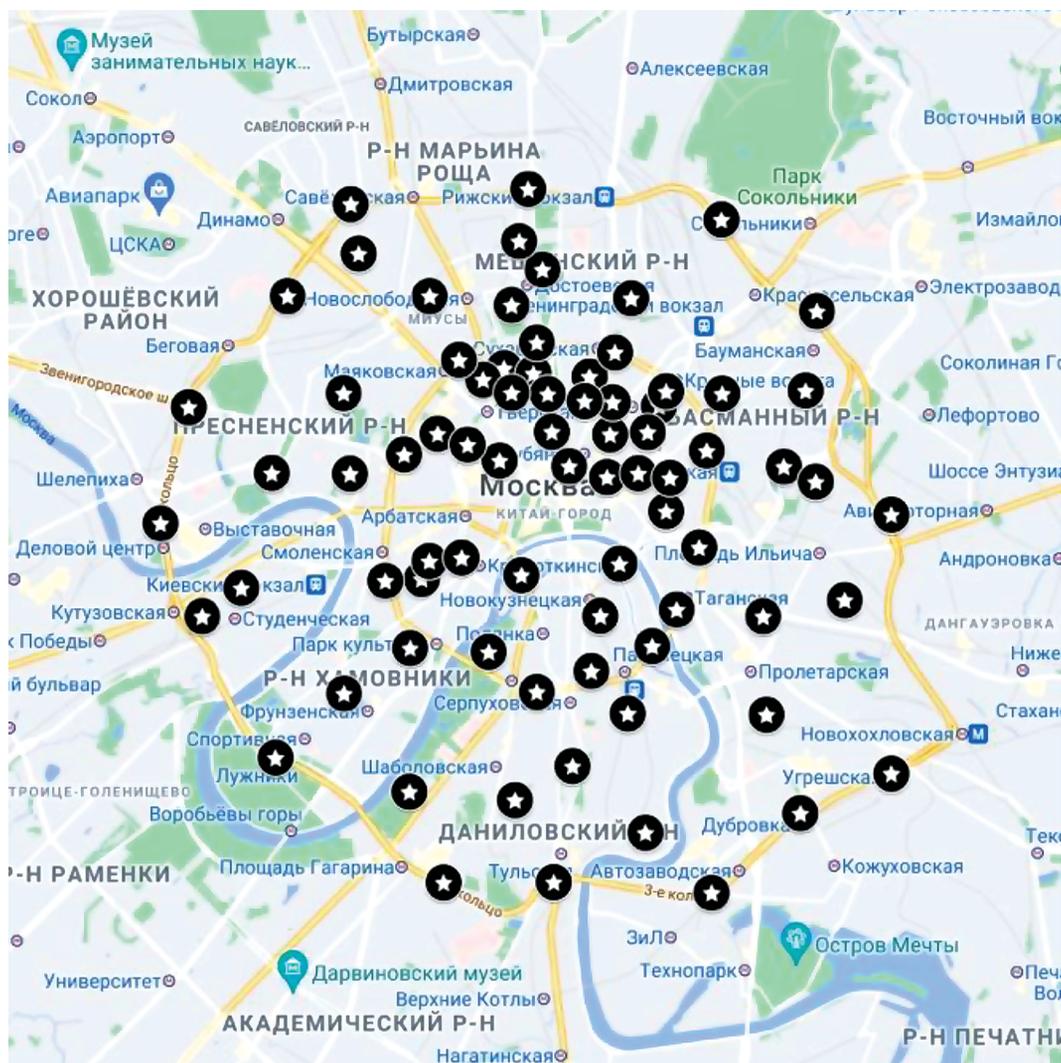


Рис. 1. Карта отбора образцов городской пыли Москвы.

