

Микроминеральный состав и морфология пылевых частиц приземного аэрозоля в Московском мегаполисе зимой

Д.П. Губанова^{✉1}, С.С. Ильенок², А.В. Таловская^{2*}

¹Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3, стр. 1

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 26.02.2025;
после доработки 28.03.2025;
принята к печати 08.04.2025

Морфология и состав аэрозольных частиц определяют реакционную способность аэрозолей, обуславливающую их активность в атмосферных гетерогенных процессах, влияющих на оптические, радиационные и химические свойства атмосферы. Кроме того, строение и минеральный состав частиц служат индикаторами антропогенных и природных источников эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду. Однако сведений о морфологических характеристиках атмосферных аэрозолей все еще недостаточно. В данной работе исследованы минерально-вещественные характеристики пылевых аэрозольных частиц, что позволило выявить и идентифицировать природные и техногенные образования в составе аэрозолей в приземном слое атмосферы в Московском мегаполисе в зимний период. Обнаружены микрочастицы, содержащие широкий спектр потенциально токсичных элементов — тяжелых металлов и металлоидов техногенного или смешанного происхождения. Выделены наиболее распространенные группы металлосодержащих микрочастиц в приземном аэрозоле: 1) сульфаты (преимущественно Ba, Sr); 2) сульфиды (Fe, Sb, Pb); 3) оксиды (Fe, W, Cu, As, Cd, Pb); 4) интерметаллиды (Pb–Sn–Zn, Pb–Zn, Cu–Zn, Cu–Pb, Te–Sb–Al–Bi, Fe–Ni–Cu–SnFe–Cr–Ni); 5) самородные металлы (Fe, Ni, Zn, Zr, Te, W, Pb). Оценено распределение элементов на поверхности фильтра с аэрозольной пробой и установлено, что большая часть микроминералов в пылевых частицах аэрозолей зимой в Москве представлена кальциевыми фазами, меньшая — силикатными и алюмосиликатными. Полученные результаты дополняют сведения о морфологии и микроминеральном составе аэрозолей в приземном воздухе мегаполиса и могут быть полезными как для уточнения роли аэрозольных частиц в атмосферных гетерогенных процессах, приводящих к изменению климата, так и для решения прикладных экологических задач.

Ключевые слова: атмосфера, аэрозоль, антропогенные и минеральные частицы, морфология, концентрация, метеорологические параметры, зима, Москва; atmosphere, aerosol, morphology, antropogenic and mineral particles, concentration, meteorological parameters, winter, Moscow.

Введение

На протяжении нескольких последних десятилетий свойства атмосферных аэрозолей являются предметом пристального внимания научного сообщества, что обусловлено их влиянием на состав, оптические характеристики, химическую активность и радиационный режим атмосферы, климат Земли, состояние экосистем, а также здоровье и жизнедеятельность людей [1, 2]. Однако некоторые пробелы в знаниях об аэрозолях все еще остаются, в том числе в области исследования морфологии и минералогии отдельных аэрозольных частиц и их внутреннего (наличие однородных объектов или агрегатов из объектов различных фаз внутри одной и той же

частицы) или внешнего (разделенные в воздухе объекты) смешивания [3, 4].

Под «морфологией» частицы в данном случае понимаются форма, размер, топология (например, наличие выпуклых или вогнутых областей на поверхности частицы или фракталоподобных структур) и геометрическое распределение компонентов с различными физико-химическими характеристиками внутри частицы. Форма и размер аэрозольных частиц влияют на их оптические и аэродинамические свойства, определяя эффективность их взаимодействия с электромагнитным излучением, скорость осаждения, способность проникновения и оседания в легкие человека. Геометрическое распределение различных составляющих связано со способностью частиц взаимодействовать с другими компонентами атмосферы, рассеивать или поглощать электромагнитное излучение, образовывать облачные капли в результате конденсации водяного пара

* Дина Петровна Губанова (gubanova@ifaran.ru); Сергей Сергеевич Ильенок (ilenokss@tpu.ru); Анна Валерьевна Таловская (talovskaya@tpu.ru).

и ледяные зародыши. От топологии и геометрического распределения компонентов в частице зависят протекание различных гетерогенных химических реакций, процессов старения аэрозолей и облакообразования, а также радиационный баланс атмосферы [3]. Кроме того, топология частицы связана со способностью конденсации других веществ и материалов из газовой фазы и может влиять на токсичность частиц. Также она определяет скорость роста массы вторичного органического аэрозоля (например, образование при горении фрактальных частиц сажи, играющих ключевую роль в радиационном воздействии антропогенного аэрозоля [3, 5]).

В последние годы в мире интенсивно исследуется морфология аэрозольных частиц различной природы и химического состава. С этой целью развиты и получили широкое распространение электронно-зондовые методы [6–8]. Применение электронной микроскопии позволяет определить характеристики отдельных аэрозольных частиц, указывающие на их источники, генезис, реакционную способность, перенос и химическую трансформацию. К настоящему моменту на эту тему опубликовано множество работ, например [7–12]. В некоторых регионах России подобные исследования аэрозольных частиц проводятся эпизодически. В частности, известны работы, связанные с изучением морфологии и состава углеродсодержащих аэрозолей различной природы [13–15], вещественного состава и морфологии твердых частиц в снежном покрове [16–20], пылевых аэрозолей [20].

Пылевая фракция частиц вносит основной вклад в общую массу атмосферных аэрозолей (более 80% вместе с морской солью в глобальном масштабе) [21]. Ее большая часть имеет естественную природу, однако на антропогенные источники атмосферной пыли может приходиться до 25% [22]. Пыль, образующаяся в результате человеческой деятельности, представляет опасность для окружающей среды и здоровья населения, поскольку может содержать потенциально токсичные элементы (W, V, Mo, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Sb, Bi). Поэтому в настоящее время уделяется пристальное внимание изучению состава и морфологической структуры атмосферной и дорожной пыли в крупных городах и промышленных центрах РФ.

Москва – самый крупный мегаполис в Европе, в котором активно развивается городская инфраструктура, связанная с реконструкцией и созданием новых промышленных, деловых и жилых районов, социальных и административных объектов, транспортных узлов и магистралей. Это подразумевает образование и перераспределение по территории города различных локальных антропогенных источников загрязняющих примесей, из которых пылевая компонента является самой визуально заметной и неблагоприятно влияющей на окружающую среду. На протяжении последнего десятилетия в разных микрорайонах Москвы проводится геохимический анализ дорожной пыли и придорожных почв [23–26], изучается химический состав твердых частиц в системе «атмосфера – снег – дорожная пыль – почвы –

поверхностные воды» [25, 27]. Однако почти отсутствуют сведения о морфологии атмосферных аэрозолей вообще и их пылевой компоненты в частности в приземном слое воздуха Московской агломерации. При участии авторов настоящего исследования в последние годы были опубликованы статьи, посвященные морфологическим свойствам частиц биоаэрозолей [28, 29], частиц алюмосиликатной группы преимущественно природного (почвенного) происхождения, а также антропогенных углерод- и серосодержащих частиц или их агломератов [30].

Цель настоящей работы – изучение и анализ морфологических характеристик и микроминерального состава пылевых частиц в приземном воздухе Москвы, содержащих антропогенные металлы. Результаты исследования будут способствовать устранению пробелов в знаниях о морфологии техногенных образований в составе атмосферных аэрозолей Московского мегаполиса и дополнению сведений о геохимических характеристиках атмосферной и дорожной пыли, полученных другими авторами.

Материалы и методы

Предметом исследований являются минерально-вещественные характеристики пылевых аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы в г. Москве в январе 2023 г. Зимний период был выбран с учетом снижения влияния подстилающей поверхности как источника эмиссии природных минеральных частиц и повышения интенсивности источников техногенных образований, содержащих потенциально токсичные элементы. Природные частицы характеризуются преимущественно терригенным происхождением, а зимой их дополнительным источником в городских условиях служат противогололедные реагенты на основе смеси технической соли с песком, гранитной или мраморной крошкой. Под техногенными образованиями понимаются микрочастицы или микрофазы, генерируемые при эксплуатации транспортных средств, в производственных процессах или оторванные этими процессами от своего природного положения.

