

ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ

УДК: 504.3.054; 614.76; 551.577; 628.193

ЭКОГЕОХИМИЯ МИКРОЧАСТИЦ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Н.С. Касимов¹, Н.Е. Кошелева², О.Б. Поповичева³, С.Р. Чалов⁴, Л.А. Безбердая⁵,
Д.В. Власов⁶, О.Н. Ерина⁷, М.Ю. Лычагин⁸, М.А. Чичаева⁹, Г.Л. Шинкарева¹⁰

^{1,2,5,8,9} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет,
кафедра геохимии ландшафтов и географии почв

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет,
кафедра гидрологии суши

⁶ Университет штата Иллинойс, кафедра географии, геологии и окружающей среды

⁷ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет,
Красновидовская станция

¹⁰ Государственный университет Среднего Теннесси, кафедра наук о Земле

¹ Академик, проф., д-р геогр. наук; e-mail: nskasimov@geogr.msu.ru

² Проф., д-р геогр. наук; e-mail: natalk@mail.ru

³ Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук; e-mail: olga.popovicheva@gmail.com

⁴ Проф., д-р геогр. наук; e-mail: hydroserg@mail.ru

⁵ Мл. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: lilia_8888@mail.ru

⁶ Ассистирующий проф.-инструктор, канд. геогр. наук; e-mail: vlasov.msu@gmail.com

⁷ Зав. станцией, канд. геогр. наук; e-mail: tamiblack@yandex.ru

⁸ Доц., канд. геогр. наук; e-mail: lychagin@geogr.msu.ru

⁹ Науч. сотр., канд. физ.-мат. наук; e-mail: shamora777@yandex.ru

¹⁰ Ассистирующий проф., канд. геогр. наук; e-mail: galina.shinkareva@gmail.com

Представлены результаты новейших исследований эмиссии и распределения микрочастиц в окружающей среде на основе мониторинга и оценки эколого-геохимического состояния урбанизированных территорий и речных бассейнов. Разработаны научные основы и технологии геохимического анализа микрочастиц в атмосфере (аэрозоли, снег, дожди), педосфере (городские почвы, дорожная пыль) и наземной гидросфере (растворенные и взвешенные формы химических элементов в водной массе, донные отложения). Показано, что анализ микрочастиц имеет ключевое значение для понимания механизмов загрязнения компонентов окружающей среды и формирования техногенных геохимических аномалий в Московской агломерации и других городах. Установлена ассоциация химических элементов (сурьма, кадмий, медь, вольфрам, цинк, свинец, висмут, олово, молибден), накапливающихся практически во всех компонентах городской среды.

При множественности источников загрязнения для количественной оценки вкладов источников в загрязнение исследуемых сред использована технология Source Apportionment. С помощью рецепторной модели PMF впервые определены вклады пылевых, транспортных и промышленных источников в загрязнение атмосферы Москвы, необходимые для оценки качества воздуха и геохимической нагрузки на наземные ландшафты. Влияние дальнего переноса оценивалось путем расчета вероятных направлений (обратных траекторий) адвекции воздуха по транспортно-дисперсионной модели NOAA HYSPLIT. Возможные источники металлов и металлоидов (ММ) в микрочастицах дорожной пыли Москвы выявлены с помощью модели PCA-MLR. Статистический анализ экспериментального материала позволил установить основные факторы и механизмы, определяющие пространственную структуру загрязнения дорожной пыли и городских почв ММ, а также их важнейшие фазы-носители, специфичные для разных источников загрязнения. На основе исследований крупнейших рек страны разработаны методология и технология гидрогеохимического анализа речных бассейнов, включающего высокочастотную (суточную, недельную), сезонную и многолетнюю изменчивость гидрологических параметров, растворенных и взвешенных форм химических элементов, их распределения в микрочастицах, а также потоков элементов в речных бассейнах.

Ключевые слова: микрочастицы, химический анализ, аэрозоли, наземные и аквальные ландшафты, загрязнение, идентификация источников, техногенное воздействие

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.80.1.1

ВВЕДЕНИЕ

Ответом на экологические вызовы «грязной» научно-технической революции 1960–1970-х гг. стало появление в науках о Земле геоэкологии, геохимии окружающей среды, экологической геологии и др., а на основе методологии геохимии ландшафтов – экогеохимии ландшафтов, основные задачи которой – изучение антропогенного воздействия на окружающую среду, ландшафты, речные бассейны источников загрязнения, сосредоточенных в городских агломерациях, агроландшафтах и др. [Касимов, 2013]. В Московском университете развитие экогеохимии ландшафтов связано с трудами М.А. Глазовской, А.И. Перельмана и их учеников [Геохимия..., 2012; 2017]. Основным объектом исследований стали урбанизированные территории, районы разработки рудных месторождений, добычи нефти и газа, падения ступеней космических ракет [Экогеохимия..., 1995; Нефть..., 2008; Касимов и др., 2016]. В последние 15 лет главным полем развития современных подходов и методов экогеохимии городов, оценки их экологического состояния стал Московский мегаполис [Касимов и др., 2023; Kasimov et al., 2024].

Эколого-геохимическая оценка городской среды традиционно базируется на концепции депонирующих сред, в которых накапливаются и трансформируются продукты техногенеза [Геохимия..., 1990]. Для геохимической индикации многолетнего загрязнения городских ландшафтов в качестве депонирующей среды используются почвы. В последнюю четверть века важное место в оценке загрязнения городов заняла дорожная пыль, состоящая из твердых частиц разного размера, выпадающих из атмосферы, выбросов автотранспорта и промышленности, фракций городских почв [Acosta et al., 2011; Amato et al., 2016; Ладонин, Михайлова, 2020; Kasimov et al., 2020; Harrison et al., 2021; Vlasov et al., 2021c; Ivaneev et al., 2023]. В зимний период таким индикатором является снежный покров, накапливающий атмосферные выпадения и твердофазное вещество противогололедных реагентов [Касимов и др., 2016; Vlasov et al., 2020; Московченко и др., 2021; Borris et al., 2021].

Интерес к мелкодисперсным взвешенным частицам (particulate matter, PM) возник в 1990-х гг. при изучении атмосферных аэрозолей [Dockery, Pope, 1994]. В дальнейшем микрочастицы диаметром до 10 мкм стали одним из основных индикаторов загрязнения воздушной среды, почв и дорожной пыли. Для их обозначения принята единая система размерности (PM) с цифровым индексом, показывающим максимальный диаметр анализируемых частиц. Частицы диаметром менее 10 микрон (PM_{10}) обогащаются металлами и металлоидами (MM) за счет большей удельной площади поверх-

ности, сорбционной емкости и емкости катионного обмена, увеличения количества органического вещества и содержания глинистых минералов с одновременным уменьшением доли кварца в минералогическом составе по сравнению с более крупными частицами [Gunawardana et al., 2014].

В урбанизированных районах высокие темпы выбросов загрязняющих веществ приводят к накоплению в окружающей среде микрочастиц разного размера и химического состава, образующихся в антропогенных (транспорт, промышленная деятельность, жилой сектор) и природных (почва, лесные пожары) источниках. Наибольшую опасность представляют фракции PM_{10} и $PM_{2.5}$, содержание которых является критерием качества воздуха. Высокая концентрация вдыхаемой фракции частиц $PM_{2.5}$ рассматривается как фактор влияния загрязненной атмосферы на здоровье населения. MM в составе аэрозолей оказывают токсическое воздействие на организм человека. Поэтому в целях экологического мониторинга и оценки состояния окружающей среды переход от использования общих (валовых) содержаний химических элементов и соединений к изучению фракционного состава вещества ее различных компонентов является одной из важнейших эколого-геохимических инноваций последнего времени.

Состояние городской среды находится под воздействием множества техногенных источников выбросов, что создает сложную пространственную и временную структуру геохимической нагрузки на городскую среду. Изучение источников и уровней концентраций токсичных элементов и соединений в ее компонентах является одной из важнейших задач мониторинга экологического состояния и загрязнения атмосферы и педосферы [Rai et al., 2020; Касимов и др., 2023]. Развитие технологии оценки экологического состояния городской среды московского мегаполиса на основе анализа химического состава микрочастиц в системе «атмосфера – снег – дорожная пыль – почвы – поверхностные воды» (рис. 1) показало высокую пространственно-временную изменчивость природных и антропогенных источников загрязнений в московском мегаполисе [Касимов и др., 2023], что обуславливает необходимость исследований, направленных на глубокое изучение геохимических закономерностей функционирования урбогеосистем.

Миграция химических элементов с твердым стоком зависит от их происхождения, геохимических условий и гидрологической обстановки. Важнейшим свойством многих MM является дифференциация по крупности частиц и максимальная токсичность для водных организмов наиболее биодоступных микрочастиц диаметром менее 10 мкм. Вопросы, связанные с транспортом MM в составе

микрочастиц, являются практически неизученными в российской и мировой практике. Для их исследования используют анализ соотношения растворенных (dissolved) и взвешенных (suspended, particulate) форм миграции элементов (*DS*-анализ) в зависимости от свойств компонентов ландшафтов на территории бассейнов, анализ соотношения концентраций ММ в гранулометрических фракциях частиц, оценку потоков ММ во взвешенной и растворенной формах [Касимов и др., 2016; 2023]. Исследования, проводимые авторами в последнее десятилетие, позволили развить основы современного гидрогеохимического анализа речных бассейнов

[Эколого-географический..., 2019]. Этот подход имеет особое значение при оценке экологического состояния территорий активного хозяйственного освоения, где формирование химического состава речного стока находится под сильным влиянием антропогенных источников – городов, горнодобывающих центров, интенсивного земледелия и др., которые представляют собой в экологическом плане так называемые «горячие точки», определяющие напряженность экологической ситуации в речных бассейнах. Особенностью влияния таких источников является резкое увеличение доли взвешенных форм в общем содержании элементов.

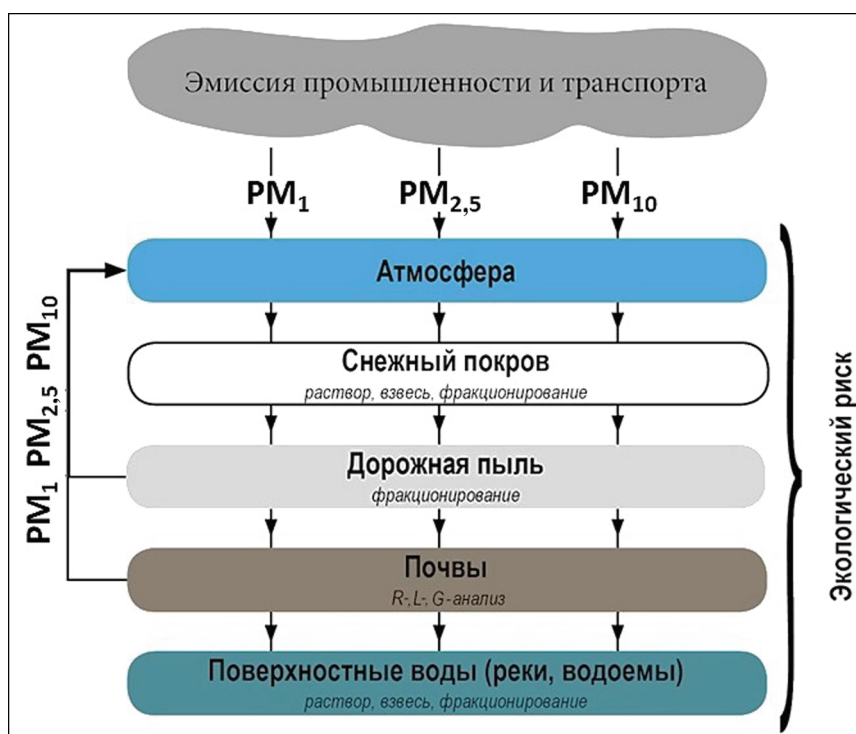


Рис. 1. Потоки микрочастиц в городских ландшафтах

Fig. 1. Microparticle flows in urban landscapes

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эколого-геохимические исследования проводились в московском мегаполисе, городах и реках Азовско-Черноморского региона (Ялта, Алушта, Севастополь, Керчь, Таганрог, реки Крыма, устья Дона и Кубани), в Байкальском регионе (гг. Улан-Батор, Дархан, Эрденет, Улан-Удэ, Закаменск, Гусиноозерск, Байкальск, Северобайкальск), реках бассейна Селенги и других притоках оз. Байкал, устьях сибирских рек (Обь, Енисей, Лена, Колыма, Пур, Таз), городах на севере Западной Сибири, находящихся под влиянием нефтегазового комплекса (Салехард, Надым, Новый Уренгой, Ноябрьск). На основе экспедиционных исследований 2011–2022 гг.

