

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ПЕПЛА ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ

© 2023 г. М. С. Ермолин^а, С. Н. Шилобреева^а, П. С. Федотов^а, *

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

*e-mail: fedotov_ps@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Обобщены результаты изучения состава и свойств наночастиц пепла вулканов Ключевской, Толбачик, Кизимен и Шивелуч (Камчатка, Россия). Показано, что концентрация токсичных и потенциально токсичных металлов и металлоидов (Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi) в наночастицах вулканического пепла может в 10–535 раз превышать их концентрацию в исходных полидисперсных образцах. Для наиболее летучих элементов, таких как As, Te, Hg и Bi, выявлены самые высокие коэффициенты концентрирования в диапазоне 100–535. На основании данных, полученных с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц, сделано предположение, что концентрирование перечисленных металлов и металлоидов во фракции наночастиц вулканического пепла происходит, в основном, в результате конденсации данных элементов или их соединений из газовой фазы и образования индивидуальных (отдельных) фаз со средним размером в диапазоне 12–74 нм. Следует отметить, что из вулканических пеплов кислого состава (Кизимена и Шивелуча) наночастиц было выделено примерно на порядок меньше по сравнению с пеплами основного состава (вулканов Толбачика и Ключевского). Данный факт идет вразрез с опубликованными данными, показывающими, что доля тонких фракций пеплов обычно больше для кислых эксплозивных извержений по сравнению с базальтовыми извержениями. Рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона между основностью вулканических пеплов и концентрацией более чем 50 элементов в пеплах и наночастицах пеплов. Найдены элементы с коэффициентом корреляции $|R| > 0.7$, который в соответствии со шкалой Чеддока свидетельствует о высокой степени корреляции. Отмечено, что ряд элементов имеет противоположную корреляцию между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов. Например, Hg и Tl в пепле имеют отрицательную корреляцию, то есть их концентрация уменьшается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц отмечена положительная корреляция их концентрации и основности пепла. Концентрация Ca, No и Eg в пепле увеличивается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц пепла отмечена обратная зависимость. Выявленные закономерности являются неожиданными, они подтверждают уникальные особенности наноструктур и ставят новые вопросы наногеохимии.

Ключевые слова: наночастицы, вулканический пепел, металлы, металлоиды

DOI: 10.31857/S0016752523040040, **EDN:** JGHJSW

ВВЕДЕНИЕ

Природные наночастицы, образующиеся в результате геохимических процессов, повсеместно встречаются в окружающей среде и являются неотъемлемой составляющей Земных экосистем. Однако природные наночастицы стали объектом исследования геохимии только в последние два десятилетия, что связано с развитием новых инструментальных методов анализа. Предложено новое научное направление – наногеохимия (Wang, 2014; Alekseyev, 2019), предметом изучения которой являются геохимические реакции, протекающие в нанометровом размерном диапазоне, особенности образования наноструктур в геологических системах и их влияние на геохимические

процессы (Wang, 2014). Известно, что природные наночастицы могут играть важную роль в природных процессах (Hochella et al., 2019). Например, сделано предположение, что наноминеральные поверхности принимали участие в процессах самосборки протоклетки ранней эволюции стенок клеток бактерий (Xu et al., 2012; Sahai et al., 2017). Показано, что железосодержащие наночастицы как источник питательных элементов способны увеличивать биопродуктивность фитопланктона (Lindenthal et al., 2013; Olgun et al., 2013; Maters et al., 2016) и влиять на геохимический цикл углерода (Bains et al., 2000; Sigman, Boyle, 2000) и, следовательно, на изменение климата (Hochella et al., 2019).

Одним из основных источников природных наночастиц в окружающей среде являются вулканические извержения. По последним оценкам, ежегодный вклад извержений вулканов в общее количество природных наночастиц составляет около 22 млн тонн (Hochella et al., 2019). Во время извержения наночастицы вулканического пепла могут быть выброшены на высоту десятков километров и достигать стратосферы, где затем распространяются вокруг всего Земного шара, годами воздействуя на различные его регионы (Taylor, 2002). Известно, например, что периоды активного вулканизма на нашей планете совпадают с ее глобальным охлаждением (Cather et al., 2009), которое было вызвано поглощением и рассеянием солнечной радиации частицами вулканического пепла в атмосфере (Houghton, 2005).

Огромное количество наночастиц, попадающих в окружающую среду, также оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье человека. Известно, что наночастицы пыли и вулканического пепла токсичны для живых существ и могут иметь канцерогенный эффект (Buzea et al., 2007; Ernst, 2012; Trovato et al., 2018). Наночастицы пепла, обладающие высокой проникающей способностью в организм человека при дыхании, могут вызывать различные заболевания органов дыхания. Важную роль при этом играет химический состав наночастиц (Ernst, 2012; Trovato et al., 2018). Например, показано, что вулканический пепел с высоким содержанием железосодержащих наночастиц может вызывать окислительное повреждение ДНК в мононуклеарных клетках периферической кровеносной системы человека (Hogwell, 2007), поскольку железо способствует образованию вредного гидроксильного радикала при контакте с перекисью водорода (Hogwell, 2007).

Проблема изучения элементного состава микрочастиц вулканического пепла уже давно привлекает внимание ученых. Так, например, более 40 лет назад (Миклишанский и др., 1979) изучен элементный состав частиц пепла, отобранных во время извержения вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) в августе–сентябре 1976 г. Частицы вулканического пепла отбирали из атмосферы на небольшой высоте вблизи текущей лавы на разном расстоянии (до 8 км) от эруптивного центра под газопепловым облаком. Взвешенные в атмосфере частицы пепла пропускали через трехслойный фильтр с размером пор 1.0 и 0.5 мкм для внешнего и внутреннего слоя, соответственно. Кроме этого, образцы частиц отбирали с поверхности земли из свежесыпавшего пепла, после чего просеивали через набор сит (400 и 50 мкм). Полученные в данном исследовании результаты показали, что вулканические газы обогащены Rb, Cs, Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, As и Sb по сравнению со средним составом излившихся лав (Миклишанский и др., 1979). Было также продемонстрировано, что та-

кие элементы, как As, Sb, Cu, Zn и Hg, аккумулируются на поверхности субмикронных частиц вулканического пепла из газовой фазы (Миклишанский и др., 1979). Вследствие этого установлено, что вулканические газы и субмикронные частицы пепла оказывают влияние на поступление данных элементов (As, Sb, Cu, Zn и Hg) в наземные экосистемы (Миклишанский и др., 1979). Тенденция частиц вулканического пепла к аккумуляции Hg, Cu, Zn, Cd, As и других микроэлементов также подтверждена рядом других исследований (Smichowski, 2003; Stracquadanio et al., 2003; Ohki et al., 2016; Ermolin et al., 2018). Следует, однако, отметить, что подавляющее большинство работ посвящено изучению микрочастиц вулканического пепла, в то время как наночастицы по составу и свойствам могут существенно отличаться от микрочастиц в силу уникальных особенностей наноструктур (Ermolin et al., 2018).