Отбор проб производился в ходе комплексных натуральных наблюдений за характеристиками атмосферных аэрозолей в приземном воздухе Москвы, осуществляемых Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН (далее ИФА РАН) [31]. Пункт наблюдений расположен в административно-культурном центре столицы, во дворе ИФА РАН (Пыжевский пер., д. 3, стр. 1). Данный район характеризуется плотной застройкой административными и жилыми зданиями различной этажности, густой сетью автодорог с малой и средней интенсивностью движения, отсутствием промышленных предприятий и лесопарковых зон, запечатанностью почв и грунтов асфальтобетонными покрытиями и тротуарной плиткой.

Аэрозольные пробы отбирались на высоте 2 м от подстилающей поверхности на гидрофобные мембранные фильтры из политетрафторэтилена

с помощью малообъемного пробоотборника воздуха с расходом 50 л/мин. Время отбора проб составляло 22–26 ч в разные дни в зависимости от синоптической обстановки и метеорологических условий, а объем прокачанного воздуха в пробе — 110–130 м³. Всего было исследовано восемь аэрозольных проб, собранных в период с 9 по 31 января 2023 г.

Морфологическая структура и размеры отдельных микрочастиц изучались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» при отделении геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета. Изображения были получены в режиме низкого вакуума с помощью детектора обратно-рассеянных электронов. Для электронно-микроскопических исследований вырезались наиболее запыленные участки фильтров, наносились на проводящий двусторонний скотч и обдувались сжатым воздухом. Методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью аналитической приставки к электронному микроскопу (энергодисперсионного спектрометра BrukerX@Flash 5010) определялся элементный состав микрочастиц и оценивалось распределение макроэлементов.

При интерпретации полученных результатов дополнительно привлекались данные о других физико-химических характеристиках аэрозольных частиц (массовая концентрация, распределение по размерам, элементный состав), полученные в ходе комплексных наблюдений в ИФА РАН, а также сведения о метеорологических параметрах, измеренных с временным разрешением 3 ч на московской городской метеостанции «Балчуг», расположенной поблизости (850 м в направлении ССВ) от ИФА РАН [31, 32].

Результаты и обсуждение

Метеорологические условия наблюдений

Анализ данных метеорологических наблюдений за 10-летний период (2014–2023 гг.) показал, что январь 2023 г. по основным метеорологическим параметрам незначительно отличался от многолетних средних, характерных для Москвы. В табл. 1 представлены статистические среднemesячные показатели метеорологических параметров (температура *T* и относительная влажность воздуха *RH*, атмосферное давление *P* и скорость ветра *WS*) в 2023 г. в сравнении со средними величинами за предыдущие 2014–2022 гг., а на рис. 1 — временная изменчивость метеорологических параметров.

Таблица 1

Статистические среднemesячные показатели метеорологических параметров в Москве в январе

Период	Показатель	Параметр			
		<i>T</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	<i>RH</i> , %	<i>WS</i> , м/с
2014–2022 гг.	Среднее	–5,9	746	85	1,26
	СКО	3,0	3	2	0,15
	Max	0,1	751	88	1,45
	Min	–10,5	742	82	1,00
2023 г.	Среднее	–4,8	753	81	1,49

Среднemesячная температура воздуха в январе 2023 г. на 1,1 °C превышала многолетнее среднее значение, атмосферное давление и скорость ветра были немного выше не только многолетних средних, но и многолетних максимальных величин, а относительная влажность воздуха, наоборот, на 1% ниже многолетнего минимального значения (табл. 1).

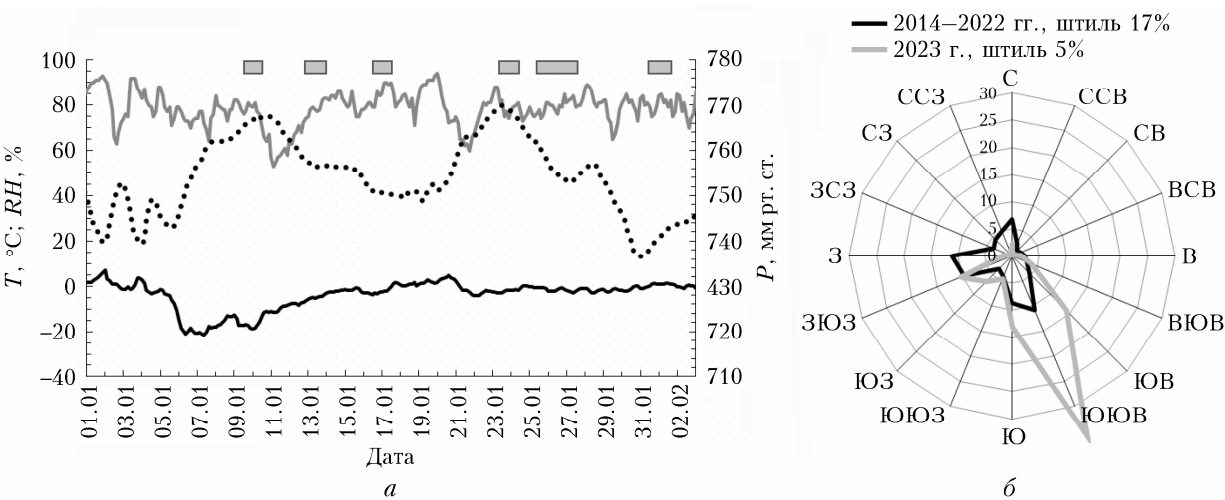


Рис. 1. Метеорологические условия наблюдений в Москве в январе 2023 г.: *a* — временной ход атмосферного давления (серая кривая), температуры (черная кривая) и относительной влажности (пунктирная кривая) воздуха; *б* — роза ветров в сравнении с многолетней средней розой ветров в январе. Здесь и на рис. 2 серыми прямоугольниками обозначены периоды отбора аэрозольных проб на морфологический анализ

В целом январь 2023 г. отличался изменчивостью погодных условий. Аномально теплая погода и оттепели перемежались морозами, в том числе сильными (см. рис. 1, *а*). Этот месяц оказался бедным на осадки (55% от месячной нормы) и самым сухим январем с 2011 г. [33]. Однако на протяжении всего месяца лежал устойчивый снежный покров с максимальной высотой 29 см, уступающей многолетним максимальным значениям [34]. Вследствие больших перепадов температуры и гололеда снежный покров был сильно уплотненным и обледеневшим [33], что затрудняло возможную эмиссию твердых частиц с подстилающей поверхности в приземный слой атмосферы.

Роза ветров в январе 2023 г. качественно повторяет многолетнюю розу ветров в Москве в январе с преобладанием ветра ЮЮВ и ЗЮЗ направлений (рис. 1, *б*). Это подтверждается и результатами траекторного анализа, выполненного с помощью модели HYSPLIT-4 [35].

Аэрозольное загрязнение атмосферы г. Москвы в исследуемый период

Доминирование воздушных масс ЮВ и ЮЮВ направлений способствовало возникновению эпизодов кратковременного (в течение 1–2 сут) аномального роста в приземном воздухе Москвы концентрации фракций аэрозолей с частицами диаметром не более 2,5 мкм ($PM_{2,5}$) и 10 мкм (PM_{10}). Этот рост обусловил превышение среднесуточной

ПДК (60 мкг/м³) PM_{10} 16 января 2023 г. Среднесуточная ПДК $PM_{2,5}$ (35 мкг/м³), а также максимально разовые ПДК обеих фракций частиц (300 и 160 мкг/м³ для PM_{10} и $PM_{2,5}$ соответственно [36]) не были достигнуты (рис. 2). Однако эти эпизоды вызвали заметный рост среднесуточной массовой концентрации PM_{10} в Москве в январе 2023 г. (табл. 2).