созданы крупнейшие информационные базы данных, включающие содержание более 50 химических элементов в компонентах ландшафтов московского мегаполиса и других городов (более 100 тыс. элементо-определений), воде и речной взвеси 14 крупных рек России (более 150 тыс. элементо-определений), выполненных в одной лаборатории масс-спектральным (ICP-MS) и атомно-эмиссионным (ICP-AES) методами с индуктивно-связанной плазмой. Методология, методика и результаты этих исследований опубликованы в серии статей, приведенных в двух дайджестах [Химический состав..., 2023; Воздушные и водные потоки..., 2024], а также в монографиях [Касимов и др., 2016; 2022].

Во время полевых работ велись наблюдения на базовых станциях мониторинга атмосферы и речных вод и геохимическая съемка почв, снежного покрова и дорожной пыли. Частота наблюдений обеспечила оценку суточной изменчивости состава аэрозолей и атмосферных осадков, сезонную – снежного покрова, дорожной пыли и поверхностных вод, многолетнюю – почвенного покрова. Мониторинг химического состава аэрозолей и атмосферных осадков проводился на специально созданном Аэрозольном комплексе, находящемся на территории Метеообсерватории МГУ, что позволило оценить качество воздуха и геохимическую нагрузку на городские территории по концентрациям химических элементов и соединений в микрочастицах [Семенова, Поповичева, 2023; Popovicheva et al., 2024a; Popovicheva et al., 2024b]. Инструментальный аэрозольный комплекс оборудован автоматизированными счетчиками для непрерывных измерений микрофизических свойств аэрозолей, числа частиц в широком диапазоне размеров от нано до микронного и массовой концентрации аэрозолей в размерных фракциях PM₁₀ и PM_{2,5}. Отбор проб аэрозолей проводился ежесуточно на основе автоматизированных сборников одновременно с наблюдениями за метеопараметрами. Для оценки пространственной неоднородности загрязнения снежный покров и почвы опробовались по регулярной сети в одних и тех же пунктах, а дорожная пыль – на автомагистралях с разной интенсивностью движения. Все пробы отбирались в 3–4 повторностях.

Водная миграция загрязняющих веществ в растворенной и взвешенной формах и их аккумуляция в донных отложениях рек и водоемов изучалась на станциях мониторинга на разных участках течения выше, в пределах и ниже городов. Станции оборудовались современными средствами измерения: автоматическими логерами уровня воды, мутности, доплеровскими профилографами, а также зонд-ловушками для отбора проб взвеси. Программа мониторинга включала сезонные водно-балансовые и гидролого-геохимические исследования с отбором микрочастиц речной взвеси и донных отложений, а также оценку вклада микрочастиц в транспорт загрязнителей городскими реками.

Аналитические методы. В твердофазном веществе снега, почв, дорожной пыли и донных отложений фракции PM₁₀, PM_{1–10} и PM₁ выделялись методами селективного осаждения-отмучивания или центрифугирования с дополнительным ультразвуковым воздействием. Речная взвесь выделялась путем фильтрования через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для характеристики химического состава микрочастиц, мигрирующих с воздушными и водными потоками и аккумулирую-

щихся в депонирующих средах, определялся широкий круг элементов – Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd и др. методами ICP-MS и ICP-AES во ВНИИ минерального сырья имени Н.М. Федоровского. Среди органических поллютантов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии анализировалось содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Методы интерпретации данных. При эколого-геохимических оценках российских территорий рассчитывались коэффициенты концентрации K_c элементов в компонентах ландшафтов относительно фоновых значений и суммарные показатели загрязнения $Z_c = \sum K_c - (n - 1)$, где n – число элементов [Геохимия..., 1990]. Для твердофазных компонентов применялись кларки концентрации KK относительно верхней части континентальной коры, позволяющие сравнивать между собой локальные, региональные и глобальные геохимические параметры. Роль кларков как глобальных фоновых констант описана в [Касимов, Власов, 2015], они постоянно уточняются, в наших работах используются последние кларки литосферы [Rudnick, Gao, 2014]. Для почв средние мировые значения химических элементов [Kabata-Pendias, 2011] имеют слишком широкий диапазон изменчивости, поэтому в качестве почвенного фона целесообразно использовать региональные кларки почв, более адекватно отражающие педогеохимические особенности территорий [Reimann et al., 2014]. Для других твердофазных компонентов окружающей среды – донных отложений, снежной и дорожной пыли – такие обобщения отсутствуют, для них более целесообразны кларки земной коры. В качестве «гидрокларков», т. е. средних мировых или региональных содержаний химических элементов в речных водах принимались данные [Gaillardet et al., 2014] для растворенных форм элементов и [Савенко, 2006; Viers et al., 2009] для взвешенных форм.

Наряду с показателями K_c и Z_c уровни и опасность загрязнения в последнее время часто оцениваются с помощью коэффициента обогащенности (Enrichment factor) $EF = (C_i / C_{ref}) / (K_i / K_{ref})$, равного отношению содержания i -го элемента в любом твердофазном компоненте среды (C_i) к нормирующему элементу (C_{ref}), как правило, не участвующему в техногенезе (Al, Sc, La и др.), к соотношению их кларков. По аналогии с Z_c предложено рассчитывать суммарный (total) показатель обогащенности $TEF = \sum EF - (n - 1)$, который более контрастно отражает уровни загрязнения [Vlasov et al., 2021c]. Общепринятых градаций уровней загрязнения по коэффициентам EF и TEF не существует.

R. Sutherland [2000] считает, что значение $EF > 1$ указывает на антропогенные источники элементов. Учитывая природную изменчивость содержания элементов, мы предлагаем незагрязненными компонентами считать те, у которых $EF < 3-5$ и $TEF < 30$. Для микрочастиц PM_{10} и PM_1 подобные уровни загрязнения не определены, но, принимая во внимание их концентрационную функцию, по-видимому, самый низкий уровень загрязнения не должен быть меньше 50–60. В исследованиях атмосферы московского мегаполиса $EF > 5$ указал на элементы из городских источников [Kasimov et al., 2024].

Интенсивность накопления ММ во фракциях микрочастиц почв, пыли и взвеси разных размеров характеризует индекс $Dx = C_f / C_{bulk}$, где C_f – содержание элемента во фракции; C_{bulk} – среднее валовое содержание элемента. Гранулометрическое фракционирование ММ характеризуют доли элементов в i -й фракции от их общего содержания C_{dust} в дорожной пыли: $D_i = C_f \cdot P_i / C_{bulk}$, где P_i – доля i -й фракции в пыли.

Для количественной оценки соотношения форм миграции элементов в атмосферных осадках и речной воде использовался коэффициент DS , равный отношению объемной концентрации взвешенных форм Cvs элемента к суммарной концентрации взвешенных ($PM_{>0,45}$) и растворенных Cvd ($PM_{0,45}$) форм: $DS = Cvs / (Cvs + Cvd)$ (%) [Kasimov et al., 2020], с последующим ранжированием по убыванию коэффициента DS (%), группировкой в квартили (<25%, 25–50%, 50–75%, >75%) и представлением в виде матрицы. Преобладание нерастворенных форм элемента характеризуется величиной $DS > 50\%$, растворенных форм – $DS < 50\%$.

Помимо расчета геохимических показателей при обработке геохимических данных использовались методы моделирования и многомерного статистического анализа, описанные в следующих разделах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аэрозольное загрязнение атмосферы. Пыль является главным компонентом мельчайших взвешенных частиц в атмосфере – аэрозолей [Alastuey et al., 2016]. По спутниковым наблюдениям в глобальном масштабе доля пыли из антропогенных источников составляет от 20 до 25%, на региональном уровне ее вклад при сильном загрязнении может доминировать. В городах качество воздуха определяется поступлением в атмосферу дорожной и строительной пыли, эмиссий автотранспорта и промышленных предприятий. Анализ сезонных уровней аэрозольной нагрузки PM_{10} атмосферы в московском мегаполисе в 2017–2019 гг. показал ее увеличение весной, связанное с интенсивным пылением почвы

после схода снежного покрова и шлейфами сельскохозяйственных пожаров [Popovicheva et al., 2022]. Присутствие ионов Na^+ и Cl^- в аэрозольном загрязнении обусловлено противогололедными реагентами (ППР), используемыми для борьбы с гололедом в городах с устойчивым снежным покровом [Zappi et al., 2023]. Концентрация иона K^+ наибольшая осенью и весной и минимальна зимой, высокий вклад Mg^{2+} и Ca^{2+} весной значительно уменьшается к осени и зиме [Касимов и др., 2023]. Вклад минеральной пыли в концентрацию PM_{10} близок к ионным компонентам, характеризуется максимальными значениями весной и осенью и минимальным зимой из-за постоянного снежного покрова. Аналогичный сезонный тренд наблюдается для концентрации микроэлементов. Среди ММ в любой сезон доминируют Cu , Zn и Pb , а осенью и зимой – Ba . Комплексный анализ массовой концентрации PM_{10} и химического состава аэрозолей весеннего и осенне-зимнего периодов свидетельствует о загрязнении атмосферы московского мегаполиса продуктами сжигания топлив (дизельного, бензинового, газа) транспортом, теплоэлектростанциями и промышленными предприятиями и выявляет периоды поступления в город шлейфов от сжигания биомасс из Московского региона [Popovicheva et al., 2024a].

Для состава аэрозолей весеннего и осенне-зимнего периодов исследована сезонная изменчивость концентраций водорастворимых ионов, элементов и углеродосодержащих соединений вместе с метеорологическими параметрами [Zappi et al., 2023; Popovicheva et al., 2024a]. Анализ концентраций совместно со скоростью и направлением ветра позволяет определять пространственное местоположение источника загрязнений [Carslaw, Beevers, 2013]. Так, распределение концентраций Cr и Pb в зависимости от направления и скорости ветра указывает на источник на северо-востоке и востоке города, где сосредоточены наиболее интенсивные транспортные магистрали и северный промышленный кластер (рис. 2). Источник выбросов Sn расположен вблизи места наблюдения при самых низких скоростях ветра, что характерно для транспортных эмиссий. Юго-западное направление источника K^+ в теплое время года указывает на Очаковскую промышленную зону и Новую Москву.

Коэффициент обогащенности EF частиц PM_{10} в московском мегаполисе изменяется от минимального уровня (1–10) для Ti , Co , Fe , Mn , V , Cr , As , связанных с источниками земной коры, до максимального (120–1000) для Sb , Cd , Bi , Sn , Cu , Pb , Zn , Mo , что указывает на доминирование транспортных и промышленных источников [Kasimov et al., 2024]. Суммарный показатель обогащенности TEF демонстрирует значительную сезонную изменчивость от

относительно низкого уровня порядка 400 осенью до экстремально опасного 21 000 зимой. Наибольший вклад в *TEF* вносят ММ с наиболее высокими значениями *EF*.

Атмосферные осадки и снежный покров. Атмосферные осадки в природных и техногенных ландшафтах играют важную роль в миграции химических элементов между атмосферой и другими компонентами ландшафта – почвами, поверхностными водами, растительным покровом, а также дорожной пылью [Kasimov et al., 2023]. Жидкие (дожди) и твердые (снег, град и т. д.) осадки и сухие осаждения являются основными путями очищения атмосферы от микрочастиц и содержащихся в них поллютантов.

Они создают потоки микрочастиц на земную поверхность, изучение их химического состава дает ценную информацию о взаимодействии между компонентами ландшафтов, отдельными ландшафтами, а также о дальнем атмосферном переносе [Seinfeld, Pandis, 2013]. Геохимические показатели свежес выпавшего снега и дождевой воды используются для оценки интенсивности вымывания химических элементов и соединений из атмосферы в отдельные эпизоды выпадения осадков, а исследования снежного покрова позволяют оценить средний уровень суммарного вымывания и осаждения химических элементов и соединений из атмосферы за весь период снегостава – от нескольких дней до нескольких месяцев.