Несмотря на развитие новых инструментальных методов анализа и аналитического оборудования, до сих пор существует заметный пробел в исследовании химического состава природных наночастиц и их поведения в окружающей среде. Одной из основных причин этого является сложность выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды для дальнейшего изучения и количественного анализа. Доля наночастиц в полидисперсных образцах окружающей среды, таких как пыль (Ermolin et al., 2017a) и вулканический пепел (Ermolin et al., 2017b), может быть лишь порядка 10^{-2} мас. %, поэтому выделение фракций наночастиц, достаточных для последующего количественного анализа, является непростой и при этом очень важной задачей.

Настоящая работа направлена на выделение и изучение элементного состава наночастиц пепла ряда вулканов Камчатки, а именно Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы

В работе использовали образцы выпавшего пепла извержений вулканов: Толбачик (извержение 2012 г.), Ключевской (извержение 2015 г.), Кизимен (извержение 2011 г.) и Шивелуч (извержение 2010 г.).

Трещинное извержение Толбачика (2012–2013 гг.), начавшееся 27 ноября 2012, было преимущественно эффузивным со средним коэффициентом эксплозивности 15 об. %. Извержение Толбачика началось с раскрытия трещины и фонтанирования лавы в прорыве Меняйлова, который функционировал в течение трех дней (Волынец и др., 2014). Мощные эксплозии, формирующие протяженные пепловые шлейфы, в основном наблюдались в начале извержения. Общая масса

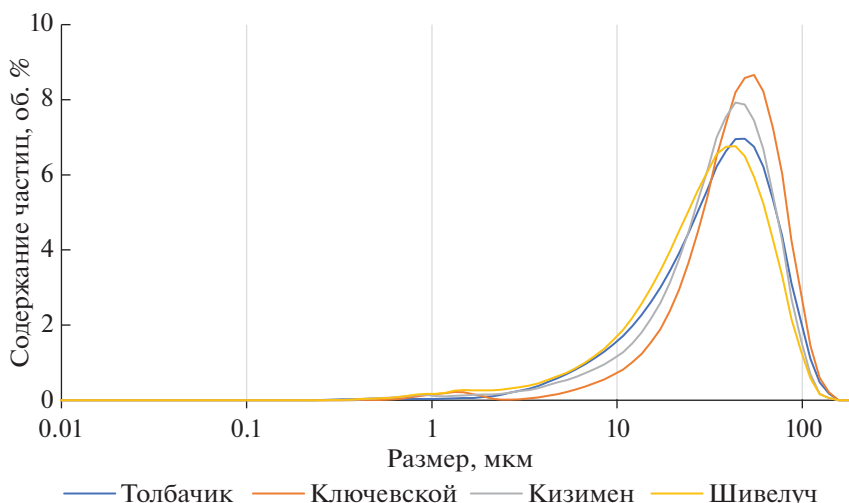


Рис. 1. Размерные распределения пеплов Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча по данным лазерной дифракции.

тефры, изверженной в течение первой недели, оценена примерно в 10^7 т, более половины которой ($5\text{--}6 \times 10^6$ т) было отложено пеплопадами первых двух дней в северном секторе (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Толбачика был отобран 29 ноября 2012. Породы, извергнутые в первые три дня извержения, представлены глиноземистыми трахиандезибазальтами с содержаниями SiO_2 до 55.35% и K_2O до 2.67% (Волынец и др., 2014). Макроскопически это субафировые черные достаточно плотные лавы с редкими фенокристаллами плагиоклаза и субфенокристаллами плагиоклаза, оливина и пироксена (Волынец и др., 2014).

Извержение Ключевского (2015–2016 гг.) началось 4 января 2015 и происходило по стромболианскому типу (Жаринов и др., 2018). С 4 по 13 января на начальном этапе извержения мощные выбросы раскаленных бомб высотой до 300 м были направлены на северо-западный желоб вулкана. С 31 января выбросы происходили в трех направлениях: на юго-восточный, восточный и северо-западный склоны вулкана. Вторая половина извержения характеризуется переходом в эксплозивную фазу. Всего за 63 дня извержения отмечено 14 дней эксплозивной деятельности с выбросами пепла: 4 дня в конце января, 9 дней в период с 15 по 28 февраля и один день — 5 марта перед окончанием извержения. Наиболее мощная эруптивная колонна высотой до 5.5 км над кратером вулкана наблюдалась 15 февраля. Исследуемый образец пепла Ключевского был отобран 14 февраля 2015. По химическому составу пеплы извержения Ключевского 2015 г. относятся к глиноземистым андезибазальтам; по гранулометрическому составу (по классификации песков Е.М. Сергеева) — к пескам мелким (Гирина и др., 2015).

Извержение Кизимена (2010–2013 гг.) началось в ноябре 2010. В феврале 2011 эксплозивная

активность вулкана дополнилась излиянием вязкого лавового потока. Интенсивность эксплозивной деятельности при этом несколько снизилась, а в декабре 2011 прекратилась. Особенностью эксплозивной активности явилось интенсивное, временами непрерывное формирование пирокластических потоков, даже при слабых пепловых выбросах. Общая масса изверженного за 3 мес. пепла составила ~ 10 млн т (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Кизимена был отобран 7 января 2011.

Извержение Шивелуча (2010 г.) началось 28 октября 2010 г. произошло одно из крупнейших извержений после 1980 г. По расчетам (Жаринов, Демянчук, 2013), отложения пепла покрыли площадь 2000 км^2 , а его масса составила 7.8 млн т. По оценкам минимальный объем тефры составил 15 млн т (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Шивелуча был отобран 30 октября 2010.