сой 100 мг в открытой системе при действии фтороводородной кислоты в сочетании с азотной, хлорной и соляной кислотами и подробно описана в работе [33]. Вторая методика основана на частичном разложении образца пыли кипящей царской водкой [34]. Для этого образцы пыли массой от 100 до 200 мг помещали в тефлоновые стаканы, заливали 3 мл кипящей царской водки (смесь соляной и азотной кислот 3 : 1) и кипятили 5 мин. Затем добавляли 5–10 мл воды и раствор переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли внутренний стандарт (индий), разбавляли водой для анализа до 20 мл. После осаждения взвешенных частиц нерастворенной части анализируемого образца (обычно требуется не более 1 ч) в полученном растворе проводили определение золота.

Для определения золота методом МС-ИСП использовали масс-спектрометр XSeries (Thermo Scientific, США) при стандартных настройках:

выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель концентрический PolyCon, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (3°C), расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин, расход вспомогательного потока аргона 0.9 л/мин, расход потока аргона в распылителе 0.89 л/мин, расход анализируемого образца 0.8 мл/мин, разрешение 0.8 М. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали как $ПО = 3s$, где s – стандартное отклонение для ^{197}Au при анализе контрольных (холостых) образцов.

Для контроля правильности анализа образцов пыли использовали стандартные образцы AMIS0192 (Certified Reference Material. Platinum (PGM), Merensky Ore. Bushveld Complex, South Africa), AMIS0395 (Certified Reference Material. Platinum (PGM) Platreef Ore. Bushveld Complex, South Africa) и DGPM-1 (US Geological Survey, Pinson Mine Disseminated Gold). Результаты анализа

Таблица 2. Результаты (мкг/г) определения золота в стандартных геологических образцах после частичного разложения царской водкой ($n = 3$, $P = 0.95$)

Стандартный образец	Найдено	Аттестованное значение
AMIS0192	1.3 ± 0.1	1.61 ± 0.12
DGPM-1	0.65 ± 0.06	0.73 ± 0.06
AMIS0395	0.067 ± 0.020	$0.089^* \pm 0.020^*$

* Для AMIS0395 приведено условно аттестованное содержание.

стандартных образцов представлены в табл. 2. Как видно, наблюдается хорошая сходимость результатов для содержаний золота менее 1 мкг/г и небольшое занижение результатов (до 20%) для более высоких содержаний золота. Содержание Та и Hf в анализируемых образцах не превышало 1 и 6 мкг/г соответственно. В данном случае при стандартных настройках масс-спектрометра экспериментально определенный вклад $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ в $m/z = 197$ не превышал величины, соответствующей 0.03 мкг/г Au, а вклад от $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ в $m/z = 197$ не превышал величины, соответствующей 0.005 мкг/г Au. Тем не менее при определении золота путем полного разложения анализируемых проб этот вклад учитывали расчетным путем. При использовании процедуры частичного разложения образцов пыли кипящей царской водкой Та и Hf в раствор практически не переходят, и поэтому их мешающим влиянием можно пренебречь.

Характеризация частиц городской пыли методом сканирующей электронной микроскопии. Для поиска частиц золота в образцах пыли использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA-3 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford X-MAX-100 Aztec. Приготовление образцов заключалось в нанесении на электропроводящий углеродный скотч каплю суспензии. После высыхания осажденную суспензию напыляли углеродом для создания проводящего покрытия. Поиск осуществляли просмотром образцов в отраженных электронах и оценкой их состава с помощью ЭДС у самых ярких, т.е. тяжелых, частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание золота в московской городской пыли. Из 78 отобранных образцов пыли золото обнаружили в 17 образцах. Концентрации золота в этих 17 образцах представлены в табл. 3. Необходимо отметить, что содержание золота в образцах пыли №№ 12, 22, 30, 31, 37 колеблется в диапазоне 0.04–0.05 мкг/г и находится практически на уровне предела обнаружения (0.03 мкг/г). Для образцов пыли №№ 32, 45, 75 и 77 результаты парал-

лельных определений значительно отличаются, что, вероятно, связано с неравномерным распределением золота в образцах. Это, скорее всего, говорит о недостаточной представительности анализируемых навесок (100 мг) для перечисленных образцов; для них результаты в табл. 3 представлены в виде диапазона концентраций. Образцы пыли №№ 32, 45, 75, 77 отличаются чрезвычайно высоким содержанием золота, достигающим 20 мкг/г в образце пыли № 45. В целом, за исключением образцов №№ 32, 45, 75, 77, содержание золота в московской городской пыли соизмеримо с его содержанием в дорожной пыли других городов (см. табл. 1).