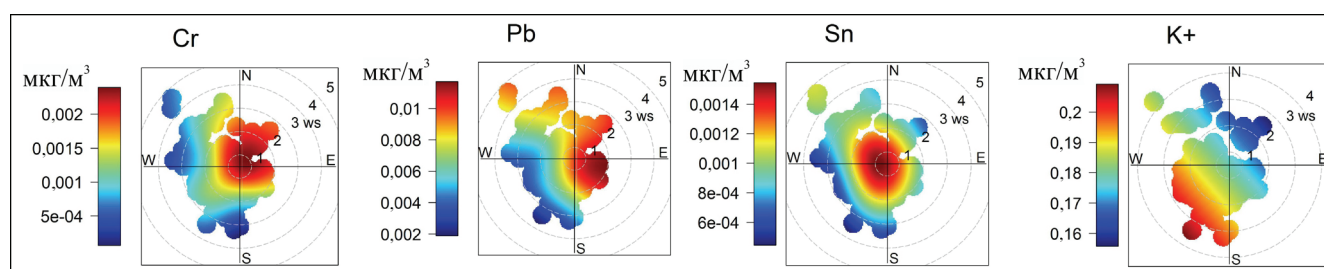


Рис. 2. Распределение концентраций Cr, Pb, Sn и K^+ в составе аэрозолей в зависимости от направления и скорости ветра на МО МГУ

Fig. 2. Polar plots of Cr, Pb, Sn and K^+ concentrations as a function of wind direction ($^\circ$) and speed (ms^{-1}) at the MSU weather station

Главными источниками микрочастиц в атмосфере и атмосферных осадках являются выдуваемые ветром частицы горных пород и почв, выбросы промышленных объектов и транспорта, строительная пыль, природные и сельскохозяйственные пожары, сжигание мусора, морской и океанический аэрозоль, вулканический пепел, биоаэрозоли, а также вторичные аэрозоли, образующиеся в атмосфере в результате химических реакций [Seinfeld, Pandis, 2013; Zeng, 2024]. В дождевых осадках Москвы Sb, Pb, Se, Cd, Zn, Cu, Bi, Ca, Mo, Sc, Ba, As, W, Sr, Mn, Sn, Co, Tl, Ni и Be находятся в основном в растворенной форме, а Se, Pb, Bi, Sb, W, Sn, Cu, Cd – в нерастворенной. К основным антропогенным источникам этих элементов относятся сжигание отходов и биомассы в пригородах, выдувание загрязненных частиц дорожной пыли и почв [Vlasov et al., 2023b]. Терригенные источники, такие как выдувание частиц почв и горных пород, дают наибольший вклад в концентрации Zr, Ti и Th в растворенной форме, а для большинства ММ – в нерастворенной [Vlasov et al., 2021a].

Масса химических элементов, выпадающих из атмосферы с осадками, сильно зависит от параметров дождей и метеорологических условий [Uchiyama et al., 2017; Tripathi et al., 2020]. В Мо-

ске на интенсивность выпадений ММ из атмосферы с дождями наиболее сильно влияют объем, частота и продолжительность осадков, а также длительность сухого периода перед выпадением дождя, во время которого происходит накопление микрочастиц в атмосфере [Vlasov et al., 2021a]. Соотношение растворенной и нерастворенной фаз химических элементов и соединений в атмосферных осадках определяется также геохимическими особенностями дождевой или талой снеговой воды [Kamani et al., 2014; Tripathi et al., 2020; Cheng et al., 2021]. Так, щелочно-кислотные условия могут изменять форму нахождения химического элемента в осадках: в кислой среде катионогенные элементы, к которым относится большинство ММ, относительно легко переходят из нерастворенной фазы в дождевую воду при постепенном растворении микрочастиц, вымываемых из атмосферы. Анионогенные элементы (As, Se, U и т. д.), наоборот, более активно переходят в растворенную фазу в щелочных условиях. В осадках Москвы при $pH < 4,5$ доля нерастворенной фазы уменьшается на 20–50% у Pb, Y, Be, Na, Ni, Th, Cu, Fe, Mg, Tl и Ba (рис. 3), менее интенсивно (на 5–20%) – у Co, Cs, Sr, Li, Zn, Sc, Al, V, Ca и Cd [Vlasov et al., 2021a].

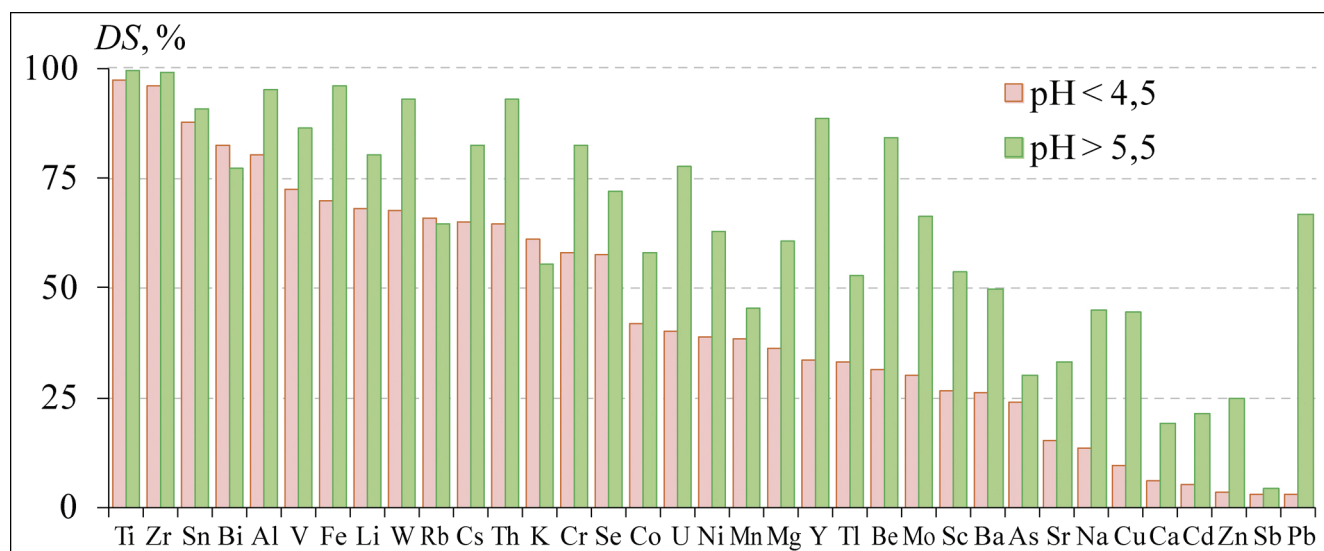


Рис. 3. Доля нерастворенной фазы металлов и металлоидов (DS , %) в кислых с $pH < 4,5$ и нейтральных с $pH > 5,5$ дождях на территории МО МГУ (по данным на апрель – май 2018 г.)

Fig. 3. Share of undissolved part of MMs (DS , %) in acid ($pH < 4,5$) and neutral ($pH > 5,5$) rains at the MSU meteorological observatory (during April–May 2018)

Подкисление атмосферных осадков обусловлено присутствием в атмосфере оксидов серы и азота, которые поступают с выбросами промышленности и транспорта, при сжигании биомассы и лесных пожарах, а также в результате вулканической деятельности. Подщелачивание осадков может вызывать поступление карбонатов, источниками которых служат строительная карбонатная пыль, выдувание частиц карбонатных пород, почв и дорожной пыли, а также аммиака от сельскохозяйственных предприятий и свалок бытовых отходов.

Талая вода снежного покрова часто имеет более высокие pH по сравнению со свежеснегавшим снегом и дождевой водой [Еремина, 2019], что является причиной более высокой доли нерастворенной фазы многих ММ в снежном покрове и свежеснегавшем снеге по сравнению с дождевой водой. Наши исследования снежного покрова в западной части Москвы показали, что из-за высокой пылевой нагрузки, использования ПГР и смены кислых фоновых условий на щелочные в городском снеге существенно возрастает доля нерастворенных форм ММ, особенно Ca, W, Co, V, Sr, Ti, Mg, Na, Mo, Zn, Fe, Sb и Cu, концентрации которых более чем в 25 раз выше, чем на фоне [Vlasov et al., 2020]. Наиболее контрастные геохимические аномалии этих ММ локализуются вблизи МКАД, крупных и средних дорог.

Атмосферные осадки играют важную роль в очищении атмосферного воздуха в Москве от микрочастиц и содержащихся в них токсичных ММ. В дни после выпадения осадков концентрации Be, Na, S, Ti, V, Ni, As, Sb, Cs, Tl в атмосферных микрочастицах PM_{10} снижаются на 30–60%, а Li, Mg, Al,

K, Ca, Sc, Co, Cu, Rb, Sr, Y, La, Ce, W, Pb, Th, U – на 10–30% [Касимов и др., 2023]. При этом твердая фаза и микрочастицы PM_{10} в атмосферных осадках обладают общей геохимической специализацией, как показано далее она характерна и для других компонентов городской среды и заключается в интенсивном накоплении Sb, Cd, Sn, Bi, S, Pb, Cu, Mo и Zn [Serdyukova et al., 2023].

Геохимия микрочастиц дорожной пыли и почв. Выпадения частиц PM_{10} и PM_1 из атмосферы вызывают опасное накопление в дорожной пыли и почвах химических элементов, особенно токсичных ММ, содержащихся в выбросах промышленных предприятий и транспорта [Haynes et al., 2020]. В формировании состава дорожной пыли участвуют также придорожные почвы и ПГР. Дорожная пыль, в свою очередь, легко выдувается в воздух, а затем поступает в городские почвы, способствуя их загрязнению. Химический состав дорожной пыли, городских почв и их отдельных фракций достаточно хорошо изучен во многих странах мира и России [Amato et al., 2009; Padoan et al., 2017; Zhang et al., 2019; Seleznev et al., 2020; Kasimov et al., 2020; Ладонин, Михайлова, 2020; Semerjian et al., 2021; Vlasov et al., 2021b, 2023b; Ivaneev et al., 2023].

Обогащенность ММ дорожной пыли и почв, а также их отдельных фракций относительно верхней части континентальной земной коры позволяет охарактеризовать источники элементов. Так, в дорожной пыли на автомагистралях Москвы по величине обогащенности ММ делятся на две группы. В первую группу с высокими $EF = 8–13$ из-за воздействия техногенных выбросов попадают Sb,

Pb, Zn и Cd, а также Cu, Sn, Mo, W, Bi с $EF = 4-7$. Ко второй группе с более низкими EF , обусловленными выдуванием частиц почвообразующих пород, почв, природных строительных материалов, относятся Fe, Ni, Co, V, Mn, Ti, Cr и As. Фракция PM_{10} накапливает те же элементы, но обогащена ими в 2–4 раза больше, чем дорожная пыль в целом [Vlasov et al., 2021b]. Суммарный показатель обогащенности TEF дорожной пыли ММ показывает уровни накопления и их экологической опасности. По этому показателю выявлены значимые разли-

чия между Восточным промышленным и Западным транспортным округами [Vlasov et al., 2023b]. В западной Москве наиболее интенсивно аккумулирует ММ фракция PM_1 (средний $TEF = 444$), в PM_{1-10} суммарное обогащение в 1,75 раза меньше, при этом в обеих фракциях показатель TEF увеличивается с ростом транспортного потока. В восточной Москве уровень накопления ММ во фракции PM_1 ниже по сравнению с западной частью, а во фракции PM_{1-10} – выше на всех дорогах из-за промышленного воздействия (рис. 4).