В настоящей работе оценено размерное распределение исследуемых образцов пепла (рис. 1). Согласно данным, полученным методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500nano), все исследуемые образцы пеплов содержат частицы размером до 140 мкм с максимумами кривых распределения в диапазоне 50–55 мкм. Содержание частиц размером <1 мкм составляет менее 1%, частиц размером 1–50 мкм — 60–75%, а частиц размером >50 мкм — 25–40%.

Выделение наночастиц вулканического пепла

Выделение наночастиц вулканического пепла проводили с использованием метода проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке. Использовали вращающуюся спиральную колонку с внутренним диаметром 1.6 мм и общим объемом 22.5 мл (Институт

аналитического приборостроения РАН, Россия). Соотношение радиусов вращения и обращения барабана колонки составляло 0.55. Перед началом фракционирования навеску образца ВП массой 1 г диспергировали в 10 мл воды. Полученную суспензию образца пепла вводили в колонку с помощью перистальтического насоса (Watson Marlow 120U/DV, Великобритания) со скоростью потока 30 мл/мин. Далее колонку приводили во вращение ($\omega = 800$ об./мин) и на вход колонки подавали жидкость-носитель (воду). Фракцию наночастиц пепла объемом 22.5 мл выделяли при скорости потока жидкости-носителя 0.3 мл/мин. Для детектирования частиц в элюате колонки при длине волны $\lambda = 254$ нм применяли проточный спектрофотометрический детектор (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия).

Для последующего анализа выделенные фракции частиц фильтровали и осаждали на мембраны 20 кДа (Владипор, Россия). Осаждение проводили в фильтрационной ячейке (Millipore, Франция) объемом 10 мл при давлении 3 бар. Фильтры с осажденными частицами высушивали в эксикаторе с силикагелем в течение нескольких суток для последующего кислотного разложения и элементного анализа. Методика выделения наночастиц вулканического пепла подробно описана ранее (Ермолин и др., 2017b).

На всех этапах исследования использовали сверхчистую воду (Type I, ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Millipore Simplicity, Франция).

Разложение и элементный анализ наночастиц вулканического пепла и исходных образцов пепла

Метод разложения наночастиц вулканического пепла подробно описан в статье (Ермолин и др., 2017b). Разложение проводили партиями с использованием системы автоклавного вскрытия с резистивным нагревом. Мембраны с осажденными наночастицами пепла помещали в тефлоновые реакционные емкости автоклавов и добавляли 0.5 мл конц. HNO_3 и 1 мл HCl . Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали по 1 ч при 160, 180 и 200°C. После охлаждения автоклавы открывали, полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.1 мл раствора, содержащего 1 мг/л In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), разбавляли водой до 10 мл. В качестве контрольных опытов описанные выше процедуры проводили в тефлоновых реакционных емкостях без образца; конечные растворы использовали как контрольные. В полученных после разложения наночастиц пепла растворах не наблюдалось взвешенных частиц, что, очевидно, свидетельствует о полном их разложении. К сожалению, полное отсутствие на рынке стандартных образцов минеральных наночастиц не позволяет объективно оценить полноту

разложения наночастиц пеплов в смеси азотной и хлористоводородной кислот.

Для разложения исходных образцов вулканических пеплов использовали другую методику, включающую добавление плавиковой кислоты для разрушения силикатной матрицы. Образцы разлагали в автоклавах в смеси азотной, плавиковой и хлорной кислот по методике, подробно описанной в работе (Karandashev et al., 2017).

Определение элементного состава наночастиц вулканического пепла и исходных образцов вулканического пепла

Для определения элементного состава растворов, полученных после разложения образцов как исходных образцов пепла, так и фракций наночастиц, использовали методы АЭС-ИСП и МС-ИСП. Методики анализа растворов, полученных при разложении исходных образцов пепла и фракций наночастиц, не отличались.

Содержание Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr и Ba в пробах определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, ThermoScientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель VeeSpray, стеклянная распылительная камера циклонного типа, расход плазмообразующего потока аргона 12 л/мин, расход вспомогательного потока аргона 0.5 л/мин, расход потока аргона в распылителе 0.57 л/мин, расход анализируемого образца 1.8 мл/мин.

Содержание 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 в образцах определяли методом МС-ИСП (X-7, ThermoScientific, США) при следующих параметрах работы X-7: 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.

Для проверки правильности результатов анализа образца ВП использовали стандартный образец Granodiorite, SilverPlume, Colorado, GSP-2 (United States Geological Survey). Для всех определяемых элементов результаты их определения в пределах погрешности совпали с аттестованными значениями.

Оценка массы выделенных наночастиц вулканического пепла

Массу выделенных наночастиц вулканического пепла оценивали путем пересчета полученных