Таблица 2

Среднемесячные статистические показатели массовой концентрации $PM_{2,5}$ и PM_{10} в январе по данным наблюдений ИФА РАН

Период	Показатель	Массовая концентрация, мкг/м ³	
		$PM_{2,5}$	PM_{10}
2020–2022 гг.	Среднее	8,4	12,0
	Max	12,9	15,5
	Min	4,9	8,1
2023 г.	Среднее	7,3	18,8

Нетипичное аэрозольное загрязнение приземного слоя атмосферы Москвы изредка происходит в результате дальнего или регионального переноса аэрозолей горения и/или пыли из районов пыльных бурь и пожаров [31, 37, 38]. Как правило, с воздушными массами ЮВ направления осуществляется дальний перенос пыли из аридных и семиаридных районов юга европейской части России.

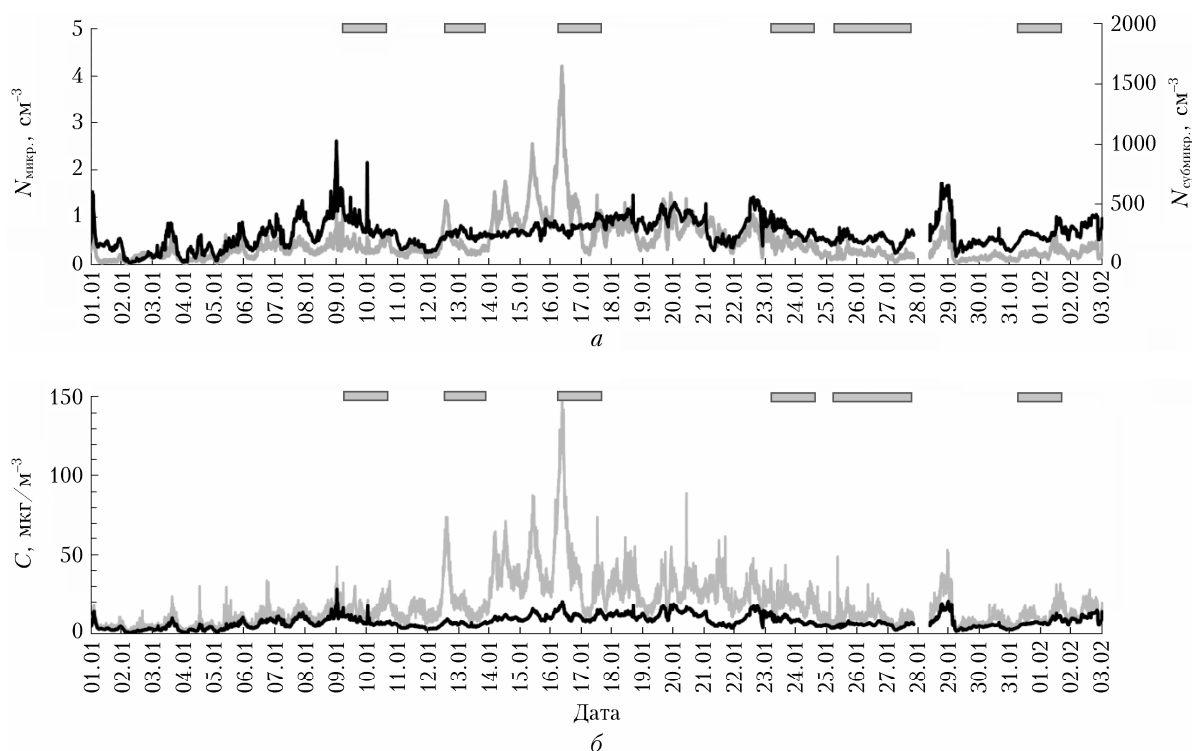


Рис. 2. Временной ход (5-минутный интервал измерений) концентрации атмосферных аэрозолей в Москве в январе 2023 г.: *а* – счетной концентрации субмикронной ($d = 0,2-1$ мкм) (черная кривая) и микронной ($d = 1-10$ мкм) (серая кривая) фракций частиц; *б* – массовой концентрации $PM_{2,5}$ (черная кривая) и PM_{10} (серая кривая)

Он обуславливает изменение дисперсного и элементного составов аэрозолей в приземном слое атмосферы Московского региона, увеличивая концентрацию грубодисперсной фракции частиц и литофильных элементов (Al, Ba, Li, Mg, Na, K, Ca, Fe, Th, La) [38]. Однако во время юго-восточного переноса воздушных масс в январе 2023 г. такие изменения в счетном распределении частиц по размерам и в геохимическом спектре не были выявлены. Установленное распределение частиц по размерам имеет типичную для городского аэрозоля форму и хорошо описывается логарифмически нормальным законом [1].

На рис. 3 приведены элементный состав и коэффициенты обогащения (enrichment factor — EF) элементами аэрозолей в приземном слое атмосферы в Москве в январе в 2020, 2021 и 2023 гг. по данным наблюдений в ИФА РАН. Коэффициенты обогащения рассчитывались для оценки возможных источников элементов по известной формуле [23–27, 31]. В качестве опорного элемента был выбран La, содержание которого в атмосферном аэрозоле в Москве почти не изменяется и который не поступает из антропогенных источников. При расчетах использовали значения кларков, установленные в [39]. Элементный состав аэрозольных частиц

в январе 2023 г. имел большое сходство с таковым в другие годы как по массовой концентрации элементов, так и по величине EF . Основные отличия связаны с изменчивостью содержания в аэрозольных частицах антропогенных ($EF > 10$), обладающих потенциальной высокой токсичностью, элементов Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As.

Следует отметить, что по данным многолетних наблюдений [23–27, 31, 37, 38] дорожная пыль и атмосферные аэрозоли в Москве характеризуются повышенным содержанием потенциально токсичных элементов (в основном тяжелых металлов и металлоидов), а также S и Se. Высокие значения коэффициента обогащения свидетельствуют об антропогенной природе потенциально токсичных тяжелых металлов и металлоидов: Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, W, Re, Pb, Bi. Их техногенные источники в мегаполисе связаны с износом тормозных колодок, истиранием шин, выхлопными газами автомобилей, выбросами предприятий микроэлектроники, приборостроения, металлообработки, нефтеперерабатывающей, химической, резиновой промышленности [27, 40].

Высокое обогащение Re атмосферных аэрозолей в Москве может быть вызвано не только его применением при получении сплавов для приборострое-