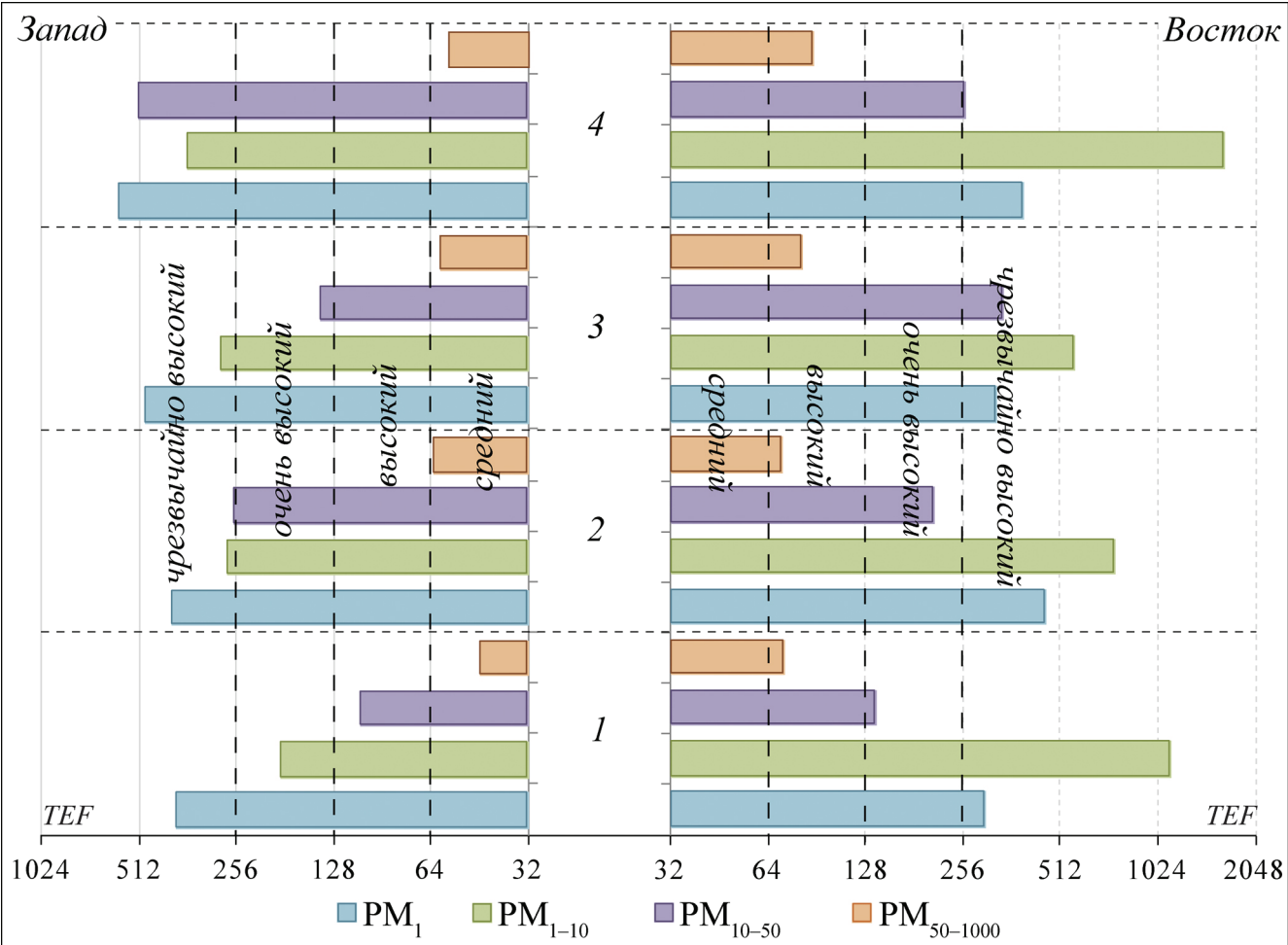


Рис. 4. Суммарное обогащение ММ и уровни загрязнения частиц дорожной пыли в западной транспортной и восточной промышленной частях Москвы на разных типах дорог: 1 – малые; 2 – средние; 3 – крупные; 4 – МКАД

Fig. 4. Total enrichment factor TEF of MMs values and the levels of road dust pollution in western (traffic) and eastern (industrial) parts of Moscow for different types of roads: 1 – small; 2 – medium; 3 – large; 4 – Moscow Ring Road

Вклад тонких фракций в общее загрязнение пыли характеризует коэффициент D_x , его значения дают представление о роли тонких частиц в формировании уровней загрязнения ММ депонирующих сред на техногенно нарушенных территориях. На территории Москвы оценка этого коэффициента для частиц PM_{10} дорожной пыли [Касимов и др., 2021] показала, что в них наиболее интенсивно концен-

трируются ММ, поступающие преимущественно от автотранспорта – W, Sb, Bi, Zn, Sn ($D_x = 6,4-4,6$). Слабо накапливаются в тонких фракциях Mn, Pb, Fe, La, V, Ti, Cr, As ($D_x = 1,8-1,1$), промежуточное положение занимают Cd, Cu, Co, Mo, Ni ($D_x = 3,3-2,0$). Характеристика гранулометрического фракционирования ММ по долям элементов D_i в тонких фракциях от их общего содержания C_{dust} в дорожной

пыли показала, что в разных округах Москвы они заметно различаются на дорогах разной крупности. На западе города относительно высокие вклады PM_1 и PM_{1-10} в валовое содержание на всех типах дорог, особенно на крупных типичны для W, Pb, Cd, Sn, Sb, Cu, Zn, As и Cr. На востоке этот перечень элементов расширяется за счет Mo, Ni, Co, поступающих из промышленных источников [Vlasov et al., 2023b].

В отличие от Москвы, города Западной Сибири – Надым и Ноябрьск, находящиеся под воздействием выбросов нефтегазового комплекса, характеризуются значительно более высокими коэффициентами D_x из-за легкого гранулометрического состава. В пыли Надыма аномально высокие D_x у W и Zn (17,6–17,3), высокие – у Cs и Sb (10,3–9,0), в Ноябрьске величины D_x несколько меньше, чем в Надыме, но лидируют те же W, Sb и Zn (13,6–8,9). В городах Забайкалья, где основным источником загрязнения являются выбросы топливно-энергетического комплекса, работающего на каменном и буром углях, высокие значения коэффициента D_x характерны для Cd (10,7), Cu, Ni, Zn, As, Sb (5,9–4,6).

Основной депонирующей средой для ММ являются почвы. С уменьшением размера частиц концентрации ММ в них увеличиваются, что связано с ростом сорбционной емкости из-за увеличения удельной площади поверхности и содержания глинистых минералов [Gunawardana et al., 2014]. Между почвами и дорожной пылью существует массообмен, который протекает особенно интенсивно вблизи автомагистралей и в который включается дополнительная поставка поллютантов из других техногенных источников [Zhang et al., 2019; Власов и др., 2022]. При этом тонкие частицы играют ведущую роль в переносе элементов между почвами и пылью. Концентрационную функцию этих фракций в компонентах ландшафтов наглядно иллюстрируют результаты наших исследований химического состава придорожных почв, дорожной пыли и их фракции PM_{10} в Западном округе Москвы [Власов и др., 2022] и приморских городах Крыма [Касимов и др., 2022]. При близком валовом содержании ММ в почвах и пыли их концентрации во фракции PM_{10} различаются – содержание W, Bi, Sb, Sn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni в мелкодисперсных частицах почв в 3,2–1,7 раза больше, чем в пыли. Если дорожная пыль отражает текущее загрязнение от автотранспорта, который год от года становится все более экологичным, то придорожные почвы аккумулируют выбросы автотранспорта за несколько предшествующих лет, когда стандарты топлива были более низкими.

Бассейновый гидрогеохимический анализ. Соотношение форм миграции элементов в водных потоках определяется коэффициентом DS , характеризующим распределение химических элементов

между взвешенной (S) и растворенной (D) формами. Еще относительно недавно в геохимии считалось, что в речном стоке резко преобладают взвешенные формы миграции элементов [Савенко, 2006; Гордеев, 2012]. Результаты наших исследований Селенги, Волги, Дона и других крупных рек показали, что для целого ряда элементов роль растворенных форм недооценивалась. На основании DS -анализа [Лычагин и др., 2011; Курьякова, 2011; Касимов и др., 2016; Kasimov et al., 2020] нами выделено три группы химических элементов: D -элементы с преобладанием растворенной формы миграции, S -элементы, основной формой миграции которых является взвешенная, и переходная группа DS -элементов, для которых соотношение взвешенных и растворенных форм изменяется в широких пределах. Положение химических элементов в составе той или иной группы обусловлено внутренними факторами миграции (свойствами самих элементов), а их поведение внутри групп (изменение величины DS) определяется внешними факторами, главным образом гидроклиматическими и антропогенными.

Общей закономерностью является усиление роли взвешенных форм в транспорте ММ в период прохождения паводков. Влияние водного режима на соотношение форм элементов в малых реках можно проиллюстрировать сильной изменчивостью мутности рек Крыма под влиянием паводков и резко дифференцированной антропогенной нагрузки [Касимов и др., 2022]. В реках Крыма к D -элементам ($DS < 25\%$) в первую очередь относятся Sr – типичный катионогенный элемент и активный водный мигрант, Mo, Sb, U и As – анионогенные элементы, подвижные в щелочной окислительной среде, преобладающей в реках Крыма. S -элементами ($DS > 75\%$) являются Fe, Al, Zr, Y, Cs и Pb – слабоподвижные литофилы, прочно связанные с твердой фазой (табл. 1). Группа DS -элементов представлена Zn, Mn, Ni, Co и Cu, у которых значения DS сильно варьируют в зависимости от факторов среды. В эту группу входят многие ММ, которые ранее считались связанными в потоках миграции почти исключительно с твердой фазой [Гордеев, 2012].

Смена гидрологических условий существенно меняет соотношения между формами миграции химических элементов. Так, в бассейне Селенги на пике паводков доля взвешенных форм Fe, Mn, Pb достигала 95–99%, Cu, Zn, Ni, Co – 80–90%, а в межень для всех ММ она снижалась до 30–60% и менее [Kasimov et al., 2020]. Увеличение значений DS при прохождении паводков ярче всего выражено в верховьях рек, в нижней части бассейна оно проявляется слабее, особенно в дельте Селенги [Эколого-географический..., 2019]. Усиленный рост доли взвешенных форм отмечается при антропо-

погенном воздействии. В период экстремальных летних паводков в р. Салгир, протекающей через г. Симферополь, шлейф мутности, образовавшийся из-за интенсивного смыва микрочастиц дорожной

пыли ливневым стоком с территории города, нашел отражение в резком росте *DS* целого ряда ММ на участке реки ниже по течению протяженностью несколько десятков километров [Касимов и др., 2022].

Таблица 1

Матрица форм миграции элементов в реках Крыма на основе *DS*-анализа

Сезон	Река	Fe	Al	Zr	Y	Pb	Zn	Mn	Ni	Co	Cu	Rb	Ba	U	As	Sb	Mo	Sr
Зимний паводок 2015	Бельбек																	
	Кача																	
	Альма																	
	Салгир																	
Летний паводок 2015	Бельбек																	
	Кача																	
	Альма																	
	Салгир																	
Летняя межень 2016	Бельбек																	
	Кача																	
	Альма																	
	Салгир																	

Процентное содержание взвешенных форм ММ от суммарного содержания взвешенных и растворенных:



Совместное использование результатов анализа содержания химических элементов в речных водах и взвешенных микрочастицах, а также данных о водности рек и стоке наносов дает возможность количественной оценки потоков ММ в речных системах и их пространственно-временной изменчивости. Получаемые балансовые модели идентифицируют зоны формирования потоков ММ на водосборе и участки речных долин, где происходит их накопление, а при наличии измерений в разные фазы водного режима – внутригодовые различия в этих процессах. Так, в бассейне Селенги потоки растворенных и взвешенных форм ММ характеризуются общей тенденцией увеличения по направлению к дельте, обусловленной главным образом возрастанием жидкого и твердого стока. На участках рек, подверженных техногенному воздействию, потоки существенно возрастают, например, потоки Cd, Cu и Mo увеличиваются по длине р. Джиды и далее по р. Селенге из-за его поступления с территории Джидинского молибден-вольфрамового ГОКа [Эколого-географический..., 2019].