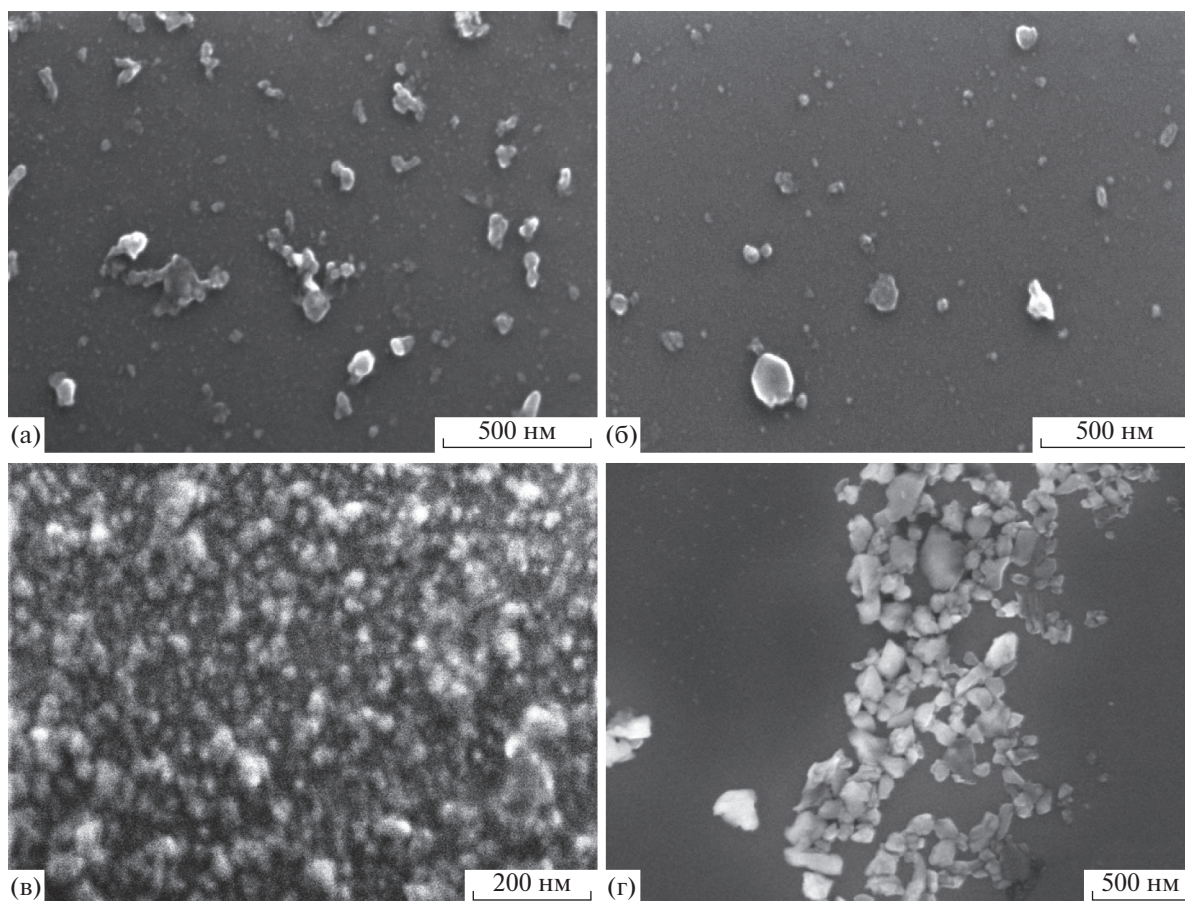


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц пеплов Толбачика (а), Ключевского (б), Кизимена (в) и Шивелуча (г).

в результате анализа абсолютных количеств породообразующих элементов на их оксиды и последующего суммирования полученных масс:

$$m_{\text{наночастицы}} = m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaO}} + m_{\text{K}_2\text{O}} + m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{MgO}} + m_{\text{MnO}}$$

Расчет концентрации элементов в наночастицах вулканического пепла

Концентрации элементов во фракции наночастиц вулканического пепла рассчитывали как отношение абсолютного количества конкретного элемента к рассчитанной массе фракции наночастиц пепла:

$$C_{\text{элемент}} = m_{\text{элемент}} / m_{\text{наночастицы}}$$

Расчет основности вулканического пепла

Основность вулканического пепла, согласно (Pearce 1964), рассчитывали по формуле:

$$\text{Основность} = (\chi_{\text{Na}_2\text{O}} + \chi_{\text{K}_2\text{O}} + \chi_{\text{CaO}} + \chi_{\text{MnO}}) / (\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \chi_{\text{P}_2\text{O}_5} + \chi_{\text{TiO}_2} + \chi_{\text{SiO}_2}),$$

где χ – мольная доля оксида. Поскольку SiO₂ не определяли в процессе анализа вследствие ис-

пользования HF для разложения пеплов, содержание SiO₂ рассчитывали, вычитая сумму содержаний оксидов всех породообразующих элементов из 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Размер и морфология выделенных наночастиц вулканических пеплов

На рис. 2 представлены микрофотографии выделенных фракций наночастиц пеплов вулканов Толбачик, Ключевской, Кизимен и Шивелуч. Частицы пепла в выделенных фракциях имеют размер в диапазоне от 50 до 300 нм, при этом наибольшее количество частиц имеют размер порядка 100 нм.

Элементный состав наночастиц вулканического пепла и исходных образцов пепла

Результаты элементного анализа исходных образцов вулканического пепла и соответствующих фракций наночастиц представлены в табл. 1. Выявлено, что концентрация таких металлов и металлоидов, как Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg,

Таблица 1. Элементный состав исходных образцов и наночастиц пеплов вулканов Толбачик, Ключевской, Кизимен, Шивелуч

Оксид	Концентрация, мас. %											
	Толбачик			Ключевской			Кизимен			Шивелуч		
	исходный пепел	фракция наночастиц	КК*	исходный пепел	фракция наночастиц	КК	исходный пепел	фракция наночастиц	КК	исходный пепел	фракция наночастиц	КК
Na ₂ O	3.8	1.4	<1	3.4	3.2	1	3.5	—	—	4.6	6.2	1
MgO	—	4.4	—	—	4.0	—	—	3.6	—	—	3.8	—
Al ₂ O ₃	16.3	12.2	1	12.7	22.3	2	16.2	20.2	1	14.6	14.3	1
P ₂ O ₅	0.7	4.7	6	0.2	0.4	2	0.14	—	—	0.17	—	—
K ₂ O	2.6	0.7	<1	1.1	0.6	1	1.9	—	—	1.5	—	—
CaO	7.5	4.0	1	8.6	8.8	1	5.4	16.6	3	4.8	24.8	5
TiO ₂	1.9	—	—	1.1	—	—	0.6	—	—	0.5	—	—
MnO	0.2	0.3	2	0.2	0.3	1	0.1	—	—	0.08	—	—
Fe ₂ O ₃	10.5	28.6	3	9.8	14.4	1	5.7	9.1	2	3.9	4.2	1
Элемент	Концентрация, мкг/г											
Li	20	27	1	14	33	2	17	—	—	14	27	2
Be	1.8	1.1	1	0.7	0.6	1	0.9	—	—	1.1	—	—
Sc	23	75	3	16	67	4	12	—	—	12	—	—
V	276	488	2	257	294	1	112	1723	15	89	651	7
Cr	4	—	—	35	—	—	7	—	—	55	—	—
Co	22	56	3	27	33	1	12	—	—	12	—	—
Ni	9	279	31	22	—	—	6	—	—	24	—	—
Cu	242	2351	10	68	921	14	23	—	—	41	1366	34
Zn	103	290	3	84	210	2	48	—	—	59	—	—
Ga	19	32	2	18	26	1	15	—	—	17	—	—
As	3.4	724.8	214	0.6	—	—	1.0	—	—	5.2	—	—
Se	<2.5	305	>122	<0.7	—	—	<1.1	—	—	—	—	—
Rb	64	38	1	15	15	1	36	85	2	27	56	2
Sr	329	261	1	329	493	2	279	903	3	468	986	2
Y	40	51	1	22	27	1	18	28	2	11	57	5
Zr	237	727	3	92	195	2	85	—	—	113	—	—
Nb	7	20	3	2	10	5	3	—	—	2	—	—
Mo	7	35	5	0.8	—	—	1.6	—	—	1.5	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	0.1	6.4	63	0.07	3.1	46	0.09	—	—	0.07	—	—
Cd	—	1.8	—	0.10	3.3	34	—	—	—	0.05	—	—
Sn	1.6	64.6	39	0.9	38	44	0.7	178	264	0.5	66	136
Sb	0.46	—	—	0.32	—	—	0.27	—	—	0.84	—	—
Te	<0.05	27	>535	<0.05	9	>187	—	—	—	—	—	—
Cs	2.2	3.0	1	0.5	1.1	2	1.5	4.1	3	1.0	3.1	3
Ba	582	1047	2	424	713	2	647	3099	5	459	824	2
La	21	38	2	7	13	2	11	40	4	8	32	4
Ce	51	96	2	18	31	2	24	96	4	18	78	4
Pr	7.5	14	2	2.8	4.5	2	3.1	13	4	2.4	11	5
Nd	33	63	2	13	22	2	12	50	4	10	47	5
Sm	7.9	13.5	2	3.5	5.1	1	2.9	10.1	3	2.2	—	—