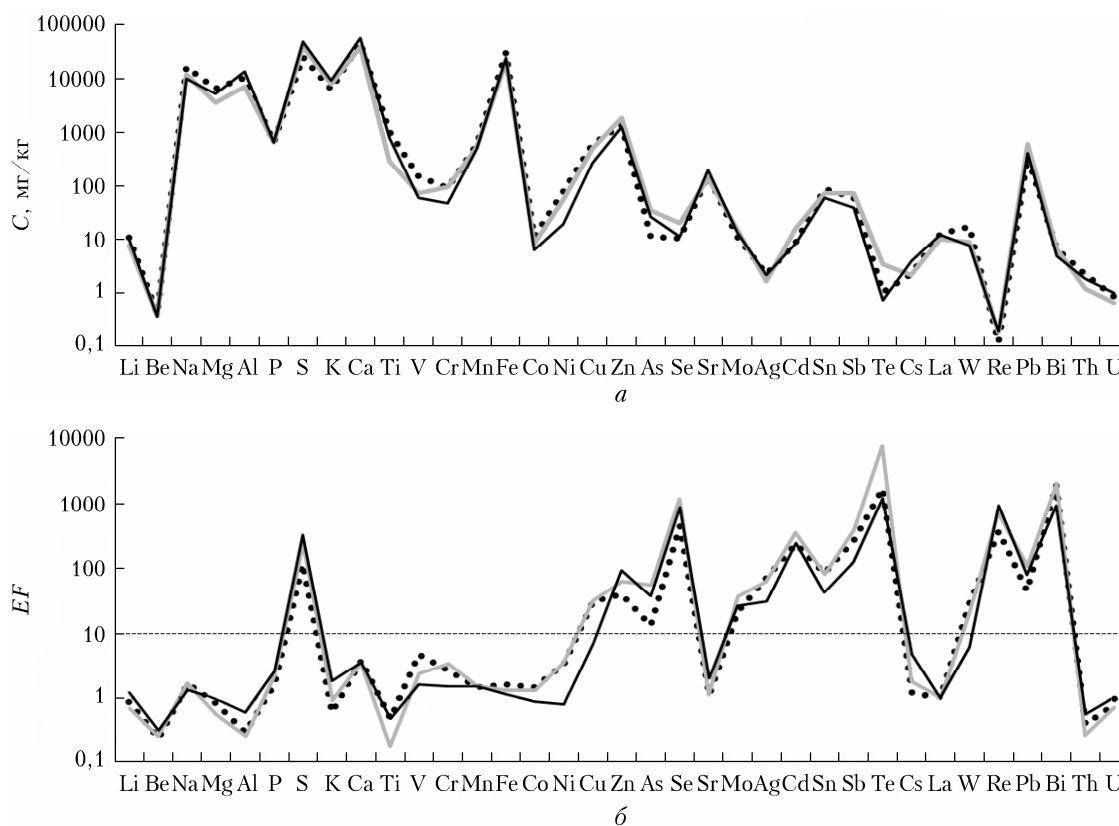


Рис. 3. Геохимический спектр атмосферных аэрозолей в Москве в январе в 2020 (пунктирная кривая), 2021 (серая кривая) и 2023 гг. (черная кривая): *a* — массовая концентрация химических элементов; *б* — коэффициенты обогащения аэрозолей. Штриховой линией обозначено значение коэффициента обогащения ($EF = 10$), выше которого химические элементы по происхождению относят к антропогенным

ния и авиационной промышленности, но и при нефтепереработке. Кроме того, возможно влияние удаленных источников с учетом очень большого времени жизни Re в атмосфере. Несмотря на то что этот элемент является редким, большая часть его ресурсов в России находится в подмосковной провинции, а месторождение Re расположено в Рязанской области.

Микроминеральный состав и морфология аэрозольных частиц

Результаты исследования микроминерального состава и морфологии индивидуальных аэрозольных частиц в приземном воздухе Москвы в январе 2023 г. хорошо согласуются с данными элементного анализа, приведенными выше. В составе аэрозолей идентифицированы природные образования (породообразующие минералы) и частицы, содержащие металлы и металлоиды преимущественно антропогенного происхождения. Природные минералы представлены силикатами (в основном кварцем), алюмосиликатами (полевые шпаты, глина), амфиболами, кальциевыми и железосодержащими фазами. Картирование поверхности фильтра с аэрозольной пробой (рис. 4) показало, что большая часть микроминералов в частицах аэрозолей зимой представлена кальциевыми фазами, в меньшей степени — силикатными и алюмосиликатными. Минералы и сплавы железа составляют порядка 10–15% образца. Кальциевые, силикатные и алюмосиликатные микрочастицы в аэрозолях, вероятнее всего, связаны с применением противогололедных средств, содержащих пескосоляные смеси.

В аэрозольных пробах обнаружены микрочастицы различной морфологии, вероятно, техногенного происхождения, содержащие широкий спектр металлов. Всего было выделено пять основных групп металлосодержащих микрочастиц в приземном аэрозоле: 1) сульфаты; 2) сульфиды; 3) оксиды; 4) интерметаллиды; 5) самородные. Установлено, что в зимний период в составе аэрозолей преобладают оксиды Fe, Cu, As, Cd, W и Pb, интерметаллиды Pb–Sn–Zn, Pb–Zn, Cu–Zn, Cu–Pb, Te–Sb–Al–Bi, Fe–Ni–Cu–Sn, Fe–Cr–Ni, фосфаты и оксиды легких редкоземельных элементов (РЗЭ).

Форма металлосодержащих микрочастиц в основном неправильная. Техногенные частицы оксидов комплексного состава (Ca, Al, Fe), соединения железа, свинца, а также редкоземельные фазы представлены сферулами. Соединения никель-фосфорного состава, теллурические фазы, бронза, свинец, самородное железо, его интерметаллические соединения и окислы имеют чешуйчатую форму. По всей видимости, частицы стружки попали на фильтр с ветровым переносом от локальных или удаленных антропогенных источников. Широкий спектр ин-

терметаллических соединений свинца представлен частицами пленочного строения и шлака, что, вероятно, указывает на предприятия и объекты металлургического комплекса, металлообработки, автосервиса в качестве возможных источников.

Частицы природных минералов и металлосодержащие микрочастицы, близкие по элементному составу к минеральным образованиям, отличаются хорошо раскристаллизованными зернами. Сульфаты по морфологии имеют форму осколков таблитчатых кристаллов, по элементному составу преимущественно представлены баритом (Ba, S, O), целестином (Sr, S, O), сингениом (K, Ca, S, O). Отдельные частицы целестина, амфиболы и сингениит — шестоватые, игольчатые. Соединения свинца с хлором и кислородом — натечные; силикаты железа — пластинчатые; алюмосиликаты кальция, оксиды олова, железо-магниево-силикаты, ангидрит — призматические; цирконий самородный; ильменит — уплощенная частица; соединения брома с серой и хлором, церий-железистые соединения, монтмориллонит, пирротин, рабдофан, силикаты кальция и хлора — неправильной формы; корунд — таблитчатый; волластонит, кварц — уплощенные, неправильной формы; галит — октаэдрические, кубические кристаллы; самородное железо — корки.

Размеры всех наблюдаемых частиц варьируются от сотен нанометров до десятков микрометров. Исключение составляют игольчатые частицы амфиболов, длина которых может превышать 100 мкм. Породообразующие минералы и техногенные частицы (стружка Fe, Ni, Ni–P) имеют наибольшие размеры (до 45 мкм в длину). Микрочастицы тяжелых металлов и РЗЭ (рис. 5), за исключением железосодержащих микрочастиц (рис. 6 и 7, а, б), характеризуются размерами не более 5 мкм.

В исследованных образцах наиболее часто встречаются микрочастицы, содержащие железо (рис. 6): оксиды, гидроксиды и силикаты железа, самородное железо и нержавеющая сталь. Несмотря на то что по величине коэффициента обогащения ($EF = 1,1$) железо имеет природное происхождение, этот элемент относится к потенциально токсичным и может образовывать соединения с другими опасными микроэлементами техногенной природы. Высокими содержанием и коэффициентами обогащения в аэрозолях характеризуются такие техногенные элементы как теллур ($EF = 1223,3$), сурьма ($EF = 126,2$) и свинец ($EF = 81,2$) (рис. 7, 8).

Полученные по результатам наблюдений зимой в Москве экспериментальные данные о морфологии индивидуальных частиц и элементном составе приземных аэрозолей находятся в хорошем согласии и дополняют друг друга. Явно выраженных связей между ними, направлением движения воздушных масс и метеорологическими параметрами в январе 2023 г. не выявлено.