Данный подход был использован для оценки выноса взвешенных и растворенных ММ крупнейшими реками Арктики (Обь, Енисей, Лена, Колыма) в Северный Ледовитый океан. Самой многоводной среди них является Енисей, для него характерны

максимальные потоки растворенных форм большинства ММ (рис. 5А). Годовой поток растворенной меди в устье Енисея в 7 раз больше, чем в устье Лены, и в 4 раза больше, чем в устье Оби, хотя разница в водном стоке существенно меньше – 1,2 и 1,6 раза соответственно. Увеличение потока обусловлено более высоким содержанием меди в нижнем течении Енисея по сравнению с другими крупными реками. Поток взвешенных форм меди также максимален в устье Енисея, при этом река Лена по этому показателю опережает Обь (рис. 5Б), что объясняется минимальной зарегулированностью ее стока и развитием горнодобывающей деятельности в бассейне.

Гранулометрический состав взвешенных частиц характеризуется высокой изменчивостью в связи с разнообразием условий формирования потоков. Диапазон изменения доли частиц РМ₁ во взвеси рек РФ, которые содержатся в базе данных МГУ, составляет от 0,4 до 12,3%, частиц РМ₁₋₁₀ – от 2,3 до 52,5%. С разнообразием гранулометрического состава взвеси связана высокая изменчивость ее химического состава. Наибольшим варьированием концентраций во всех фракциях отличаются Mo, Cd, W, Bi, Mn – приоритетные загрязнители микрочастиц твердофазных компонентов природной среды [Касимов и др., 2022].

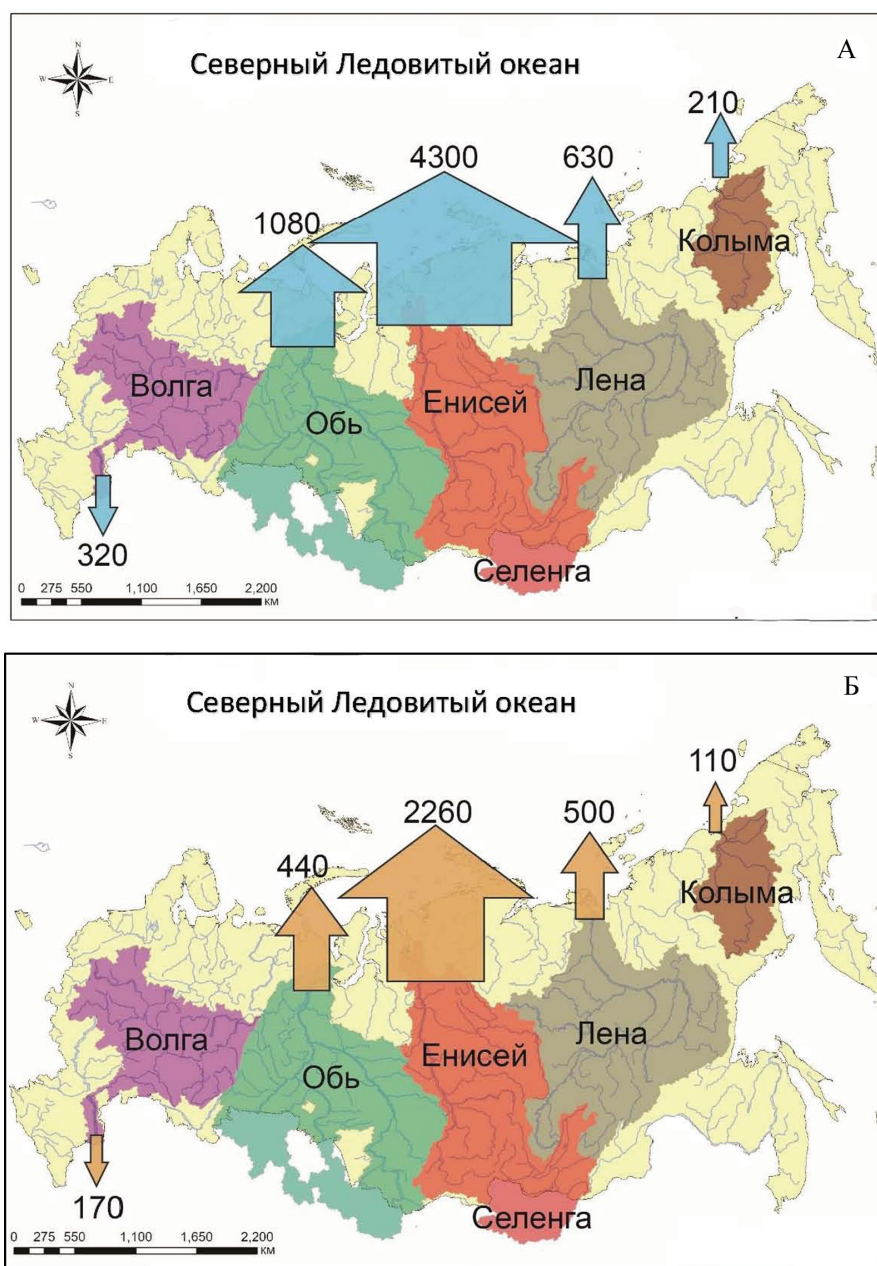


Рис. 5. Потоки растворенных (А) и взвешенных (Б) форм меди в устьях крупных рек Северной Евразии. Средний мировой сток растворенных форм меди равен 55 тыс. т/год [Gaillardet et al., 2014], взвешенных форм – 1140 тыс. т/год [Viers et al., 2009]

Fig. 5. Flows of dissolved (A) and suspended (B) forms of Cu in the mouths of large rivers of Northern Eurasia. World averaged flow of dissolved forms of Cu is 55 thousand tons/year [Gaillardet et al., 2014], that of suspended forms is 1140 thousand tons/year [Viers et al., 2009]

Для концентраций элементов в микрочастицах речной взвеси крупнейших речных систем России средние превышения над валовыми содержаниями составили от 1,5 до 2,2 для Fe, Co, Sc, V, Al, Y, и менее 1,5 для прочих элементов при несущественной разнице между соотношениями PM_1 и PM_{1-10} к валовому содержанию. Для максимальных концентраций наибольшие превышения над валовым содержанием были установлены для фракции PM_{1-10} и составили от 3 до 9 для Fe, Y, Sc, Al, K, Th, Ti,

Nb, Co, V, Mg, Ni, Li, Zr, Sr и от 1,5 до 3,0 для Cd, Cr, U, Sn, Ca, Na, Sb (рис. 6). Интенсивность накопления ММ в микрочастицах речной взвеси (D_x) выражена слабее, чем в почвах и дорожной пыли, что свидетельствует об их пониженной сорбционной способности. Это может быть связано с низким содержанием ММ в речных водах, а также с вымыванием непрочно сорбированных катионов из микрочастиц взвеси турбулентными потоками речных вод.

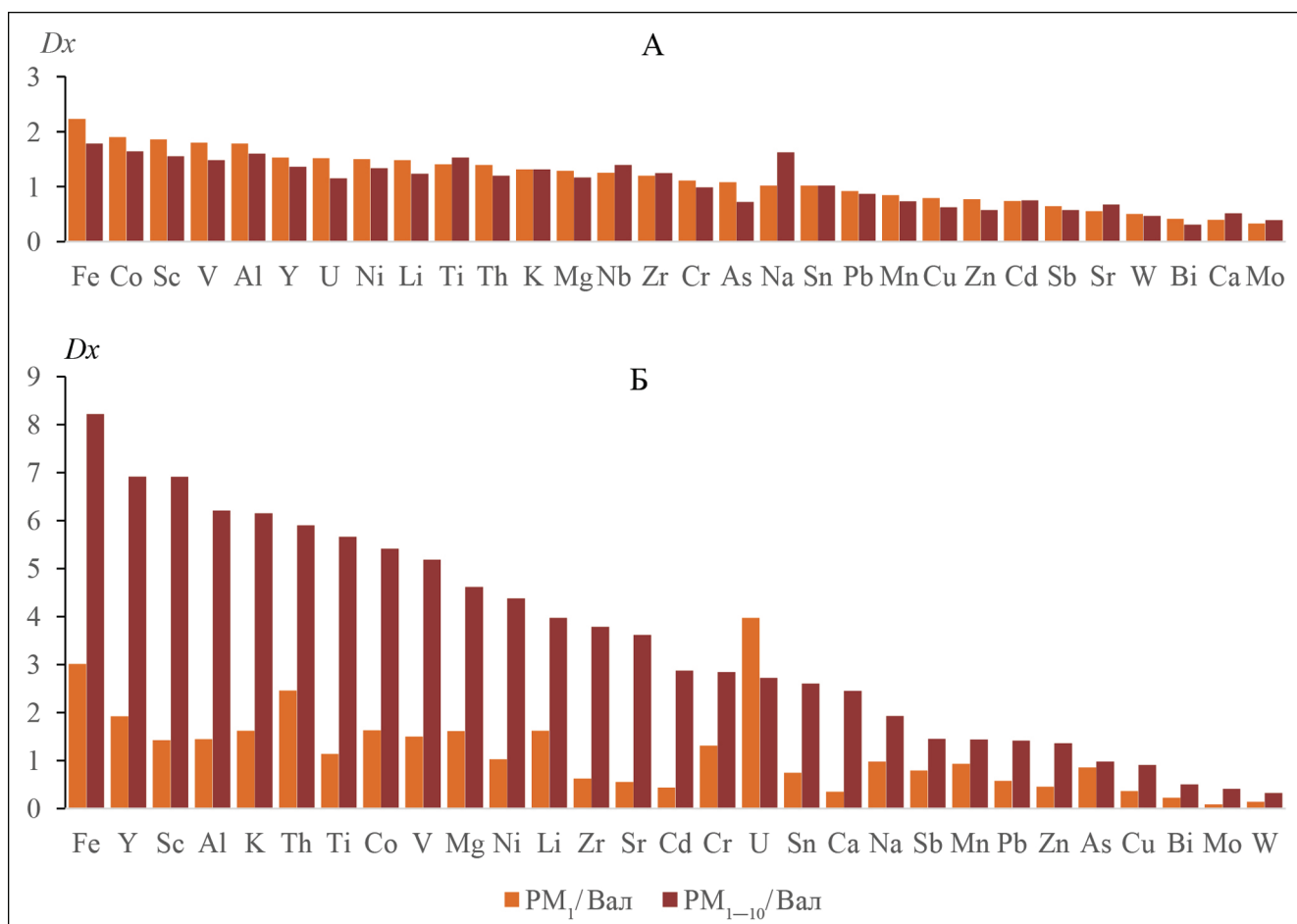


Рис. 6. Интенсивность накопления ММ в микрочастицах взвеси крупных рек России на основе индекса Dx : для средних (А) и максимальных (Б) содержаний элементов во фракциях PM_1 и PM_{1-10}

Fig. 6. The intensity of MMs accumulation in suspended microparticles of large Russian rivers based on Dx index: for average (A) and maximum (Б) contents of elements in PM_1 и PM_{1-10} fractions

Таким образом, элементный состав наиболее тонкой фракции взвеси PM_1 оказывается достаточно стабильным в пределах одной речной системы и определяется в основном комплексом долгосрочно действующих факторов, таких как минералогический состав пород, дренируемых водотоками бассейна. Элементный состав фракции PM_{1-10} в большей степени отражает характер и степень антропогенного воздействия на речную систему.

Идентификация антропогенных источников.

На урбанизированных территориях практически всегда одновременно функционирует множество источников микрочастиц разного размера. Для оценки их влияния на состояние городских ландшафтов важно идентифицировать эти источники и оценить вклад каждого.

Source Apportionment (SA) – это технология получения информации об источниках загрязнения и их вкладе в загрязнение исследуемой среды. Эта задача может быть решена различными методами, в том числе с помощью рецепторных моделей, которые представляют собой математические проце-

дуры для идентификации и количественной оценки воздействия основных источников загрязнения на атмосферу и компоненты городских ландшафтов (рецепторы) на основе массива данных измерений содержания поллютантов в рецепторах.