Таблица 1. Окончание

Оксид	Концентрация, мас. %											
	Толбачик			Ключевской			Кизимен			Шивелуч		
	исходный пепел	фракция нано-частиц	КК*	исходный пепел	фракция нано-частиц	КК	исходный пепел	фракция нано-частиц	КК	исходный пепел	фракция нано-частиц	КК
Eu	2.1	3.2	2	1.1	1.8	2	0.8	—	—	0.7	—	—
Gd	7.7	12.3	2	3.9	5.6	1	2.8	9.2	3	2.2	9.4	4
Tb	1.2	1.8	2	0.7	0.9	1	0.4	—	—	0.3	—	—
Dy	7.2	9.8	1	4.0	5.4	1	2.9	8.8	3	1.8	—	—
Ho	1.5	2.0	1	0.9	1.1	1	0.6	2.6	4	0.4	—	—
Er	4.2	6.1	1	2.5	3.9	2	1.8	10.4	6	1.1	—	—
Tm	0.6	0.8	1	0.4	0.4	1	0.3	—	—	0.2	—	—
Yb	4.0	5.5	1	2.4	3.0	1	1.9	3.3	2	1.1	—	—
Lu	0.64	0.85	1	0.37	0.46	1	0.31	—	—	0.17	—	—
Hf	6.3	16	2	2.5	4.2	2	2.6	—	—	3.1	—	—
Ta	0.47	—	—	0.16	—	—	0.36	—	—	0.21	—	—
W	0.51	—	—	0.12	—	—	0.31	—	—	0.24	—	—
Re	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	0.07	29	400	0.08	36	482	0.10	—	—	—	13	—
Tl	0.2	19	99	0.1	6	82	0.3	4	15	0.2	0.9	4
Pb	7	238	33	3	62	21	4	—	—	7	—	—
Bi	0.10	35	354	0.06	6	106	0.13	—	—	0.08	11	137
Th	3.2	7.9	2	0.6	1.5	2	2.9	—	—	1.3	1.6	1
U	1.7	1.8	1	0.5	0.9	2	1.4	2.3	2	0.8	1.8	2

* Коэффициент концентрирования – отношение концентрации элемента в наночастицах к его концентрации в исходных образцах пепла. Коэффициенты концентрирования округлены до целых значений.

Tl, Pb, Bi в наночастицах вулканического пепла значительно превышает их общую концентрацию в исходных полидисперсных образцах пепла. Коэффициенты концентрирования (КК) Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi в наночастицах вулканического пепла относительно их валового содержания варьируют в диапазоне от 10 до 535 в зависимости от элемента (рис. 3). Для таких элементов как As, Se, Sn, Te, Hg, Tl и Bi выявлены самые высокие коэффициенты концентрирования, достигающие и превышающие 100. Отмечено, что данные элементы (за исключением Sn) обладают наибольшей летучестью по сравнению с другими изучаемыми элементами. Температура кипения исследуемых элементов как параметр, отражающий их летучесть, увеличивается в следующем порядке Hg < As < Se < Cd < Te < Tl < Bi < Pb < Ag < Cu < Sn < Ni (Haynes, 2011). Например, температуры кипения Hg, Te, As, Se, имеющих коэффициенты концентрирования на уровне со-

тен, находятся в диапазоне 350–1000°C. В то же время для редкоземельных элементов, урана и тория (температуры кипения более 3000–4000°C) обнаружены низкие коэффициенты концентрирования, как правило от 1 до 3 (табл. 1). Поскольку элементы, обладающие наибольшей летучестью, концентрируются во фракции наночастиц пепла, можно сделать вывод, что наиболее вероятный механизм их образования – это конденсация данных элементов или их соединений из газовой фазы (Zelenski et al., 2020). Например, в работе (Zelenski et al., 2020) были идентифицированы конденсационные аэрозоли Толбачика следующего состава Ag₂S, Cd, CuO, PbCl₂, PbSO₄, Se, TeO₂, Tl и др. Недавно с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц также было показано, что в пеплах вулканов Толбачик и Ключевской Ni, Zn, Ag, Cd, Tl, Pb, Bi, Te и Hg содержатся в виде

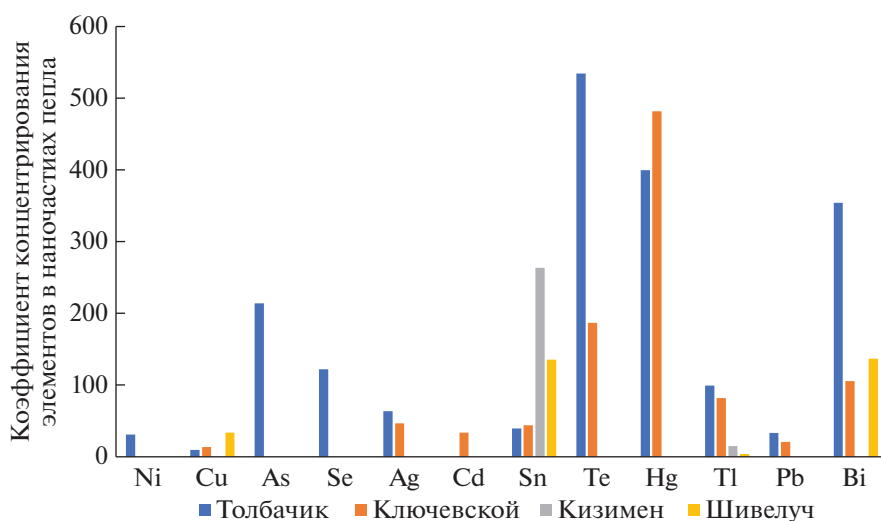


Рис. 3. Коэффициенты концентрирования некоторых элементов в наночастицах вулканического пепла относительно исходных образцов пепла.