В упомянутых выше работах среди основных источников золота в городской пыли авторы выделяли или ювелирные украшения, или выбросы автотранспорта. В нашей работе образцы пыли, отобранные на наиболее загруженных автодорогах (ТТК и Садовом кольце), показали относительно низкие содержания золота в диапазоне 0.04–0.11 мкг/г, из чего можно сделать вывод, что выбросы автотранспорта не являются основным источником золота в московской дорожной пыли. В Москве к потенциальным источникам золота в городской пыли можно также отнести химические лаборатории и Московский завод по обработке специальных сплавов.

Для выявления вероятных источников золота в городской пыли рассмотрим образцы пыли №№ 32, 45, 75, 77. Мы предположили, что источниками золота в московской городской пыли могут быть храмы, купола и кресты которых покрывают золотом. Купола могут являться наиболее вероятным источником, поскольку они покрываются сусальным золотом, тогда как на кресты золото, как правило, наносят гальваническим способом, что обеспечивает более высокую прочность золотого покрытия. На рис. 2 отображены места отбора образцов пыли, содержащих золото, а также расположение близлежащих храмов. Образец пыли № 32 (содержание золота 0.4–2.3 мкг/г) отобран на Рождественском бульваре, где в непосредственной близости расположены Сретенский, Рождественский и Высоко-Петровский монастыри. Образец пыли № 45 (содержание золота 1.7–35.3 мкг/г) отобран на ул. Дубининской рядом с Храмом Флора и Лавра на Зацепе, также имеющим позолоченный купол. Образец пыли № 77 (содержание золота 0.2–1.2 мкг/г) отобран рядом с Храмом Успения Пресвятой Богородицы на Могильцах и недалеко от Храма священномученика Власия в Старой Конюшенной Слободе. Что касается образца пыли № 75 (содержание золота 0.2–4.0 мкг/г), то непосредственно вблизи места отбора нет храмов, однако примерно в 900 м южнее располагается Данилов монастырь и примерно в 700 м севернее – Храм Вознесения Господня за Серпуховскими Воротами, которые так-

Таблица 3. Содержание золота в московской городской пыли

№ образца	Место отбора		Содержание*, мкг/г
12	ТТК	ТТК в районе Лужников	0.04
20	Садовое кольцо	Зубовский б-р	0.11
21		ул. Валовая	0.07
22		ул. Нижняя Краснохолмская	0.04
30	Бульварное кольцо,	Страстной б-р	0.04
31	Болотный остров	Петровский б-р	0.04
32		Рождественский б-р	0.4–2.3
37		ул. Серафимовича, 2	0.05
43	Между ТТК и Садовым кольцом	ул. Усачева, 4	0.07
45		ул. Дубининская, 25	1.7–35.3
46		ул. 1-я Дубровская, 6	0.20
59		Малый Власьевский пер., 5	0.17
62	Внутри Садового кольца	ул. Мясницкая, 13, с. 2	0.08
63		ул. Неглинная, 12	0.29
67		Малый Спасоглинищевский пер., 2, с. 2	0.15
75		ул. Большая Серпуховская, 60	0.2–4.0
77		Большой Левшинский пер., 1/11	0.2–1.2

* Предел обнаружения – 0.03 мкг/г.

Таблица 4. Содержание золота в отобранных на территории храмов образцах пыли

№ образца	Название храма	Содержание*, мкг/г
X1	Храм Николая Чудотворца в Хамовниках	26.9–32.0
X2	Храм Николая Чудотворца на Берсеневке	1.5–5.8
X3	Храм Воскресения Христова в Кадашах	0.34–2.3
X4	Храм священномученика Антипы на Колымажном дворе	0.49–0.85
X5	Храм Архангела Михаила при клиниках на Девичьем поле	0.07–0.20

* Предел обнаружения – 0.03 мкг/г.