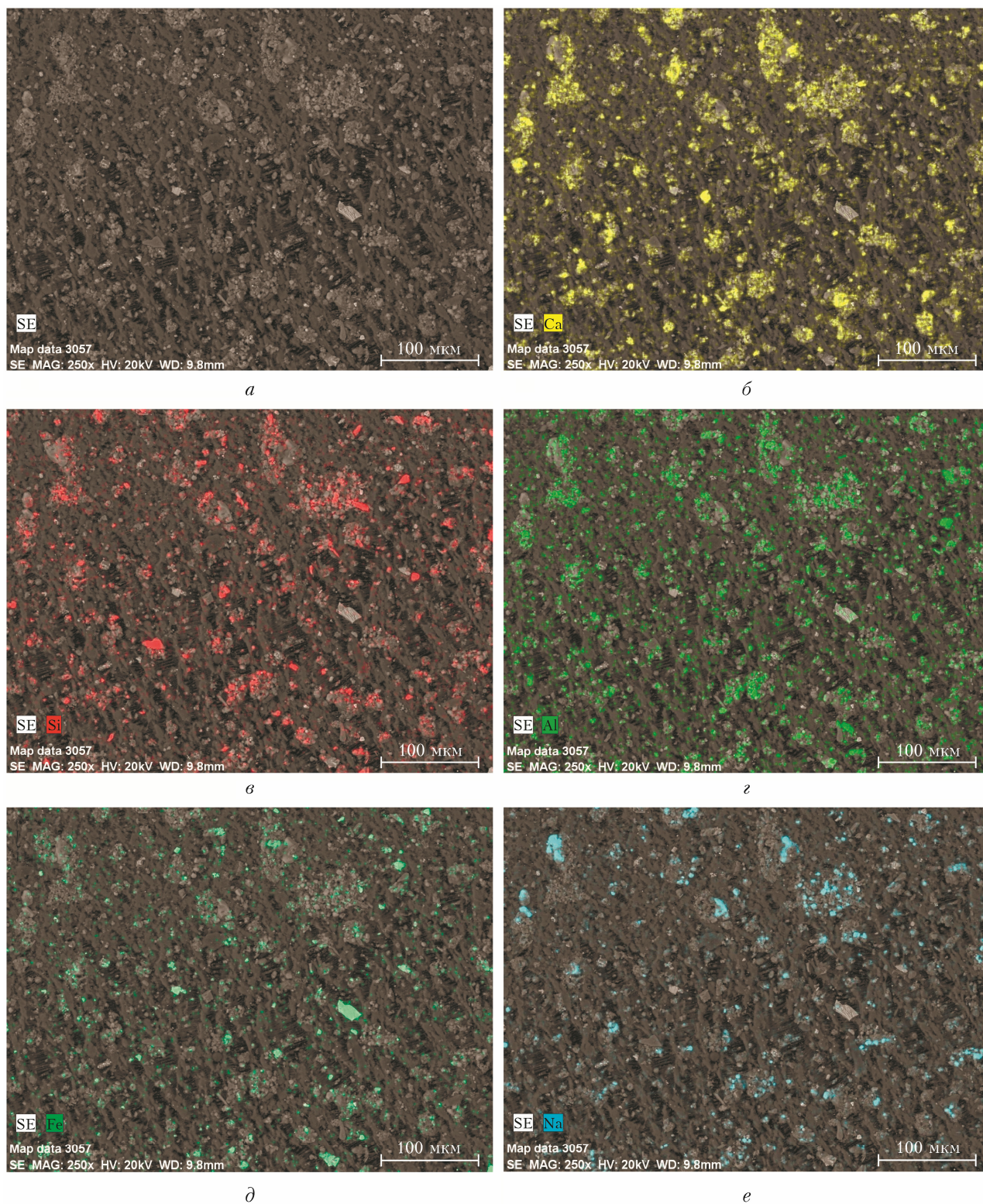


Рис. 4. Распределение элементов на поверхности фильтра: *а* – общий вид фильтра, *б* – Ca, *в* – Si, *г* – Al, *д* – Fe, *е* – Na

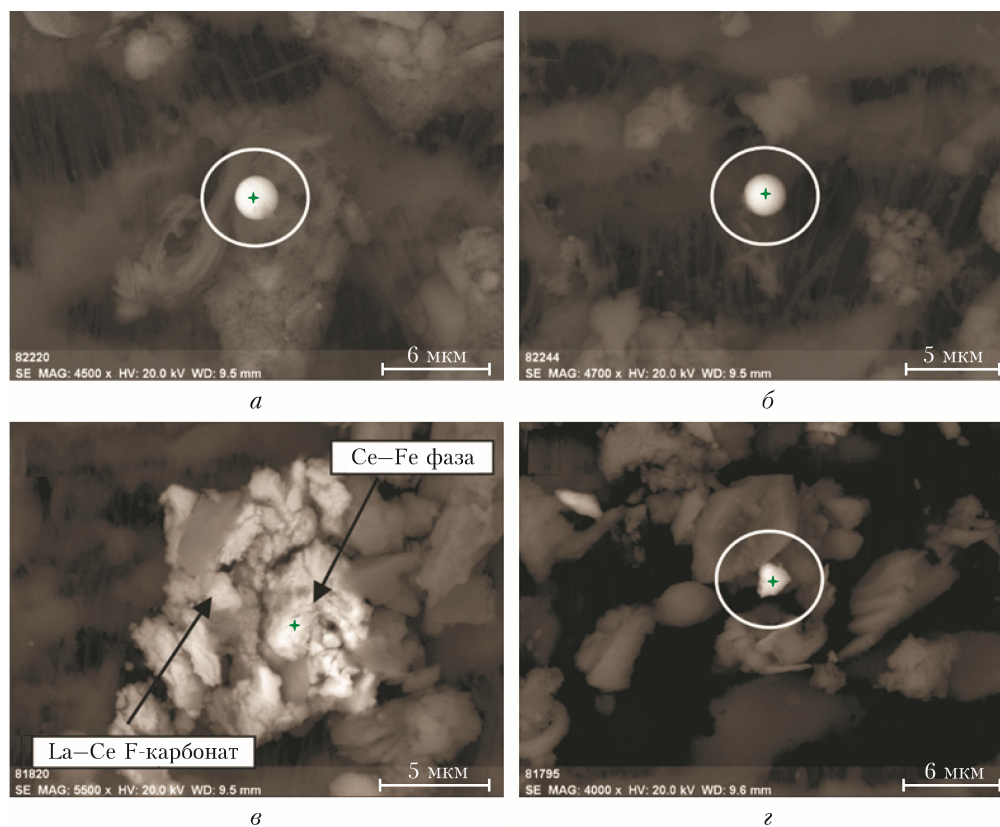


Рис. 5. Снимки в обратнорассеянных электронах аэрозольных микрочастиц, содержащих редкоземельные минералы: *а* – редкоземельный F-карбонат, *б* – РЗЭ-железистая микросферула, *в* – агрегат редкоземельного F-карбоната и РЗЭ-железистого минерала, *з* – редкоземельный фосфат

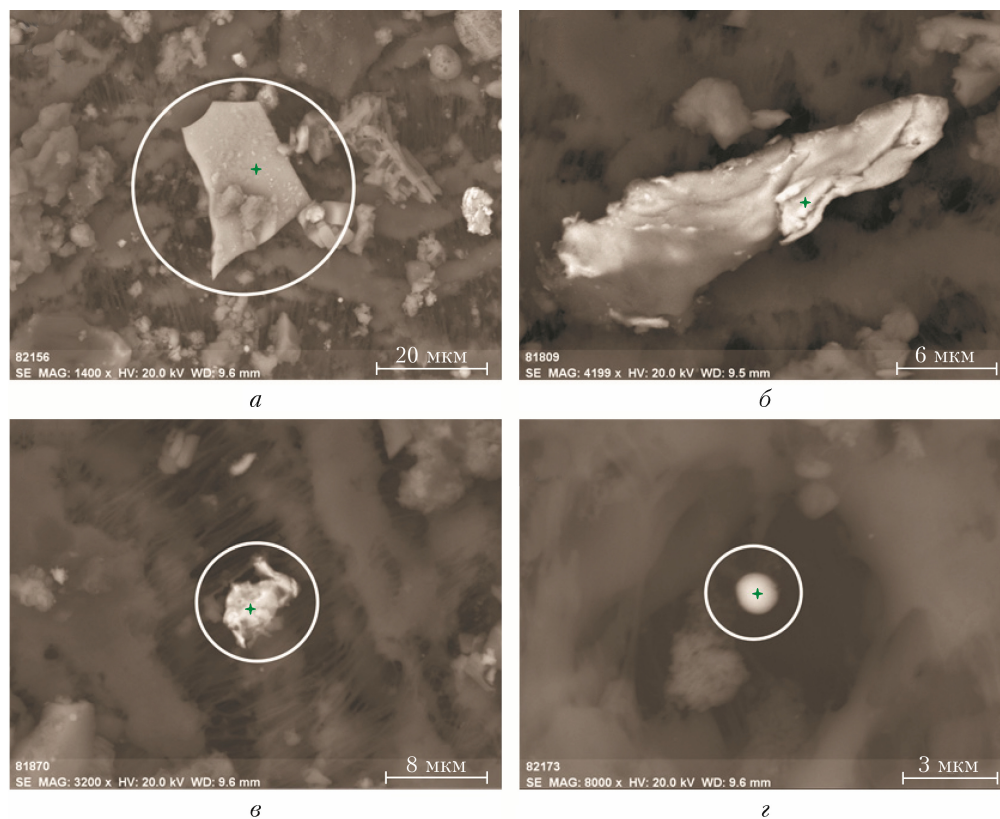


Рис. 6. Снимки в обратнорассеянных электронах аэрозольных микрочастиц, содержащих Fe: *а* – силикат Fe, *б* – железная стружка, *в* – самородный Fe с примесью Ni, Cu и Sn, *з* – гидроксид Fe