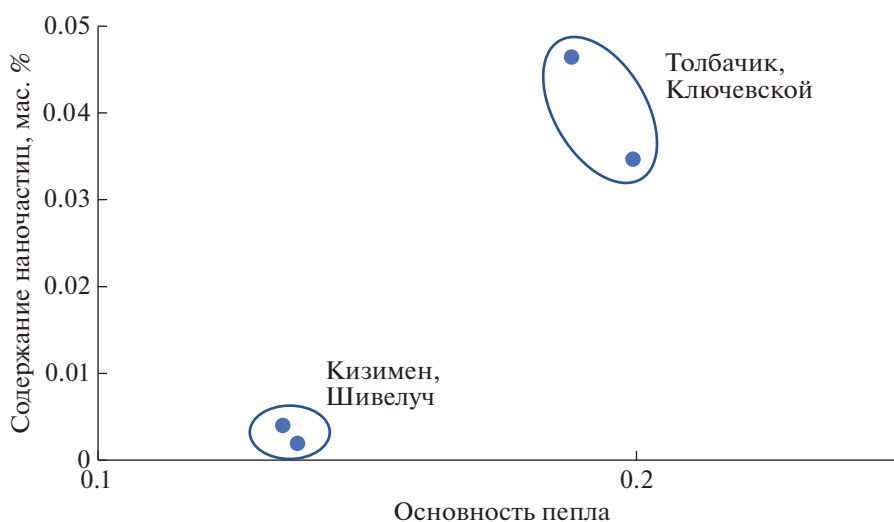


Рис. 4. Зависимость содержания наночастиц в вулканическом пепле от его основности.

индивидуальных (отдельных) наноразмерных фаз со средним размером в диапазоне 12–74 нм в зависимости от элемента (Ermolin et al., 2021). Таким образом, можно предположить, что концентрирование перечисленных металлов и металлоидов во фракции наночастиц вулканического пепла происходит, в основном, в результате образования наночастиц данных элементов.

Содержание наночастиц в вулканическом пепле

Содержание наночастиц, выделенных из полидисперсных образцов пеплов Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча, составило

0.035, 0.046, 0.002 и 0.004% от исходных образцов пепла, соответственно. Построена зависимость содержания наночастиц в пепле от основности вулканического пепла (рис. 4). Показано, что в пеплах кислого состава (вулканов Кизимена, Шивелуча) содержание наночастиц примерно на порядок меньше по сравнению с пеплами основного состава (Толбачик, Ключевской). Данный факт идет вразрез с данными, показывающими, что доля тонких фракций пеплов больше для кислых эксплозивных извержениях по сравнению с базальтовыми извержениями, вероятно, по причине большего содержания газов и вязкости магмы, а также образования большого количества мелкой фракции за счет истирания при движении