же могут являться источником золота в образце пыли № 75 вследствие переноса частиц золота ветром.

Содержание золота в пыли на территории храмов. Для подтверждения предположения о том, что храмы могут являться источником золота в московской городской пыли, проанализировали образцы пыли, отобранные непосредственно на территории пяти храмов, результаты анализа представлены в табл. 4. Как видно, пыль, отобранная на территории храмов, отличается очень высоким содержанием золота, достигающим 32 мкг/г. Наибольшее содержание золота обнаружено в образце пыли № X1. Возможно, такое высокое содержание золота в этом образце связано с тем, что он частично отобран в ливневом стоке, где могут накапливаться частицы золота с куполов.

Результаты исследования частиц пыли методом электронной микроскопии. Для визуализации ча-

стиц золота в пыли образцы с наибольшими содержаниями золота (№№ X1 и 45) характеризовали методом СЭМ-ЭДС. На рис. 3 представлены микрофотографии и ЭДС-спектры частиц золота в образце пыли № X1. На рис. 3а показана частица золота длиной около 3 мкм и шириной около 1.5 мкм. На рис. 3б представлена частица золота длиной около 2.5 мкм и шириной около 0.8 мкм. Размер обнаруженных частиц золота в пыли № X1 соизмерим с размерами частиц золота (2–3 мкм), обнаруженных в работе [11]. На рис. 4 показан агломерат частиц золота общим диаметром около 0.5 мкм, обнаруженный в образце пыли № 45. В пределах чувствительности метода примесей, которые можно было бы отнести к составу золота, не зафиксировано, за исключением одной частицы (рис. 3б), в которой выявлена примесь серебра менее 1%. Все найденные частицы золота находятся внутри агломератов силикатных и карбонатных частиц в тесном срастании с ними.