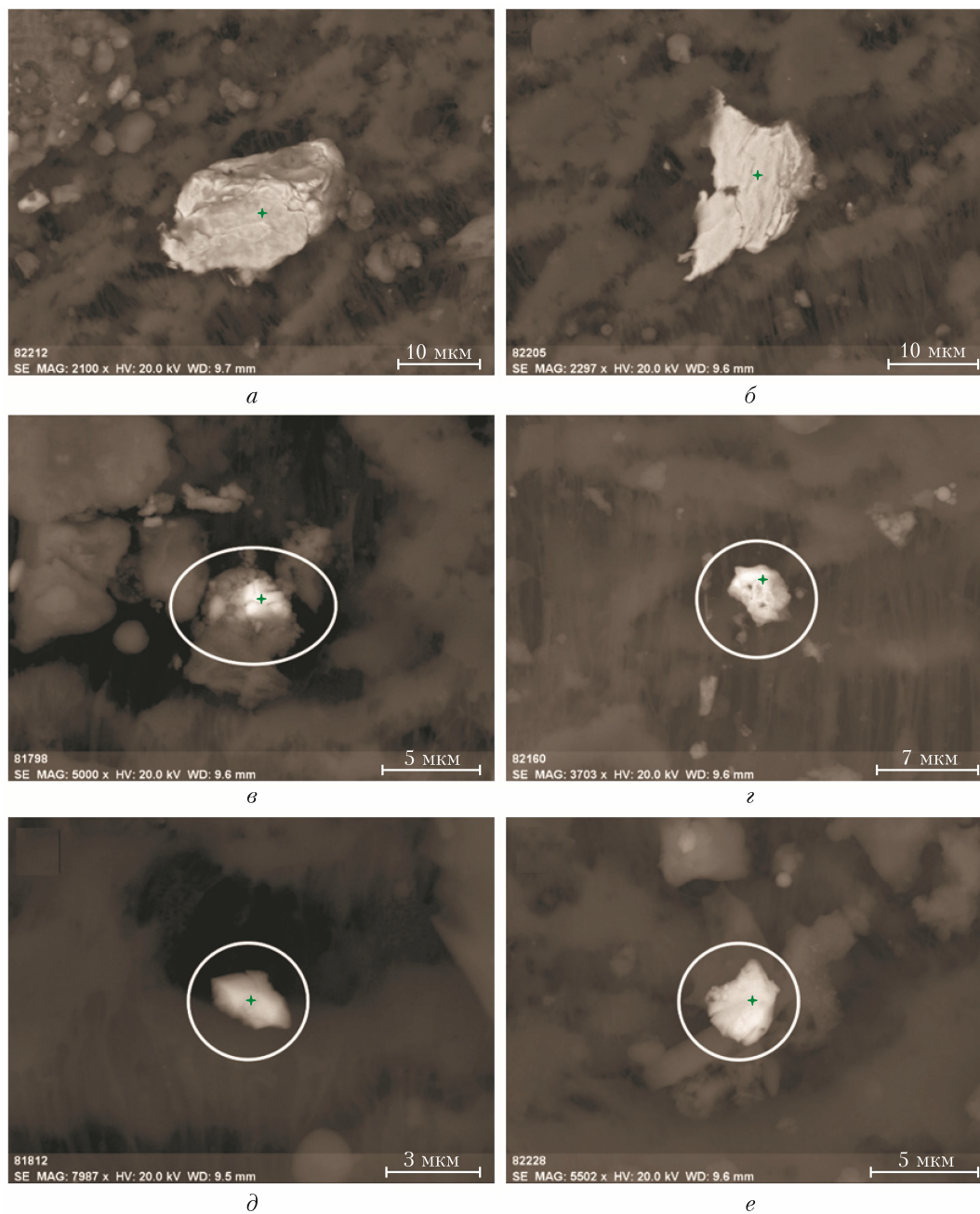


Рис. 7. Снимки в обратнорассеянных электронах аэрозольных микрочастиц, содержащих тяжелые металлы: *a* — никель самородный; *б* — соединение Ni и P; *в* — соединение SbSO_2 ; *г* — галенит с примесью Sb; *д* — самородный Te; *е* — интерметаллическое соединение Te, Sb, Al и Bi

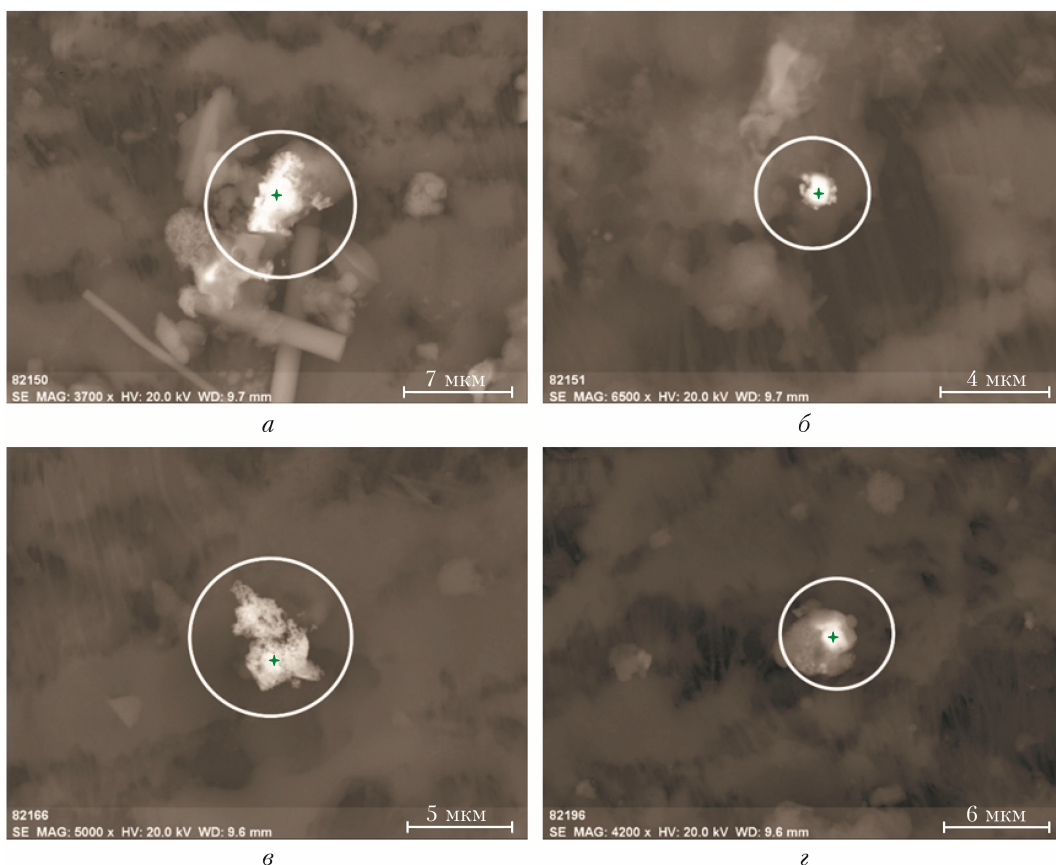


Рис. 8. Снимки в обратнорассеянных электронах аэрозольных микрочастиц, содержащих свинец: *а* — соединения Pb с хлором и кислородом; *б* — интерметаллическое соединение Pb, Sb, Sn и Zn; *в* — интерметаллическое соединение Pb и Sn; *г* — включение самородного Pb в Br-содержащей частице

Заключение

Результаты анализа минерально-вещественных характеристик пылевых частиц позволили выявить и идентифицировать природные и техногенные образования в составе аэрозолей в приземном слое атмосферы г. Москвы в зимний период. Установлено, что в это время года основную долю аэрозолей составляют: кварц, полевые шпаты, амфиболы, карбонаты, глинистые образования, галоиды, гидроксиды и силикаты железа.

