

The impact of nanomaterials on Earth systems

Michael F. Hochella, Jr. (1)

(1) University Distinguished Professor (Emeritus), Department of Geosciences, Virginia Tech, Blacksburg, VA, USA.

Abstract

As our group has written about before, particularly in our highly cited Science article (Hochella et al., 2019), nanomaterials are critical components in the Earth system's past, present, and future characteristics and behavior. They have been present since Earth's origin in great abundance. Life, from the earliest cells to modern humans, has evolved in intimate association with naturally occurring nanomaterials. This synergy began to shift considerably with human industrialization. Particularly since the Industrial Revolution some two-and-a-half centuries ago, incidental nanomaterials (produced unintentionally by human activity) have been continuously produced and distributed worldwide. In some areas, they now rival the amount of naturally occurring nanomaterials. In the past half-century, engineered nanomaterials have been produced in very small amounts relative to the other two types of nanomaterials, but still in large enough quantities to make them a consequential component of the planet. All nanomaterials, regardless of their origin, have distinct chemical and physical properties throughout their size range, clearly setting them apart from their macroscopic equivalents and necessitating careful study. Following major advances in experimental, computational, analytical, and field approaches, it is becoming possible to better assess and understand all types and origins of nanomaterials in the Earth system. It is also now possible to frame their immediate and long-term impact on environmental and human health at local, regional, and global scales.

For this symposium on the topic of metal contamination by agricultural, industrial and mining activities, and especially mineral processes and bioavailability, I have chosen two examples from our work that are particularly relevant to this theme. The first example is from the Clark Fork River Superfund Complex (western Montana, USA) which is the largest contaminated site in the United States apart from the nuclear fuel/weapons-contaminated sites managed by the U.S. Department of Energy. The Clark Fork contamination is due to base-metal mining that started in this area in the 1860's. Considerable amounts of metals (mainly Pb, Zn, Cu, and As) at toxic concentrations were spread atmospherically, and also distributed down hydrologic gradient from the original mining areas. Extensive transmission electron microscopy (TEM) observations revealed for the first time the key secondary mineral formation as a result of the breakdown of sulfides and silicates in oxic, acidic soil-sediment-solution environments. It was determined that the contaminant metals were taken up by several nanoscale secondary iron and manganese oxide minerals and amorphous aluminosilicates. Clays also carried significant amounts of Cu and Zn.

In a second example of the nanoscience principals given above, we have discovered that burning coal generates large quantities of otherwise rare Magnéli phase titanium suboxides in the nanosize domain from macroscopic TiO₂ minerals naturally present in coal. These nanoscale Magnéli phases, which we have shown now to be spread globally via atmospheric transport, are toxic to mammalian airways and lungs, including in humans. Therefore, these incidental nanophases are likely a significant environmental pollutant, especially in geographic regions where coal combustion is a major contributor to atmospheric particulate matter. It is clear that further toxicology studies are necessary and future assessments of the impact of these nanoparticles on human health is warranted.

Resumen

Tal y como ha publicado previamente nuestro grupo, particularmente en nuestro artículo altamente citado de Science (Hochella et al., 2019), los nanomateriales son componentes críticos para las características y el comportamiento pasado, presente y futuro del sistema de la Tierra. Han estado presentes desde el origen de la Tierra en gran abundancia. La vida, desde las primeras células hasta los humanos modernos, ha evolucionado en íntima asociación con los nanomateriales naturales. Esta sinergia comenzó a cambiar considerablemente con la industrialización humana. Particularmente, desde la Revolución Industrial hace unos dos siglos y medio, los nanomateriales incidentales (producidos de forma no intencional por la actividad humana) se han producido y distribuido continuamente en todo el mundo. En algunas áreas, ahora rivalizan en cantidad con los nanomateriales naturales. En el último medio siglo, los nanomateriales de ingeniería se han producido en cantidades muy pequeñas en relación

a los otros dos tipos de nanomateriales, pero en cantidades lo suficientemente importantes como para convertirlos en un componente importante del planeta. Todos los nanomateriales, independientemente de su origen, tienen distintas propiedades químicas y físicas en todo su rango de tamaño, lo que los distingue claramente de sus equivalentes macroscópicos y requiere un estudio cuidadoso. Tras los importantes avances en los enfoques experimentales, computacionales, analíticos y de campo, cada vez es posible evaluar y comprender mejor todos los tipos y orígenes de los nanomateriales en el sistema terrestre. Ahora también es posible enmarcar su impacto inmediato y a largo plazo en la salud ambiental y humana a escala local, regional y mundial.

Para este simposio sobre el tema de la contaminación de metales por actividades agrícolas, industriales y mineras, y especialmente los procesos minerales y la biodisponibilidad, he elegido dos ejemplos de nuestro trabajo que son particularmente relevantes para este tema. El primer ejemplo es del complejo Superfund del río Clark Fork (oeste de Montana, EE. UU.), que es el mayor lugar contaminado de los Estados Unidos, sin considerar los lugares contaminados con armas o combustibles nucleares administrados por el Departamento de Energía de los EE. UU. La contaminación de Clark Fork se debe a la minería de metales básicos que comenzó en esta área en la década de 1860. Cantidades considerables de metales (principalmente Pb, Zn, Cu y As) en concentraciones tóxicas se dispersaron atmosféricamente y también se distribuyeron por gradiente hidrológico desde las áreas mineras originales. Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelaron por primera vez la formación de minerales secundarios clave como resultado de la descomposición de sulfuros y silicatos en soluciones suelo-sedimento con ambientes oxidantes y ácidos. Se determinó que los metales contaminantes fueron absorbidos a nanoescala por varios minerales secundarios del grupo de los óxidos de hierro y manganeso y aluminosilicatos amorfos. Las arcillas también contenían cantidades significativas de Cu y Zn.

En un segundo ejemplo de los principios de la nanociencia comentados anteriormente, hemos descubierto que la quema de carbón genera grandes cantidades de subóxidos de titanio de fase Magnéli, que de otro modo serían raros, en el dominio de tamaño nanométrico a partir de minerales macroscópicos de TiO_2 presentes de forma natural en el carbón. Estas fases Magnéli a nanoescala, que ahora hemos demostrado que se propagan globalmente a través del transporte atmosférico, son tóxicas para las vías respiratorias y los pulmones de los mamíferos, incluidos los humanos. Por lo tanto, estas nanofases incidentales son probablemente un importante contaminante ambiental, especialmente en regiones geográficas donde la combustión del carbón es un importante contribuyente a las partículas atmosféricas. Está claro que se necesitan más estudios de toxicología y se justifican evaluaciones futuras del impacto de estas nanopartículas en la salud humana.

Key-words: Natural, incidental, and engineered nanomaterials, Clark Fork, metal adsorption, Magnéli phase nanoparticles.

Reference

Hochella Jr., M.F., Mogk DW, Ranville, J., Allen, I.C. y 10 más (2019) Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science*, **363**, eaau8299. DOI:10.1126/science.aau8299