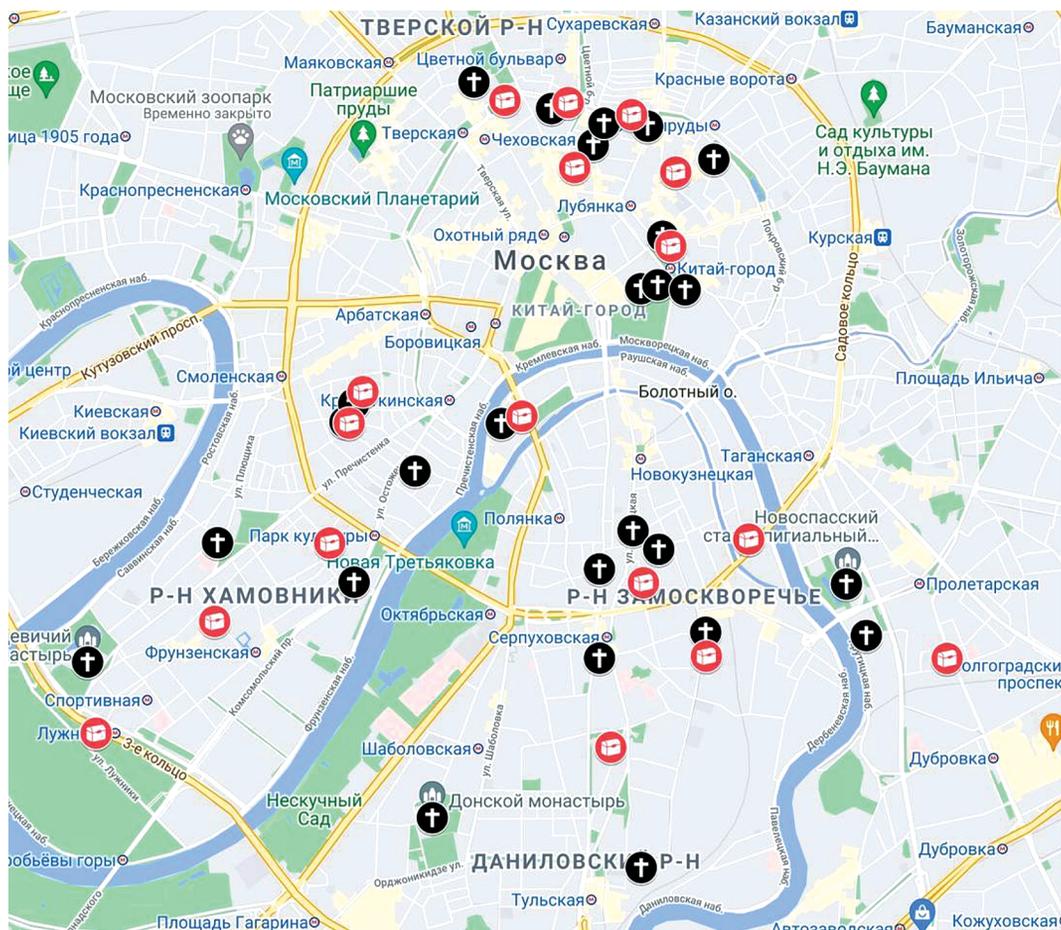


Рис. 2. Места отбора пыли, содержащей золото, и расположение близлежащих храмов.

Необходимо отметить высокую чистоту всех обнаруженных частиц золота. Для сусального золота используется сплав $ZlSrM\ 960-30$, в котором содержание золота достаточно высокое и варьируется в диапазоне 95.7–96.3% (а также 2.5–3.5% серебра) [35, 36]. Для ювелирных украшений, как правило, используется золото меньшей чистоты (585 и 750 пробы) для придания изделиям прочности и износостойкости. Московский завод по обработке специальных сплавов, где производят сплавы с высоким содержанием золота (до 99.99%), также может быть источником высокочистых частиц золота. Однако данный завод находится в Москве на улице Обручева и никак не может внести заметного вклада в содержание золота в исследуемых образцах.

Таким образом, основным источником золота в московской городской пыли, вероятно, являются купола храмов, покрытые сусальным золотом.

* * *

Анализ литературы показал, что вероятными источниками золота в городской (дорожной) пы-

ли могут быть выбросы автотранспорта и износ ювелирных украшений. В настоящей работе установлено, что содержание золота в московской городской пыли велико и может достигать 35 мкг/г. При этом образцы пыли, отобранные на наиболее загруженных автодорогах, показали относительно низкие содержания золота в диапазоне 0.04–0.11 мкг/г, следовательно, выбросы автотранспорта не являются основным источником золота в московской пыли. Показано, что частицы золота в московской пыли отличаются высокой чистотой (более 99%). Золото столь высокой пробы не используют в ювелирных изделиях, поэтому этот источник происхождения золота в пыли также можно исключить. Высокую чистоту золота можно ожидать при биогенном вторичном происхождении частиц, однако в этом случае частицы были бы нанометрового размерного диапазона. Таким образом, наиболее вероятным источником золота являются покрытые высокопробным сусальным золотом купола храмов, откуда частицы золота могут смываться дождем, снегом или градом. Высокое содержание золота в пыли, отобранной