Идентификация выделенных источников происходит на основе данных о составе их выбросов: в микрочастицах PM_{10} происходит накопление Cu, Sn, Sb, Cr, Ba, Fe, Al, Ca, Zn и Cd в результате износа тормозов, Zn и Ca – износа шин, а Ti, Ni, Cr, Mo, Pb и As в результате комбинированного автомобильного и абразивного износа дорожного покрытия [Harrison et al., 2021]. V и Ni являются маркерами сгорания мазута. Основные источники As, Pb и Cd связаны с сжиганием угля, обжигом и плавкой руд на заводах по выплавке цветных металлов и черной металлургии [Alastuey et al., 2016]. Mo, Ni, Cr и Fe содержатся в выбросах машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий, Ni и Cr накапливаются в крупных частицах при механическом истирании поверхностей из нержавеющей стали. Морская соль и противогололедные реагенты в се-

верных городах представлены ионами Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Са доминирует в строительной и известковой пыли и в выбросах цементных заводов.

Среди методов СА одним из эффективных признан метод главных компонент с многофакторной линейной регрессией (PCA-MLR), который позволяет определить вклады промышленных, транспортных и природных источников [Thurston et al., 2011]. Метод главных компонент (PCA) преобразует исходный набор данных о концентрациях химических элементов в отдельной гранулометрической фракции твердофазного вещества пыли или почв в разных точках территории исследования в несколько линейных комбинаций [Aminiyan et al., 2018], которые затем используются для идентификации источников этих элементов. Предварительно массив данных с концентрациями анализируемых поллютантов нормализуется. Для облегчения интерпретации факторов и уменьшения числа поллютантов, имеющих высокие факторные нагрузки по отдельным факторам, применяется метод вращения Varimax полученных в PCA результатов. Выделение главных компонент позволяет получить значения факторных нагрузок (factor loadings), вкладов факторов (factor scores) и их коэффициентов (factor score coefficients), на основе которых рассчитываются абсолютные значения главных компонент (APCS) для каждого фактора и каждой пробы [Liang et al., 2019].

Участие каждого источника в формировании загрязнения рассматриваемой среды оценивается с помощью многофакторной линейной регрессии (MLR) между исходными концентрациями поллютантов и абсолютными значениями каждой из главных компонент. Вклад фактора в концентрации элементов в каждой точке опробования определяется путем умножения значения APCS на сумму констант многофакторной регрессии для каждого поллютанта. Среднее значение этого произведения для всех точек показывает средний вклад фактора [Thurston et al., 2011].

Применение метода PCA-MLR для определения вероятных источников ММ в дорожной пыли в разных частях Москвы показало, что относительно высокий вклад терригенных источников, таких как выдувание частиц почв и минеральной пыли, проявляется в загрязнении фракций PM_1 и PM_{1-10} Al, Ba, Rb, Sr, Be, Mn, V, Ti и Fe, выхлопных и невыхлопных выбросов транспорта – W, Pb, Bi, Zn, Cu, Sb, Sn, Mo, а промышленных источников и сжигания отходов – Cr, Cd, Sn, As, Ni, Co, Be, Cu, Mo, Rb (рис. 7). В восточной промышленной части города относительный вклад промышленных источников в загрязнение фракций PM_1 и PM_{1-10} дорожной пыли ММ на 10–30% больше, чем в западной части. При этом в западной части Москвы поступление Pb, Sr,

Cu, W и Cr во фракцию PM_{1-10} дорожной пыли из терригенных источников выше, а Ni, Bi, Mo, Sb и As ниже, чем во фракцию PM_1 [Vlasov et al., 2023b]. В целом вклад выбросов автотранспорта в накопление Sn, Cd, Sn, Mo и Bi в частицах PM_{1-10} выше по сравнению с PM_1 .

Развитие методов СА привело к появлению более совершенной модели положительной матричной факторизации (PMF) [Amato et al., 2016], в которой результатом расчетов являются две матрицы – профили F-фактора и вклады G-фактора, полученные при ограничении неотрицательности для матрицы F и незначимой отрицательности для матрицы G. Модель основана на уравнении баланса масс: $c_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$, где c_{ij} – концентрация химического элемента j , измеренная в образце i , p – количество факторов (источников), которые вносят вклад в измеренные концентрации, g_{ik} – вклад источника k в образец i , f_{kj} – концентрация химического элемента j в источнике k , а e_{ij} – остаток (разница между измеренным значением и значением, подобранным моделью) для химического элемента j в образце i . Уравнение решается путем минимизации суммы квадратов остатков для всех образцов.

Необходимость в количественной оценке вклада антропогенных выбросов в массовую концентрацию аэрозолей наряду с природными источниками, важность оценки их воздействия на эколого-геохимическое состояние снежного и почвенного покрова Московского мегаполиса и химический сток р. Москвы и ее притоков продемонстрирована в [Касимов и др., 2023]. Задача количественного определения вклада источников транспортных и пылевых эмиссий, выбросов промышленности, отопительной системы и жилого сектора методом PMF в состав аэрозолей Московского мегаполиса впервые решена в [Popovicheva et al., 2024]. С помощью модели PMF определено шесть основных источников (городская пыль, промышленность, вторичный аэрозоль, транспорт, ПГР и сжигание биомассы) и вклад отдельных элементов из каждого источника (рис. 8). Максимальный вклад элементов дают факторы «городская пыль», «промышленность», «транспорт». Вклад Cr и Pb из промышленных источников и городской пыли является определяющим, Zn доминирует в транспортных эмиссиях. Концентрации ионов Na^+ и K^+ контролируются ПГР и горением биомасс.

Для многих территорий важно влияние дальнего переноса, т. е. поступление загрязняющих веществ из сопредельных регионов. Для выявления вероятных направлений адвекции воздуха для каждой даты отбора проб аэрозолей построены обратные траектории движения воздушных масс для высоты 500 м над уровнем моря и временного интервала 72 часа

с использованием транспортно-дисперсионной модели NOAA HYSPLIT [Stein et al., 2015; <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>]. Группировка полученных траекторий дальнего переноса воздушных масс с помощью кластерного анализа весной 2018 г., осенью 2019 г. и зимой 2019/20 г. выявила пространственное положение дальних источников загрязнений атмосферы Москвы в пяти кластерах, представляющих траектории с общими источниками. Весной 2018 г. фактор «городская пыль» вносил равный вклад в северном и северо-восточном кластерах. Вклад фактора «промышленность» в разных кластерах существенно не различался. Самый

высокий вклад фактора «горения биомасс», ассоциированный с сельскохозяйственными пожарами вокруг Москвы, определен в восточном кластере. Дополнительный вклад мог вносить жилой сектор Московской области, использующий биомассы для отопления и других нужд. Осенью 2019 г. максимальный вклад вносили факторы «городская пыль» и «промышленность» в юго-восточном кластере. Осенью 2019 г. и зимой 2019/20 г. самый высокий вклад факторов «промышленность» и «городская пыль» наблюдался в южном и юго-восточном кластерах, где сосредоточены крупнейшие предприятия Московской агломерации.

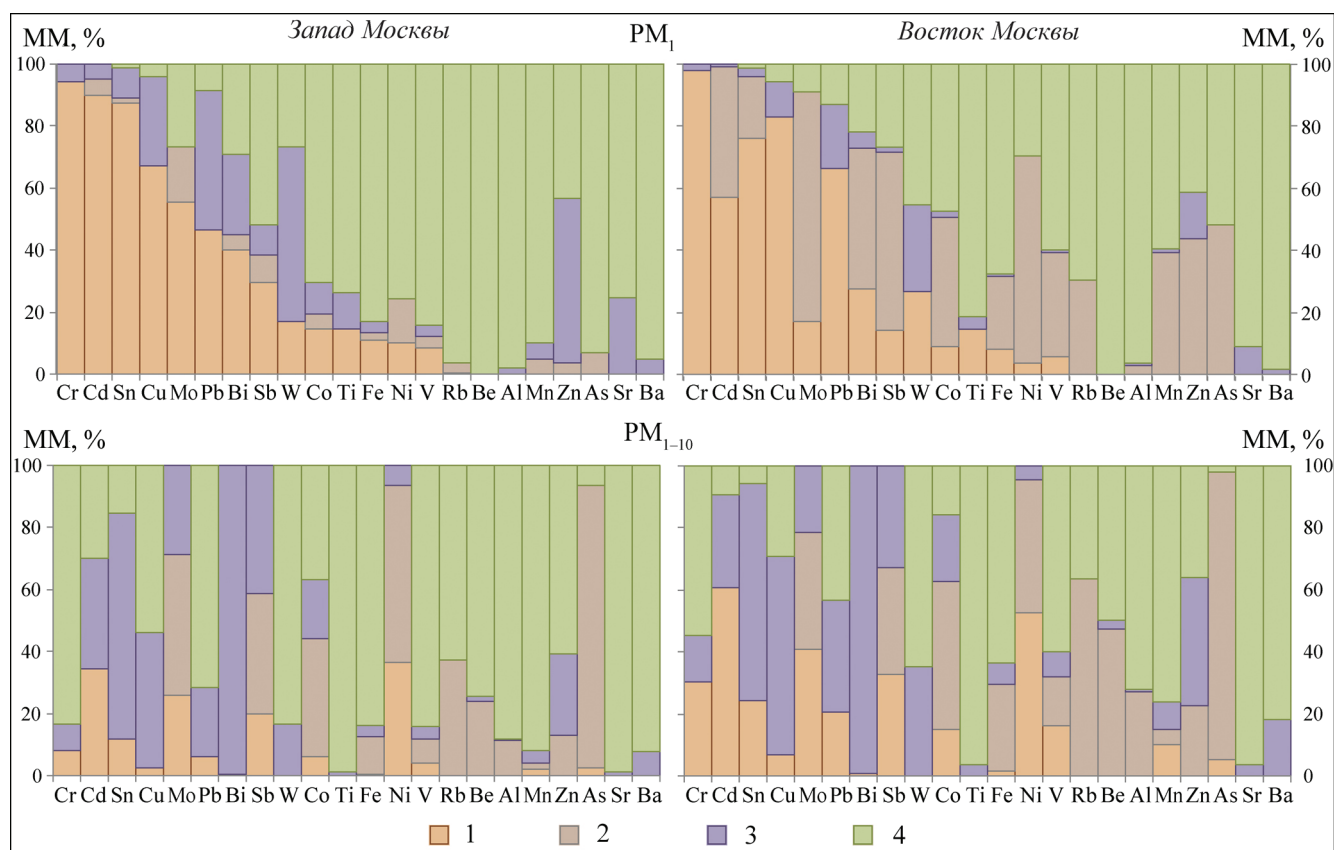


Рис. 7. Вклады источников (в %) в концентрации ММ во фракциях PM_1 и PM_{1-10} дорожной пыли западной и восточной частей Москвы, полученные по модели PCA-MLR: 1 – промышленность; 2 – промышленность и переработка мусора; 3 – транспорт; 4 – терригенные источники (загрязненные городские почвы и техногенные отложения)

Fig. 7. Source contributions (%) to MMs concentrations in PM_1 and PM_{1-10} fractions of road dust in eastern and western parts of Moscow, obtained using the PCA-MLR model: 1 – industry; 2 – industry and waste recycling; 3 – traffic; 4 – terrigenous sources (polluted urban soils and technogenic sediments)

Изменение активности населения в период ограничительных мер в апреле–июле 2020 г., связанных с пандемией COVID-19, привело к улучшению качества воздуха и уменьшению влияния опасных для здоровья населения выбросов транспорта и промышленности в московском мегаполисе [Serdyukova et al., 2023]. Применение метода

PCA-MLR к анализу элементного состава аэрозолей выявило основные источники загрязнения: городская пыль, горение и выхлопы транспорта, другие эмиссии транспорта. Показано, что в период восстановления возрос вклад фактора городской пыли на 26%, горения и выхлопов транспорта на 8%, эмиссий, отличных от выхлопов, на 15%.