Обнаружены микрочастицы, содержащие широкий спектр потенциально токсичных элементов — тяжелых металлов и металлоидов, которые могут представлять опасность для жизни и здоровья населения. Эти элементы характеризуются техногенным или смешанным происхождением, что подтверждается результатами синхронных исследований элементного состава аэрозолей. Выделено несколько наиболее распространенных групп металлосодержащих микрочастиц в приземном аэрозоле: 1) сульфаты (преимущественно Ba, Sr); 2) сульфиды (Fe, Sb, Pb); 3) оксиды (Fe, Cu, As, Cd, W и Pb); 4) интерметаллиды (Pb—Sn—Zn, Pb—Zn, Cu—Zn, Cu—Pb, Te—Sb—Al—Bi, Fe—Ni—Cu—SnFe—Cr—Ni); 5) самородные металлы (Pb, Zn, Ni, Te, Fe, Zr, W).

По результатам картирования поверхности фильтра с аэрозольной пробой выявлено, что большая часть микроминералов в пылевых частицах

аэрозолей зимой представлена кальциевыми фазами, в меньшей степени — силикатными и алюмосиликатными. Минералы и сплавы железа составляют порядка 10–15% поверхности образца.

Явно выраженного влияния направления движения воздушных масс и метеорологических параметров на элементный и морфологический составы аэрозолей в исследованный период не установлено.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН «Исследование антропогенного воздействия на газовый и аэрозольный состав атмосферы на основе анализа данных многолетнего мониторинга атмосферы на сети наземных станций и с космических аппаратов» (№ 125020501413-6).

Список литературы

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. 2nd ed. N.-Y.: Wiley, 2006. 1232 p.
2. Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Крапивин В.Ф. Атмосферные аэрозоли: свойства, процессы образования и воздействия. От нано- до глобальных масштабов. СПб.: ВВМ, 2007. 858 с.
3. China S., Mazzoleni C. Preface: Morphology and internal mixing of atmospheric particles // Atmosphere. 2018. V. 9, N 7. P. 249. DOI: 10.3390/atmos9070249.

4. *Murphy D.M., Cziczo D.J., Froyd K.D., Hudson P.K., Matthew B.M., Middlebrook A.M., Peltier R.E., Sullivan A., Thomson D.S., Weber R.J.* Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111, N D23S32. DOI: 10.1029/2006JD007340.
5. *Ramanathan V., Carmichael G.* Global and regional climate changes due to black carbon // *Nat. Geosci.* 2008. V. 1. P. 221–227. DOI: 10.1038/ngeo156.
6. *Pósfai M., Buseck P.R.* Nature and climate effects of individual tropospheric aerosol particles // *Annual Rev. Earth Planetary Sci.* 2010. V. 38. P. 17. DOI: 10.1146/annurev.earth.031208.100032.
7. *Longoria-Rodríguez F.E., González L.T., Mancilla Y., Acuña-Askar K., Arizpe-Zapata J.A., González J., Kharissova O.V., Mendoza A.* Sequential SEM-EDS, PLM, and MRS microanalysis of individual atmospheric particles: A useful tool for assigning emission sources // *Toxics*. 2021. V. 9, N 2:37. DOI: 10.3390/toxics9020037.
8. *Pachauri T., Singla V., Satsangi A., Satsangi A., Lakhani A., Kumari K.M.* SEM-EDX Characterization of individual coarse particles in Agra, India // *Aerosol Air. Qual. Res.* 2013. V. 13. P. 523. DOI: 10.4209/aaqr.2012.04.0095.
9. *Choël M., Deboudt K., Flament P., Aimo L., Mériaux X.* Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, N 13. P. 2820–2830. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.038.
10. *Weinbruch S., Wiesemann D., Ebert M., Schütze K., Kallenborn R., Ström J.* Chemical composition and sources of aerosol particles at Zeppelin Mountain (NyÅlesund, Svalbard): An electron microscopy study // *Atmos. Environ.* 2012. V. 49. P. 142–150. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.12.008.
11. *Barroso A., Mogo S., Silva M.M.V.G., Cachorro V., de Frutos Á.* Morphology, mineralogy, and chemistry of atmospheric aerosols nearby an active mining area: Aljustrel mine (SW Portugal) // *Atmosphere*. 2021. V. 12. P. 333. DOI: 10.3390/atmos12030333.
12. *Karaca F., Anil I., Yildiz A.* Physicochemical and morphological characterization of atmospheric coarse particles by SEM/EDS in new urban central districts of a megacity // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. P. 24020–24033. DOI: 10.1007/s11356-019-05762-2.
13. *Поповичева О.Б., Киреева Е.Д., Тимофеев М.А., Шония Н.К., Могильников В.П.* Углеродсодержащие аэрозоли в эмиссиях авиации и морского транспорта // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана*. 2010. Т. 46, № 3. С. 368–375.
14. *Поповичева О.Б., Козлов В.С., Рахимов Р.Ф., Шмаргунов В.П., Киреева Е.Д., Персианцева Н.М., Тимофеев М.А., Engling G., Eleftheriadis K., Diapouli L., Панченко М.В., Zimmermann R., Schnelle-Kreis J.* Оптико-микрофизические и физико-химические характеристики дымов горения сибирских биомасс: эксперименты в аэрозольной камере // *Оптика атмосф. и океана*. 2016. Т. 29, № 4. С. 323–331. DOI: 10.15372/AOO20160410; *Popovichova O.B., Kozlov V.S., Rakhimov R.F., Shmargunov V.P., Kireeva E.D., Persiantseva N.M., Timofeev M.A., Engling G., Eleftheriadis K., Diapouli E., Panchenko M.V., Zimmermann R., Schnelle-Kreis J.* Optical-microphysical and physical-chemical characteristics of Siberian biomass burning: Experiments in aerosol chamber // *Atmos. Ocean. Opt.* 2016. V. 29, N 5. P. 492–500.
15. *Поповичева О.Б., Кистлер М., Киреева Е.Д., Персианцева Н.М., Тимофеев М.А., Шония Н.К., Ко-нейкин В.М.* Состав и микроструктура аэрозоля задымлённой атмосферы г. Москвы в условиях экстремальных пожаров августа 2010 г. // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана*. 2017. Т. 53, № 1. С. 56–65. DOI: 10.7868/S0002351517010096.
16. *Шевченко В.П., Коробов В.Б., Лисицын А.П., Аleshинская А.С., Богданова О.Ю., Горюнова Н.В., Грищенко И.В., Дара О.М., Завернина Н.Н., Куртеева Е.И., Новичкова Е.А., Покровский О.С., Сапожников Ф.В.* Первые данные о составе пыли, окрасившей снег на Европейском севере России в желтый цвет (март 2008 г.) // *Докл. РАН*. 2010. Т. 431, № 5. С. 675–679.
17. *Топчая В.Ю., Чечко В.А., Шевченко В.П.* Вещественный состав эолового материала, содержащегося в снежном покрове береговой зоны юго-восточной части Балтийского моря // *Оптика атмосф. и океана*. 2012. Т. 25, № 6. С. 518–522.
18. *Володина Д.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г., Девятова А.Ю., Еделев А.В.* Оценка пылеаэрозольного загрязнения в зоне влияния цементного завода на основе изучения снегового покрова (Новосибирская область) // *Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2022. Т. 333, № 10. С. 69–85. DOI: 10.18799/24131830/2022/10/3704.
19. *Таловская А.В., Володина Д.А., Язиков Е.Г.* Макроэлементный и минерально-фазовый состав пыли в зоне воздействия цементного завода по данным изучения снегового покрова (Кемеровская обл.) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 2. С. 201–210. DOI: 10.15372/KhUR2019126.
20. *Таловская А.В., Симоненков Д.В., Филимонов Е.А., Белан Б.Д., Язиков Е.Г., Рыжкова Д.А., Ильенок С.С.* Исследование состава пылевого аэрозоля на фоновой и городской станциях наблюдения в Томском регионе зимой 2012/13 г. // *Оптика атмосф. и океана*. 2014. Т. 27, № 11. С. 999–1005.
21. *Kok J.F., Storelvmo T., Karydis V.A., Adebisi A.A., Mahowald N.M., Evan A.T., He C., Leung D.M.* Mineral dust aerosol impacts on global climate and climate change // *Nat. Rev. Earth Environ.* 2023. V. 4. P. 71–86. DOI: 10.1038/s43017-022-00379-5.
22. *Klingmüller K., Lelieveld J., Karydis V.A., Stenchi-kov G.L.* Direct radiative effect of dust–pollution interactions // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 7397–7408. DOI: 10.5194/acp-19-7397-2019.
23. *Kasimov N.S., Vasil'chuk J.Yu., Tereshina M.A., Chailov S.R., Erina O.N., Kosheleva N.E., Shinkareva G., Sokolov D.I., Vlasov D., Konoplev A.V.* Metals and metalloids pollution levels, partitioning, and sources in the environmental compartments of a small urban catchment in Moscow megacity // *Environ. Pollut.* 2025. V. 367. P. 125552. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.125552.
24. *Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N.* Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM₁₀ fraction of Moscow megacity // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 761. P. 143267. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143267.
25. *Власов Д.В., Кукушкина О.В., Кошелева Н.Е., Касимов Н.С.* Уровни и факторы накопления металлов и металлоидов в придорожных почвах, дорожной пыли и их фракции PM₁₀ в западном округе Москвы // *Почвоведение*. 2022. № 5. С. 538–555. DOI: 10.31857/S0032180X22050112.
26. *Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K., Ermolin M.S., Fedotov P.S.* Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia // *Chemosphere*. 2023. V. 321. P. 138142. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138142.

27. Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Поповичева О.Б., Власов Д.В., Шинкарева Г.Л., Ерина О.Н., Чалов С.Р., Чичаева М.А., Ковач Р.Г., Завгородняя Ю.А., Лычагин М.Ю. Загрязнение московского мегаполиса: мониторинг химического состава микрочастиц в системе «атмосфера – снег – дорожная пыль – почвы – поверхностные воды» // Метеорол. и гидрол. 2023. № 5. С. 5–19. DOI: 10.52002/0130-2906-2023-5-5-19.
28. Gubanova D.P., Vinogradova A.A., Sadovskaya N.V. Brochosomes and other bioaerosols in the surface layer of the atmosphere of Moscow Metropolis // Atmosphere. 2023. V. 14, N 3. P. 504. DOI: 10.3390/atmos14030504.
29. Губанова Д.П., Садовская Н.В., Виноградова А.А., Иорданский М.А. Морфология частиц биоаэрозолей в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса // Докл. РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 509, № 2. С. 276–282. DOI: 10.31857/S2686739723700093.
30. Губанова Д.П., Садовская Н.В., Иорданский М.А., Авилов А.С., Минашкин В.М. Морфология частиц приземного аэрозоля в Москве по результатам анализа методом растровой электронной микроскопии // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87, № 10. С. 1374–1380. DOI: 10.31857/S036767652370240X.
31. Губанова Д.П., Виноградова А.А., Лезина Е.А., Иорданский М.А., Исаков А.А. Условно-фоновый уровень аэрозольного загрязнения приземного воздуха в Москве и пригороде: сезонные вариации // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2023. Т. 59, № 6. С. 754–773. DOI: 10.31857/S0002351523060056.
32. Погода в Москве (центр, Балчуг). URL: <https://gr5.ru/> (дата обращения: 29.01.2025).
33. Январь в Москве удивил большой изменчивостью и гололедицей. URL: <https://www.gismeteo.ru/news/weather/yanvar-2023-v-moskve-udivil-bolshoj-izmenchivostju-i-golodicej/> (дата обращения: 17.01.2025).
34. Чурюлин Е.В., Жданова Е.Ю. Пространственная и временная изменчивость характеристик снежного покрова на территории Московского региона в последние десятилетия (2000–2018 гг.) // Уч. зап. Рос. гос. гидромет. ун-та. 2019. № 55. С. 43–58. DOI: 10.33933/2074-2762-2019-55-43-58.
35. Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // Bull. Am. Meteorol. Soc. 2015. V. 96. P. 2059–2077. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
36. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений: Гигиенические нормативы, с изменениями, утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 31.05.2018 № 37. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2019. 55 с.
37. Gubanova D.P., Vinogradova A.A., Iordanskii M.A., Skorokhod A.I. Variability of near-surface aerosol composition in Moscow in 2020–2021: Episodes of extreme air pollution of different genesis // Atmosphere. 2022. V. 13, N 4. P. 574–599. DOI: 10.3390/atmos13040574.
38. Gubanova D., Chkhetiani O., Vinogradova A., Skorokhod A., Iordanskii M. Atmospheric transport of dust aerosol from arid zones to the Moscow region in the fall 2020 // AIMS Geosci. 2022. V. 8, N 2. P. 277–302. DOI: 10.3934/geosci.2022017.
39. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise Geochemistry. V. 4 / H.D. Holland, K.K. Turekian (eds.). Oxford: Elsevier Science. 2014. P. 1–51. DOI: 10.1016/b978-0-08-095975-7.00301-6.
40. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Нукифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.

D.P. Gubanova, S.S. Ilenok, A.V. Talovskaya. Micro-mineral composition and morphology of dust particles of near-surface aerosol in a megapolis in wintertime.

The morphology and composition of aerosol particles determine aerosol activity in atmospheric heterogenic processes affecting the optical, radiation, and chemical properties of the atmosphere. In addition, the structure and mineral composition of the particles serve indicators of anthropogenic and natural sources of pollutants into the environment. However, there is still insufficient information about the morphological characteristics of atmospheric aerosols. In this work, the mineral and matter characteristics of dust aerosol particles were studied, which made it possible to identify natural and man-made formations in aerosol composition in the surface air layer in Moscow metropolis in wintertime. Micro-particles containing a lot of potentially toxic elements, such as heavy metals and metalloids of man-made or mixed origin, were found. Several groups of metal-containing micro-particles in near-surface aerosol have been identified, among which the most common are: 1) sulfates (mainly Ba, Sr); 2) sulfides (Fe, Sb, Pb); 3) oxides (Fe, W, Cu, As, Cd, Pb); 4) intermetallides (Pb–Sn–Zn, Pb–Zn, Cu–Zn, Cu–Pb, Te–Sb–Al–Bi, Fe–Ni–Cu–Sn–Fe–Cr–Ni); 5) native metals (Pb, Zn, Ni, Te, Fe, Zr, W). The distributions of various elements over the surface of filters with aerosol samples were evaluated, and it was found that most of the micro-minerals in dust particles are in the calcium phase and to a lesser extent, in silicate and aluminosilicate phases. The results complement information on the morphology and micro-mineral composition of aerosols in the near-surface air of a megalopolis and can be useful both for clarifying the role of aerosol particles in atmospheric heterogeneous processes leading to climate change and for solving applied environmental problems.