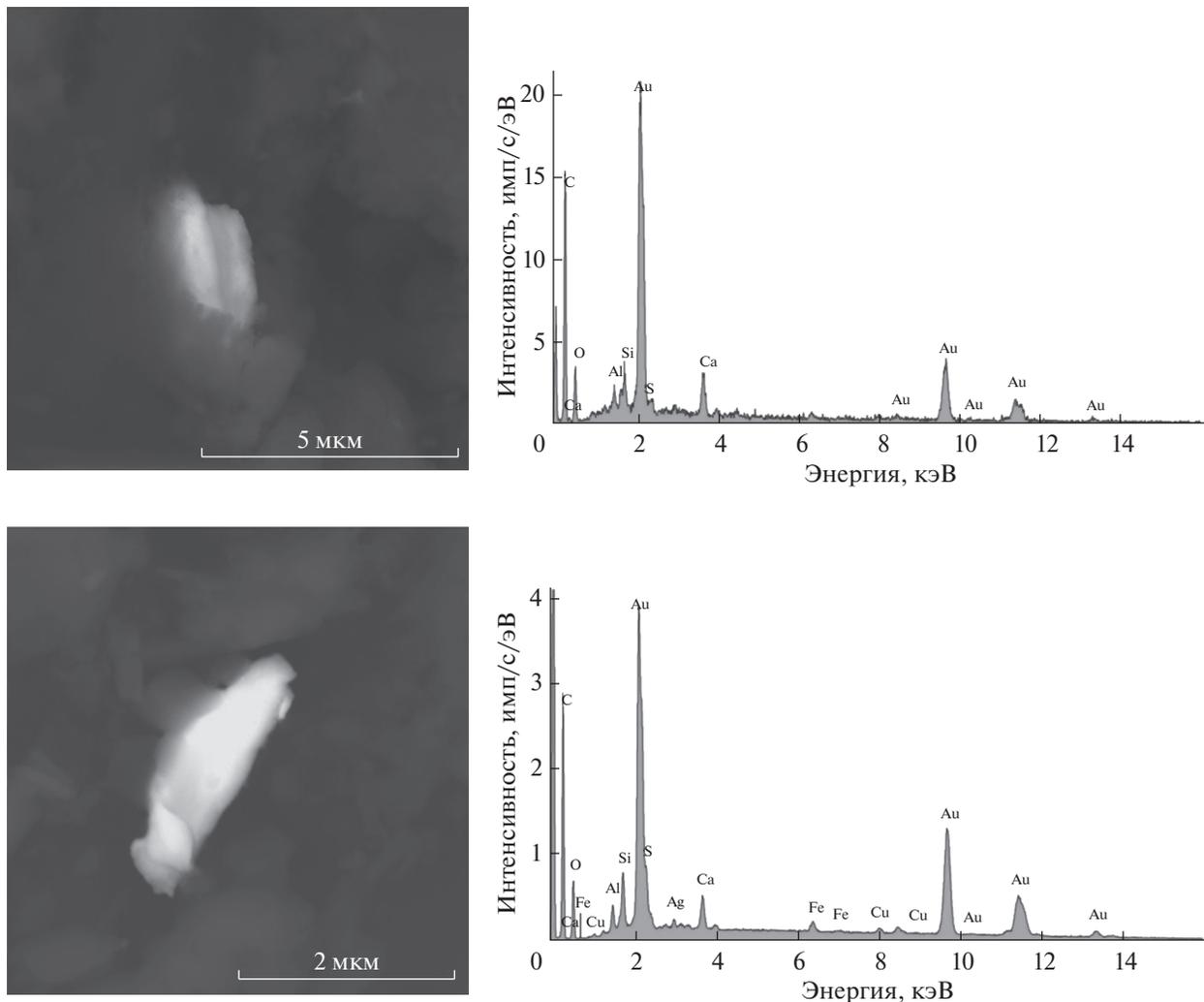


Рис. 3. Микрофотографии и ЭДС-спектры микрочастиц золота в образе пыли № X1.