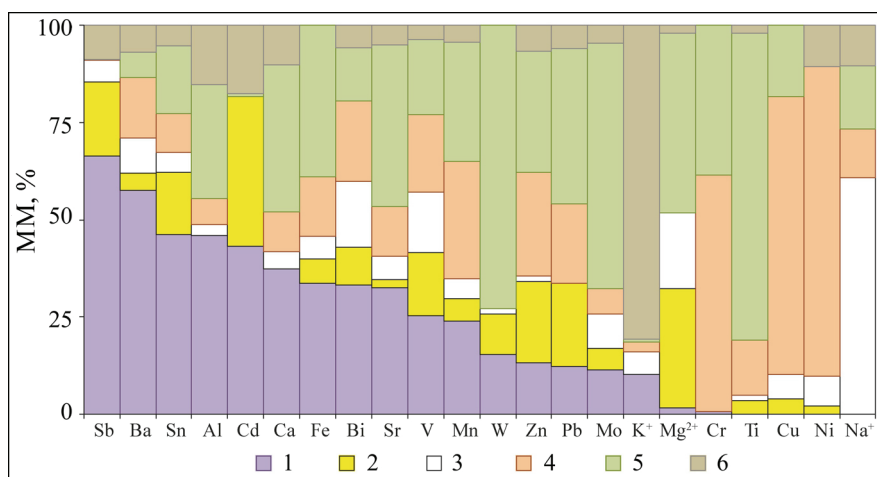


Рис. 8. Относительные концентрации ММ (%) в каждом источнике, рассчитанные по модели PMF [Popovicheva et al., 2024a]: 1 – транспорт; 2 – вторичный аэрозоль; 3 – антигололедная соль; 4 – промышленность; 5 – городская пыль; 6 – сжигание биомассы

Fig. 8. Relative concentrations of MMs (%) apportioned to each source, obtained using the PMF model [Popovicheva et al., 2024a]: 1 – traffic; 2 – secondary aerosol; 3 – de-icing salts; 4 – industry; 5 – urban dust; 6 – biomass burning

ВЫВОДЫ

Развитие технологий химического анализа микрочастиц в аэрозолях и компонентах наземных и аквальных ландшафтов продемонстрировало их перспективность для выявления загрязнения, идентификации источников и оценки экологического состояния окружающей среды на территориях, подверженных техногенному воздействию. Изучение закономерностей миграции и аккумуляции потенциально токсичных элементов и соединений в московском мегаполисе показало, что концентрирующие поллютанты микрочастицы играют ключевую роль в загрязнении городской среды. Апробация технологий химического анализа микрочастиц при изучении процессов водного и воздушного транспорта и накопления поллютантов в депонирующих средах при множественности источников загрязнения позволила получить ряд принципиально новых результатов, раскрывающих роль микрочастиц в формировании техногенных геохимических аномалий. Анализ образования и накопления экологически опасных элементов и соединений в аэрозолях проводился на основе высокоточного инструментального мониторинга воздушной среды в крупных городах, в Азовско-Черноморском и Байкальском регионах, на побережье северных морей и архипелаге Северная Земля и в нефтегазоносных районах Западной Сибири.

Получены уникальные данные о влиянии природных и антропогенных факторов, а также изменений в экономической деятельности на химический состав микрочастиц в компонентах городских ланд-

шафтов, которые позволяют выделить наиболее опасные воздействия и прогнозировать состояние окружающей среды. Впервые определены вклады пылевых, транспортных и промышленных источников в загрязнение атмосферы московского мегаполиса, необходимые для оценки качества воздуха и влияния на здоровье населения. Путем обобщения накопленного экспериментального материала установлены основные факторы и механизмы, определяющие пространственную структуру загрязнения дорожной пыли и городских почв ММ и ПАУ, а также их важнейшие фазы-носители, специфичные для разных источников загрязнения. В Московском регионе и в бассейне озера Байкал исследования урбанизированных и горнопромышленных территорий сочетались с гидрогеохимическими исследованиями речных вод Москвы и Селенги и ее притоков на основе специально разработанного метода расчета потоков химических элементов в растворенной форме и в форме тонких фракций взвеси в меняющихся гидроклиматических условиях.

Изучение концентрации элементов в микрочастицах, поступающих из антропогенных источников, в методологическом и теоретическом плане представляет собой переход от изучения геохимического «макромира» к познанию еще почти неизвестного в исследованиях окружающей среды геохимического «микромира». Теоретической базой для этого может служить разработанная авторами технология анализа химического состава микрочастиц в транзитных и депонирующих средах техногенно измененных ландшафтов.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в Московском регионе (проект № 19-77-30004-П). Обобщение результатов (идентификация антропогенных источников) проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-574) в рамках федерального проекта «Развитие передовой инфраструктуры для проведения исследований и разработок в Российской Федерации» национального проекта «Наука и университеты» и при содействии АО «Институт экологического проектирования и изысканий» (АО «ИЭПИ»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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 PM_{10} в Западном округе Москвы // Почвоведение. 2022. № 5. С. 538–555. DOI: 10.31857/S0032180X22050112.
- Геохимия ландшафтов Восточной Москвы / под ред. Е.В. Достоваловой. М.: АПР, 2016. 276 с.
- Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской / под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. М.: АПР, 2012. 599 с.
- Геохимия ландшафтов. К 100-летию со дня рождения Александра Ильича Перельмана / под ред. Н.С. Касимова, А.Н. Геннадиева. М.: АПР, 2017. 544 с.
- Геохимия окружающей среды / под ред. А.И. Перельмана. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река – море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.
- Еремина И.Д. Химический состав атмосферных осадков в Москве и тенденции его многолетних изменений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2019. № 3. С. 3–10.
- Касимов Н.С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
- Касимов Н.С., Безбердая Л.А., Лычагин М.Ю. и др. Экогеохимия городов и рек Крыма. Тр. Крымской комплексной экспедиции. Вып. 1. М.: Географический факультет МГУ, 2022. 384 с.
- Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2015. № 2. С. 7–17.
- Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е. Химический состав дорожной пыли и ее фракции PM_{10} как индикатор загрязнения городской среды // Экология и промышленность России. 2021. № 25. Вып. 10. С. 43–49. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-10-43-49.
- Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Поповичева О.Б. и др. Загрязнение Московского мегаполиса: мониторинг химического состава микрочастиц в системе «атмосфера – снег – дорожная пыль – почвы – поверхностные воды» // Метеорология и гидрология. 2023. № 5. С. 5–19. DOI: 10.52002/0130-2906-2023-5-5-19.
- Касимов Н.С., Лычагин М.Ю., Чалов С.Р. и др. Бассейновый анализ потоков веществ в системе Селенга – Байкал // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2016. № 3. С. 67–81.
- Курьякова А.Н. Баланс тяжелых металлов в дельте Волги // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С. 818–821.
- Ладонин Д.В., Михайлова А.П. Тяжелые металлы и мышьяк в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы: результаты многолетних исследований // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1401–1411. DOI: 10.31857/S0032180X2011009X.
- Лычагин М.Ю., Касимов Н.С., Курьякова А.Н. и др. Геохимические особенности аквальных ландшафтов дельты Волги // Известия Российской академии наук. Серия географическая. 2011. № 1. С. 100–113.
- Московченко Д.В., Пожитков Р.Ю., Курчатова А.Н. и др. Геохимическая характеристика снежного покрова Тюмени // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2021. № 3. С. 13–26.
- Нефть и окружающая среда Калининградской области / под ред. Ю.С. Каджояна и Н.С. Касимова. М.: Калининград: Янтарный сказ, 2008. 360 с.
- Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
- Семенова А.В., Поповичева О.Б., Завгородняя Ю.А. и др. Аэрозольное загрязнение Московского мегаполиса полиароматическими углеводородами: сезонная изменчивость и токсикологические риски // Вестник РАН. 2023. Т. 93. № 7. С. 669–683. DOI: 10.31857/S0869587323070071.
- Экогеохимия городских ландшафтов / под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 336 с.
- Эколого-географический атлас-монография Селенга – Байкал / под ред. Н.С. Касимова. М.: Географический факультет МГУ, 2019. 288 с.
- Acosta J.A., Faz Á., Kalbitz K. et al. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment, *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, vol. 13, p. 3087–3096, DOI: 10.1039/c1em10364d.
- Alastuey A., Querol X., Aas W. et al. Geochemistry of PM_{10} over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 6107–6129, DOI: 10.5194/acp-16-6107-2016.
- Amato F., Alastuey A., Karanasiou A. et al. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in 5 Southern European cities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 3289–3309.
- Amato F., Pandolfi M., Viana M. et al. Spatial and chemical patterns of PM_{10} in road dust deposited in urban environment, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 1650–1659, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.12.009.
- Aminiyan M.M., Baalousha M., Mousavi R. et al. The ecological risk, source identification, and pollution assessment of heavy metals in road dust: a case study in Rafsanjan, SE Iran, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25:13382–13395, DOI: 10.1007/s11356-017-8539-y.
- Borris M., Österlund H., Marsalek J. et al. Snow pollution management in urban areas: an idea whose time has come? *Urban Water Journal*, 2021, vol. 18, no. 10, p. 840–849.
- Carslaw D.C., Beevers S.D. Characterizing and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering, *Environmental Modelling & Soft-*

- ware, 2013, vol. 40, p. 325–329, DOI: 10.1016/j.envsft.2012.09.005.
- Cheng I., Al Mamun A., Zhang L. A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: scavenging ratios, solubility, and flux measurements, *Environmental Reviews*, 2021, p. 1–14, DOI: 10.1139/er-2020-0118.
- Dockery D.W., Pope C.A. Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annual Review of Public Health*, 1994, vol. 15, p. 107–132, DOI: 10.1146/annurev.pu.15.050194.000543.
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters, *Treatise on geochemistry*, Boca-Raton, Elsevier, 2014, p. 195–235, DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6.
- Gunawardana C., Egodawatta P., Goonetilleke A. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces, *Environmental Pollution*, 2014, vol. 184, p. 44–53, DOI: 10.1016/j.envpol.2013.08.010.
- Harrison R.M., Allan J., Carruthers D. et al. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: a review, *Atmospheric Environment*, 2021, vol. 262, Article ID: 118592, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118592.
- Haynes H.M., Taylor K.G., Rothwell J. et al. Characterisation of road-dust sediment in urban systems: a review of a global challenge, *Journal of Soils and Sediments*, 2020, vol. 20, p. 4194–4217, DOI: 10.1007/s11368-020-02804-y.
- Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K. et al. Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia, *Chemosphere*, 2023, vol. 321, 138142, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138142.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, Boca Raton, CRC Press, 2011, 505 p.
- Kamani H., Hoseini M., Safari G.H. et al. Study of trace elements in wet atmospheric precipitation in Tehran, Iran, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, iss. 8, p. 5059–5067, DOI: 10.1007/s10661-014-3759-9.
- Kasimov N., Chalov S., Chubarova N. et al. Urban heat and pollution island in the Moscow megacity: Urban environmental compartments and their interactions, *Urban Climate*, 2024, vol. 55, Article ID: 101972, DOI: 10.1016/j.uclim.2024.101972.
- Kasimov N., Shinkareva G., Lychagin M. et al. River water quality of the Selenga-Baikal basin, part II, Metal partitioning under different hydroclimatic conditions, *Water*, 2020, vol. 12(9):2392, DOI: 10.3390/w12092392.
- Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow, *Urban Climate*, 2020, vol. 32, Article ID: 100638, DOI: 10.1016/j.uclim.2020.100638.
- Liang S.-Y., Cui J.-L., Bi X.-Y. et al. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China, *Sci. Total Environ.*, 2019, vol. 695:133596, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133596.
- Padoan E., Romé C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect, *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 601–602, p. 89–98, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.180.
- Popovicheva O., Chichaeva M., Kovach R. et al. Seasonal, weekly, and diurnal black carbon in Moscow megacity background under impact of urban and regional sources, *Atmosphere*, 2022, vol. 13, Article ID: 563, DOI: 10.3390/atmos13040563.
- Popovicheva O., Diapouli E., Chichaeva M. et al. Aerosol characterization and peculiarities of source apportionment in Moscow, the largest and northernmost European megacity, *Science of The Total Environment*, 2024a, Article ID: 170315, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170315.
- Popovicheva O., Chichaeva M., Kovach R. et al. Impact of Wave COVID-19 Responses on Black Carbon Air Pollution in Moscow Megacity Background, *Aerosol and Air Quality Research*, 2024b, vol. 24, p. 230266–230266, DOI: 10.4209/aaqr.230266.
- Rai P., Furger M., El Haddad I. et al. Real-time measurement and source apportionment of elements in Delhi's atmosphere, *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 742, Article ID: 140332, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140332.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A. et al. *Chemistry of Europe's agricultural soils*, part A, Methodology and interpretation of the GEMAS data set, Hannover, Schweizerbarth, 2014, 528 p.
- Rudnick R.L., Gao S. *Composition of the Continental Crust*, *Treatise on Geochemistry*, Boca-Raton, Elsevier, 2014, p. 1–51, DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, Third Edition, Hoboken, John Wiley & Sons, 2013, 1149 p.
- Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, Article ID: 1668, DOI: 10.1038/s41598-020-58434-4.
- Semerjian L., Okaiyeto K., Ojemaye M.O. et al. Global systematic mapping of road dust research from 1906 to 2020: Research gaps and future direction, *Sustainability*, 2021, vol. 13, Article ID: 11516, DOI: 10.3390/su132011516.
- Serdyukova A.D., Vlasov D.V., Popovicheva O.B. et al. Elemental composition of atmospheric PM₁₀ during COVID-19 lockdown and recovery periods in Moscow (April–July 2020), *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, vol. 45, p. 7909–7931, DOI: 10.1007/s10653-023-01698-2.
- Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D. et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 2015, vol. 96, p. 2059–2077.
- Sutherland R. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental Geology*, 2000, vol. 39, p. 611–627, DOI: 10.1007/s002540050473.
- Thurston G.D., Ito K., Lall R. A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution, *Atmos. Environ.*, 2011, vol. 45:3924–3936, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.070.
- Tripathi L., Guo J., Kang S. et al. Measurement of mercury, other trace elements and major ions in wet deposition at Jomsom: The semi-arid mountain valley of the Central Himalaya, *Atmospheric Research*, 2020, vol. 234, Article ID: 104691, DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.104691.
- Uchiyama R., Okochi H., Katsumi N. et al. The impact of air pollutants on rainwater chemistry during “urban-induced heavy rainfall” in downtown Tokyo, Japan: Heavy rain formation and air pollutants, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, vol. 122, no. 12, p. 6502–6519, DOI: 10.1002/2017JD026803.