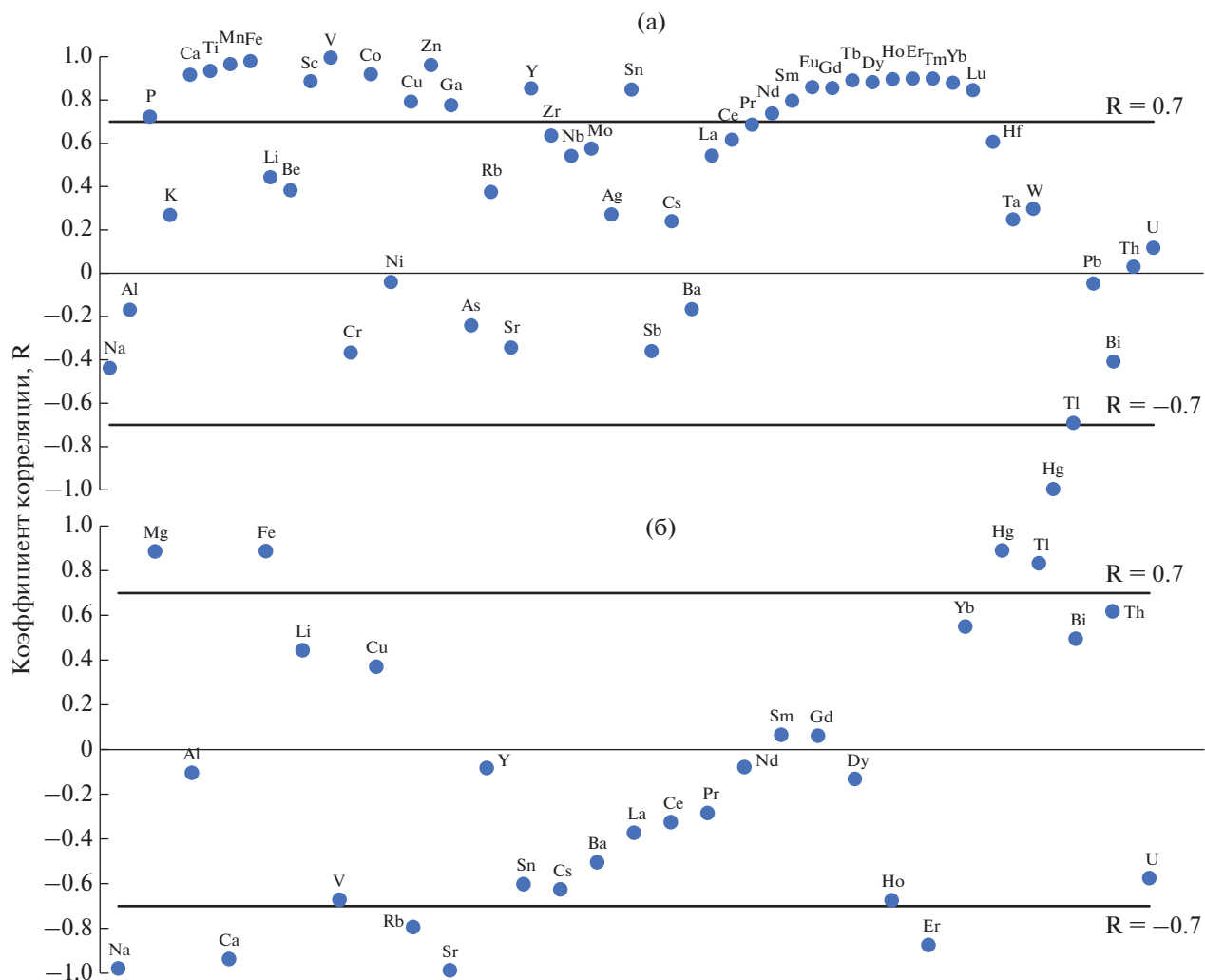


Рис. 5. Корреляция между основностью пеплов и концентрацией различных элементов в пеплах (а) и наночастицах пеплов (б). Элементы приведены на рисунке в порядке увеличения атомной массы.

пирокластического потока (Rose, Durant, 2009). Ранее было показано, что в пеплах кислого состава вулканов Кизимен и Шивелуч независимо от расстояния отбора пробы от вулкана содержится значительно больше пылеватых фракций по сравнению с пеплами базальтовых вулканов Ключевской и Толбачик даже на значительном удалении от вулкана (30–50 км) (Малик, 2019). Кроме того, продемонстрировано, что содержание фракций <10 и <4 мкм в пеплах кислого состава (Кизимена и Шивелуча) составляет 13–24 и 7–13%, соответственно, тогда как в пеплах основного состава (вулканов Толбачика и Ключевской) порядка 6 и 2.7% соответственно (Малик, 2019).

Более низкое содержание фракции наночастиц в пеплах Кизимена и Шивелуча можно отнести к неполному извлечению наночастиц вследствие их агрегирования. При выделении наночастиц с исходного образца также смывается водорастворимая фракция, таким образом, фракцию наночастиц

пепла в ВСК выделяют вместе с водорастворимой фракцией пепла. При этом процесс агрегации наночастиц сильно зависит не только от химического состава самих наночастиц, но и от параметров водной фазы, а именно, ионной силы и рН. Следовательно, водорастворимая фракция пеплов Кизимена и Шивелуча может вызывать агрегацию наночастиц, что приводит к снижению выхода наночастиц. Однако это только предположение, и вопрос оценки содержания наночастиц в пеплах кислого и основного состава требует дальнейшего изучения.

Зависимость элементного состава наночастиц от основности вулканического пепла

Рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона между основностью вулканических пеплов и концентрацией различных элементов в пеплах и наночастицах пеплов (рис. 5), а также проведен

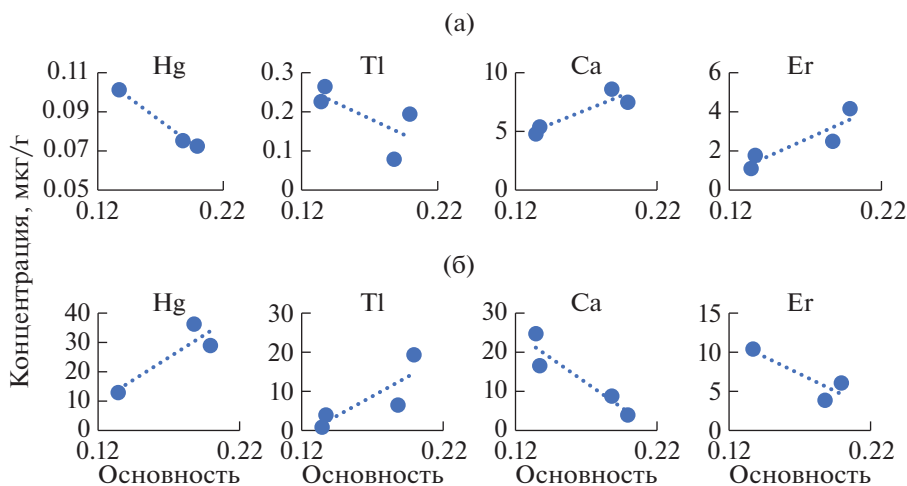


Рис. 6. Зависимость концентрации некоторых элементов в пепле (а) и наночастицах пепла (б) от основности.

линейный регрессионный анализ (рис. 6). Необходимо отметить, что вследствие недостаточной представительности выборки нельзя оценить ее распределение, поэтому следует учитывать, что результаты корреляционного анализа могут быть искажены. Выделены элементы с коэффициентом корреляции $|R| > 0.7$, который в соответствии со шкалой Чеддока свидетельствует о высокой степени корреляции (табл. 2). Отмечено, что ряд элементов имеют различную корреляцию между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов (табл. 2). Например, Hg и Tl в пепле имеют отрицательную корреляцию, то есть их концентрация уменьшается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц отмечена положительная корреляция их концентрации и основности пепла (рис. 6). Концентрация, например, Ca, Ho и Er в пепле увеличивается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц пепла наблюдается обратная зависимость (рис. 6). Возможно, это связано с различными соотношениями минеральных фаз и стекла в пеплах и наночастицах пеплов и, соответственно, с их различными составами. В целом, выявленные закономерности являются неожиданными, однако они подтверждают уни-

кальные особенности наноструктур, в частности, наночастиц вулканического пепла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является первой попыткой найти корреляции между свойствами и составом вулканического пепла и выделенных из них наночастиц. Выявленные закономерности, в частности, прямо противоположная корреляция между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов, являются неожиданными и ставят ряд новых вопросов наногеохимии. Исследования, описанные в настоящей работе, несомненно, требуют продолжения. Целесообразным представляется, прежде всего, сравнительное изучение лав, пеплов и наночастиц пеплов вулканов различных типов из различных регионов Земного шара. Важным также представляется изучение образцов пепла, отобранных на разном расстоянии от эпицентра извержения, поскольку при распространении облака пепла и оседании частиц может происходить их естественное фракционирование. Особенно это имеет значение для высокоэксплозивных извержений, с которыми связано формирование пирокластических потоков, поскольку

Таблица 2. Элементы, имеющие положительную и отрицательную корреляцию $|R| > 0.7$ между основностью пепла и их концентрацией в исходном пепле и наночастицах пепла

Коэффициент корреляции, R	Пепел	Наночастицы пепла
>0.7	P, Ca, Ti, Mn, Fe, Sc, V, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Sn, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	Mg, Fe, Hg, Tl
<-0.7	Hg, Tl	Na, Ca, Rb, Sr, Ho, Er

распространение эруптивных шлейфов от кратерных эксплозий и пепловых облаков пирокластических потоков имеет различный характер, при этом составы кратерных пеплов и пеплов облаков пирокластических потоков также различаются.