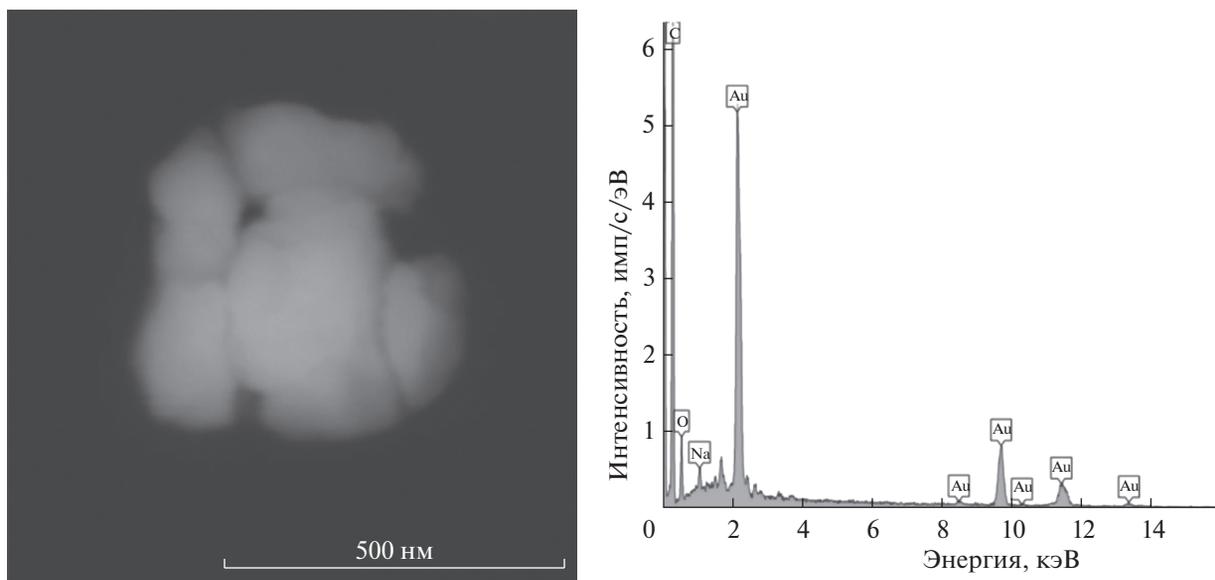


Рис. 4. Микрофотографии и ЭДС-спектр агломерата частиц золота в образе пыли № 45.

на территории храмов, подтверждает данное предположение.