Авторы выражают благодарность Н.А. Малик (Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский) за предоставленные образцы вулканических пеплов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях “вода–порода”. *Геохимия*. **64**(4), 343-355.
- Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and nanofluids in “water–rock” interactions. *Geochem. Int.* **64**(4), 343-355.
- Вольнец А.О., Мельников Д.В., Якушев А.И., Грибоедова И.Г. (2014) Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 32-37.
- Гирина О.А., Демянчук Ю.В., Мельников Д.В., Маневич А.Г., Маневич Т.М., Нуждаев А.А., Муравьев Я.Д. (2015) Извержение вулкана Ключевской в 2015 г. и его опасность для авиации. Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 16-20.
- Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И., Карандашев В.К., Федюнина Н.Н., Еськина В.В. (2017а) Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли. *Журн. аналитической химии*. **72**(5), 448-461.
- Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Шкинев В.М. (2017б) Методология выделения и элементного анализа наночастиц вулканического пепла. *Журн. аналитической химии*. **72**(5), 462-471.
- Жаринов Н.А., Демянчук Ю.В. (2013) Крупные эксплозивные извержения вулкана Шивелуч (Камчатка) с частичным разрушением экструзивного купола 28 февраля 2005 г. и 27 октября 2010 г. *Вулканология и сейсмология*, 48-62.
- Жаринов Н.А., Демянчук Ю.В., Борисов И.А. (2018) Извержения вулкана Ключевской в 2015–2016 гг. *Вулканология и сейсмология*, 3-13.
- Малик Н.А., (2019) Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006–2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 160 с.
- Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Савельев Б.В. (1979) О геохимической роли поступления химических элементов с летучей компонентой активного вулканизма. *Геохимия*, 1652-1661.
- Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. (2007) Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*. **2**(4), MR17-MR71.
- Cather S.M., Dunbar N.W., McDowell F.W., McIntosh W.C., Scholle P.A. (2009) Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse-silicic large igneous province (SLIP) hypothesis. *Geosphere*. **5**(3), 315-324.
- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. (2018) Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale. *Chemosphere*. **200**, 16-22.
- Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Fedyunina N.N., Fedotov P.S. (2021) Nanospeciation of metals and metalloids in volcanic ash using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemosphere*. **281**, 130950.
- Ernst W.G. (2012) Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns. *J. Asian Earth Sci.* **59**, 108-126
- Haynes W.M. (2011) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Ed.
- Hochella M.F., Mogk D.W., Ranville J., Allen I.C., Luther G.W., Marr L.C., McGrail B.P., Murayama M., Qafoku N.P., Rosso K.M., Sahai N., Schroeder P.A., Vikesland P., Westerhoff P., Yang Y. (2019) Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science*. **363**(6434), 1414.
- Horwell C.J. (2007) Grain-size analysis of volcanic ash for the rapid assessment of respiratory health hazard. *J. Environ. Monit.* **9**(10), 1107-1115.
- Houghton J. (2005) Global warming. *Reports Prog. Phys.* **68**(6), 1343-1403.
- Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Z.P. (2017) Stable Highly Enriched Isotopes in Routine Analysis of Rocks, Soils, Grounds, and Sediments by ICP-MS. *Inorg. Mater.* **53**, 1432-1441.
- Lindenthal A., Langmann B., Pätsch J., Lorkowski I., Hort M. (2013) The ocean response to volcanic iron fertilisation after the eruption of Kasatochi volcano: A regional-scale biogeochemical ocean model study. *Biogeosciences*. **10**(6), 3715-3729.
- Maters E.C., Delmelle P., Bonneville S. (2016) Atmospheric Processing of Volcanic Glass: Effects on Iron Solubility and Redox Speciation. *Environ. Sci. Technol.* **50**(10), 5033-5040.
- Ohki A., Nakajima T., Hayashi K. et al. (2016) Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan. *Toxicol. Environ. Chem.* **2248**, 1-9.
- Olgun N., Duggen S., Andronico D., Kutterolf S., Croot P.L., Giammanco S., Censi P., Randazzo L. (2013) 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.* **152**, 32-42.
- Pearce M.L. (1964) Solubility of Carbon Dioxide and Variation of Oxygen Ion Activity in Soda-Silica Melts. *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 342-347.
- Poulton S.W., Raiswell R. (2005) Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chem. Geol.* **218**(3-4), 203-221.
- Rose W.I., Durant A.J. (2009) Fine ash content of explosive eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **186**, 32-39.
- Sahai N., Kaddour H., Dalai P., Wang Z., Bass G., Gao M. (2017) Mineral Surface Chemistry and Nanoparticle-ag-

- gregation Control Membrane Self-Assembly. *Sci. Rep.* **7**, 434128.
- Smichowski P. (2003) Trace elements content in size-classified volcanic ashes as determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchem. J.* **75**, 109-117.
- Stracquadanio M., Dinelli E., Trombini C. (2003) Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. *J. Environ. Monit.* **5**, 984-988.
- Taylor D.A. (2002) Dust in the wind. *Environ. Health Perspect.* **110**(2), A80-A87.
- Trovato M.C., Andronico D., Sciacchitano S., Ruggeri R.M., Picerno I., Di Pietro A., Visalli G. (2018) Nanostructures: Between natural environment and medical practice. *Rev. Environ. Health.* **33**(3), 295-307.
- Wang Y. (2014) Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem. Geol.* **378**, 1-23.
- Xu J., Campbell J.M., Zhang N., Hickey W.J., Sahai N. (2012) Did Mineral Surface Chemistry and Toxicity Contribute to Evolution of Microbial Extracellular Polymeric Substances? *Astrobiology.* **12**(8), 785-798.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Taran Y., Kovalskii A.M. (2020) Mineralogy and Origin of Aerosol From an Arc Basaltic Eruption: Case Study of Tolbachik Volcano, Kamchatka. *Geochemistry, Geophys Geosystems.* **21**, 1-30.