Исследование соответствует Госзаданию ГЕОХИ РАН. Отбор и элементный анализ образцов пыли методом МС-ИСП выполнен при поддержке гранта РФФИ № 21-33-70091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555.
2. *Taylor S.R.* Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 8. P. 1273.
3. *Taylor S.R.* The Continental Crust: Its composition and Evolution. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1985. 330 p.
4. *Григорьев Н.А.* Распределение цинка в верхней части континентальной коры // Уральский геологический журнал. 2010. Т. 3. № 75. С. 85.
5. *Rudnick R.L., Gao S., Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust // *Treatise Geochem.* 2003. V. 3. P. 659.
6. *Eisler R.* Gold concentrations in abiotic materials, plants, and animals: A synoptic review // *Environ. Monit. Assess.* 2004. V. 90. № 1–3. P. 73.
7. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2021. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2021. 200 p.
8. *Messerschmidt J., Von Bohlen A., Alt F., Klockenkämper R.* Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence // *Analyst.* 2000. V. 125. № 3. P. 397.
9. *Prichard H.M., Jackson M.T., Sampson J.* Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): From stream to tidal estuary // *Sci. Total Environ.* 2008. V. 401. № 1–3. P. 90.
10. *Prichard H.M., Sampson J., Jackson M.* A further discussion of the factors controlling the distribution of Pt, Pd, Rh and Au in road dust, gullies, road sweeper and gully flusher sediment in the city of Sheffield, UK // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. № 5. P. 1715.
11. *Dongarrà G., Sabatino G., Triscari M., Varrica D.* The effects of anthropogenic particulate emissions on roadway dust and Nerium oleander leaves in Messina (Sicily, Italy) // *J. Environ. Monit.* 2003. V. 5. № 5. P. 766.
12. *Qi L., Zhou M.F., Zhao Z., Hu J., Huang Y.* 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. V. 64. № 6. P. 1683.
13. *Prichard H.M., Wedin F., Sampson J., Jackson M.T., Fisher P.C.* Precious metals in urban waste // *Water Environ. J.* 2016. V. 30. № 1–2. P. 151.
14. *Birke M., Rauch U., Stummeyer J., Lorenz H., Keilert B.* A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013 // *J. Geochem. Explor.* 2018. V. 187. № September 2017. P. 72.
15. *Poňavič M., Wittlingerová Z., Čoupek P., Buda J.* Soil geochemical mapping of the central part of Prague, Czech Republic // *J. Geochem. Explor.* 2018. V. 187. P. 118.
16. *Hooda P.S., Miller A., Edwards A.C.* The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass // *Sci. Total Environ.* 2007. V. 384. № 1–3. P. 384.
17. *Alsubaie A., Jaafar M., Al-Dabbous A.N., Alomairy S., Altowairqi Y., Daar E., Alkhorayef M., Alsulaiti L., Almuqren K.S., Ward N.I., Bradley D.A.* A comparison of elemental presence in UK and Kuwait road dust // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 155. P. 341.
18. *Dongarraá G., Varrica D., Sabatino G.* Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy) // *Appl. Geochem.* 2003. V. 18. № 1. P. 109.
19. *Mellor J.R., Palazov A.N., Grigorova B.S., Greyling J.F., Reddy K., Letsoalo M.P., Marsh J.H.* The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement // *Catal. Today.* 2002. V. 72. № 1–2. P. 145.
20. *Ehrlich A., Belsito D.V.* Allergic contact dermatitis to gold. // *Cutis.* 2000. V. 65. № 5. P. 323.
21. *Tous-Romero F., Andrés-Lencina J.J., Calleja-Algarra A., Ortiz-de Frutos F.J.* Allergic contact dermatitis to gold weight upper-eyelid implant // *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 2019. V. 33. № 5. P. e203.
22. *Tammara A., Tuchinda P., Persechino S., Gaspari A.* Contact allergic dermatitis to gold in a tattoo: A case report // *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* 2011. V. 24. № 4. P. 1111.
23. *Pozjomkowska-Gęsicka I., Summer B., Sokołowska M., Thomas P., Kurek M.* Allergic contact dermatitis caused by hypersensitivity to gold – description of a clinical case // *Contact Dermatitis.* 2018. V. 78. № 5. P. 363.
24. *Watsky K.L.* Occupational allergic contact dermatitis to platinum, palladium, and gold // *Contact Dermatitis.* 2007. V. 57. № 6. P. 382.
25. *Giorgini S., Tognetti L., Zanieri F., Lotti T.* Occupational airborne allergic contact dermatitis caused by gold // *Dermatitis.* 2010. V. 21. № 5. P. 284.
26. *Reith F., Lengke M.F., Falconer D., Craw D., Southam G.* The geomicrobiology of gold // *ISME J.* 2007. V. 1. P. 567.
27. *Sanyal S.K., Shuster J., Reith F.* Cycling of biogenic elements drives biogeochemical gold cycling // *Earth-Science Rev.* 2019. V. 190. P. 131.
28. *Karthikeyan S., Beveridge T.J.* Pseudomonas aeruginosa biofilms react with and precipitate toxic soluble gold // *Environ. Microbiol.* 2002. V. 4. № 11. P. 667.
29. *Lengke M.F., Ravel B., Fleet M.E., Wanger G., Gordon R.A., Southam G.* Mechanisms of gold bioaccumulation by filamentous cyanobacteria from gold(III)-chloride complex // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. № 20. P. 6304.
30. *Ta C., Brugger J., Pring A., Hocking R.K., Lenahan C.E., Reith F.* Effect of manganese oxide minerals and complexes on gold mobilization and speciation // *Chem. Geol.* 2015. V. 407–408. P. 10.

31. *Cohen D.R., Waite T.D.* Interaction of aqueous Au species with goethite, smectite and kaolinite // *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 2004. V. 4. № 3. P. 279.
32. *Кубракова И.В., Гребнева-Балюк О.Н.* Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 3. С. 195.
33. *Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.Ю., Бурмий Ж.П.* Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 7. С. 6. (*Karandashov V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Z.P.* Stable highly enriched isotopes in routine analysis of rocks, soils, grounds, and sediments by ICP-MS // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 14. P. 1432.)
34. *Chao T.T., Sanzolone R.F.* Decomposition techniques // *J. Geochem. Explor.* 1992. V. 44. № 1–3. P. 65.
35. ГОСТ 6835-2002 Золото и сплавы на его основе. Марки (с Изменением № 1) от 30 сентября 2002. Москва: Стандартиформ, 8 с.
36. ГОСТ 6902-2018 Золото и серебро сусальные. Технические условия от 05 октября 2018. Москва: Стандартиформ, 12 с.