- Viers J., Dupré B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database, *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407(2), p. 853–868, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.053.
- Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N. Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM₁₀ fraction of Moscow megacity, *Science of the Total Environment*, 2021b, vol. 761, Article ID: 143267, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143267.
- Vlasov D.V., Kasimov N., Eremina I. et al. Partitioning and solubilities of metals and metalloids in spring rains in Moscow megacity, *Atmospheric Pollution Research*, 2021a, vol. 12(1), p. 255–271, DOI: 10.1016/j.apr.2020.09.012.
- Vlasov D.V., Kasimov N., Eremina I. et al. Major ions and potentially toxic elements in atmospheric precipitation during the COVID-19 lockdown in Moscow megacity, *Urban Climate*, 2023a, vol. 48, Article ID: 101422, DOI: 10.1016/j.uclim.2023.101422.
- Vlasov D.V., Vasil'chuk J., Kosheleva N. et al. Dissolved and suspended forms of metals and metalloids in snow cover of megacity: Partitioning and deposition rates in Western Moscow, *Atmosphere*, 2020, vol. 11, Article ID: 907, DOI: 10.3390/atmos11090907.
- Vlasov D.V., Vasil'chuk J. Yu., Kosheleva N.E., Kasimov N.S. Contamination levels and source apportionment of potentially toxic elements in size-fractionated road dust of Moscow, *Environmental Science and Pollution Research*, 2023b, vol. 30, p. 38099–38120, DOI: 10.1007/s11356-022-24934-1.
- Zappi A., Popovicheva O., Tositti L. et al. Factors influencing aerosol and precipitation ion chemistry in urban background of Moscow megacity, *Atmospheric Environment*, 2023, vol. 294, Article ID: 119458, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2022.119458.
- Zeng J., Han G., Zhang S. et al. Potentially toxic elements in rainwater during extreme rainfall period in the megacity Beijing: Variations, sources, and reuse potential, *Atmospheric Environment*, 2024, vol. 318, Article ID: 120242, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2023.120242.
- Zhang J., Li R., Zhang X. et al. Vehicular contribution of PAHs in size dependent road dust: A source apportionment by PCA-MLR, PMF, and UNMIX receptor models, *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 649, p. 1314–1322, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.410.

Электронные ресурсы

- Химический состав микрочастиц в окружающей среде Москвы. М.: Географический факультет МГУ, 2023. 300 с. URL: http://media.geogr.msu.ru/Digest_Moscow_electron.pdf (дата обращения 10.08.2024).
- Воздушные и водные потоки поллютантов в Российской Арктике. М.: Географический факультет МГУ, 2024. 197 с. URL: <https://www.geogr.msu.ru/news/izdanielektronnyy-daydzhest-vozdushnye-i-vodnye-potoki-pollutantov-v-rossiyskoj-arktike/> (дата обращения 20.10.2024).

Поступила в редакцию 20.05.2024

После доработки 10.10.2024

Принята к публикации 26.11.2024

ECOGEOCHEMISTRY OF MICROPARTICLES IN THE ENVIRONMENT

N.S. Kasimov¹, N.E. Kosheleva², O.B. Popovicheva³, S.R. Chalov⁴, L.A. Bezberdaya⁵,
D.V. Vlasov⁶, O.N. Erina⁷, M.Yu. Lychagin⁸, M.A. Chichayeva⁹, G.L. Shinkareva¹⁰

^{1, 2, 5, 8, 9} Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography

³ Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Land Hydrology

⁶ Illinois State University, Department of Geography, Geology and Environment

⁷ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Krasnovidovo Station

¹⁰ Middle Tennessee State University, Department of Earth Science

¹ Academician, Professor, D.Sc. in Geography; e-mail: nskasimov@geogr.msu.ru

² Professor, D.Sc. in Geography; e-mail: natala@mail.ru

³ Leading Scientific Researcher, Ph.D. in Physics and Mathematics;
e-mail: olga.popovicheva@gmail.com

⁴ Professor, D.Sc. in Geography; e-mail: hydroserg@mail.ru

⁵ Junior Scientific Researcher, Ph.D. in Geography; e-mail: lilia_8888@mail.ru

⁶ Assistant Professor-Instructor, Ph.D. in Geography; e-mail: vlasov.msu@gmail.com

⁷ Head of the Krasnovidovo Station, Ph.D. in Geography; e-mail: tamiblack@yandex.ru

⁸ Associate Professor, Ph.D. in Geography; e-mail: lychagin@geogr.msu.ru

⁹ Scientific Researcher, Ph.D. in Physics and Mathematics; e-mail: shamora777@yandex.ru

¹⁰ Assistant Professor, Ph.D. in Geography; e-mail: galina.shinkareva@gmail.com

The article presents the results of the latest studies of the emission and distribution of microparticles in the environment based on monitoring and assessment of the ecological and geochemical state of urbanized areas and river basins. Scientific bases and technologies for geochemical analysis of microparticles in the atmosphere (aerosols, snow and rain), pedosphere (urban soils and road dust) and terrestrial hydrosphere (dissolved and suspended forms of chemical elements in water mass and bottom sediments) have been developed. It is shown that the analysis of microparticles is of key importance for understanding the mechanisms of pollution

of the environmental components and the formation of technogenic geochemical anomalies in the Moscow metropolis and other cities. Our research made it possible to identify an association of chemical elements that enriches almost all components of the urban environment. It includes antimony, cadmium, copper, tungsten, zinc, lead, bismuth, tin, and molybdenum. With multiple emissions from various pollution sources in large cities, the Source Apportionment technology was used to quantify the contributions of sources to the pollution of the studied environments. The PMF receptor model was used for the first time to determine the contribution of dust, transport and industrial sources to the pollution of the Moscow atmosphere, which is necessary for assessing the air quality and geochemical load on terrestrial landscapes. The influence of long-range transport was estimated by calculating probable directions (reverse trajectories) of air advection using the NOAA HYSPLIT transport-dispersion model. Possible sources of metals and metalloids (MMs) in microparticles of Moscow road dust were identified using the PCA-MLR model. Statistical analysis of the experimental material allowed establishing the main factors and mechanisms that determine the spatial distribution of contamination of road dust and urban soils with MMs, as well as their most important carrier phases specific to different pollution sources. Based on the survey of the major rivers of Russia, a methodology and technology for hydrogeochemical analysis of river basins was elaborated. The analysis covers high-frequency (daily, weekly), seasonal and interannual variability of hydrological parameters, concentrations of chemical elements in dissolved and suspended forms, their particle size distribution, as well as chemical elements flows in river basins.

Keywords: microparticles, chemical analysis, aerosols, terrestrial and aquatic landscapes, pollution, source identification, technogenic impact

Acknowledgements. The study was financially supported by the Russian Science Foundation (project 19-77-30004-P in the Moscow region). Summary of results (identification of anthropogenic sources) financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement 075-15-2021-574) under the federal project "Development of advanced infrastructure for research and development in the Russian Federation" of the national project "Science and Universities" and with the assistance of the Institute of Environmental Survey, Planning & Assessment (JSC "IESPA").

REFERENCES

- Acosta J.A., Faz Á., Kalbitz K. et al. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment, *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, vol. 13, p. 3087–3096, DOI: 10.1039/c1em10364d.
- Alastuey A., Querol X., Aas W. et al. Geochemistry of PM₁₀ over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 6107–6129, DOI: 10.5194/acp-16-6107-2016.
- Amato F., Alastuey A., Karanasiou A. et al. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in 5 Southern European cities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 3289–3309.
- Amato F., Pandolfi M., Viana M. et al. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 1650–1659, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.12.009.
- Aminiyan M.M., Baalousha M., Mousavi R. et al. The ecological risk, source identification, and pollution assessment of heavy metals in road dust: a case study in Rafsanjan, SE Iran, *Environ Sci Pollut Res.*, 2018, vol. 25, p. 13382–13395, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8539-y>.
- Borris M., Österlund H., Marsalek J. et al. Snow pollution management in urban areas: an idea whose time has come? *Urban Water Journal*, 2021, vol. 18, no. 10, p. 840–849.
- Carslaw D.C., Beevers S.D. Characterizing and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering, *Environmental Modelling & Software*, 2013, vol. 40, p. 325–329, DOI: 10.1016/j.envsoft.2012.09.005.
- Cheng I., Al Mamun A., Zhang L. A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: scavenging ratios, solubility, and flux measurements, *Environmental Reviews*, 2021, vol. 29, no. 3, p. 1–14, DOI: 10.1139/er-2020-0118.
- Dockery D.W., Pope C.A. Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annual Review of Public Health*, 1994, vol. 15, p. 107–132, DOI: 10.1146/annurev.pu.15.050194.000543.
- Ekogeokhimiya gorodov i rek Kryma (Trudy Krymskoi kompleksnoi ekspeditsii, vyp. 1)* [Ecogeochemistry of cities and rivers of Crimea (Proceedings of the Crimean complex expedition, no. 1)], N.S. Kasimov (ed.), Moscow, Moscow St. Un-ty Publ., 2022, 384 p. (In Russian)
- Ekogeokhimiya gorodskikh landshaftov* [Ecogeochemistry of urban landscapes], N.S. Kasimov (ed.), Moscow, Moscow St. Un-ty Publ., 1995, 336 p. (In Russian)
- Eremina I.D. Khimicheskii sostav atmosferykh osadkov v Moskve i tendentsii ego mnogoletnikh izmenenii [Chemical composition of atmospheric precipitation in Moscow and trends of its long-term changes], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2019, no. 3, p. 3–10. (In Russian)
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters, *Treatise on geochemistry*, Boca-Raton, Elsevier, 2014, p.195–235, DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6.
- Geokhimiya landshaftov i geografiya pochv. 100 let so dnya rozhdeniya M.A. Glazovskoi* [Geochemistry of landscapes and soil geography. 100th birthday of M.A. Glazovskaya], N.S. Kasimov, M.I. Gerasimova (eds.), Moscow, Publ. House April, 2012, 599 p. (In Russian)
- Geokhimiya landshaftov Vostochnoi Moskvy* [Geochemistry of landscapes of Eastern Moscow], E.V. Dostovalova (ed.), Moscow, Publ. House April, 2016, p. 276. (In Russian)
- Geokhimiya landshaftov. K 100-letiyu so dnya rozhdeniya Aleksandra Il'icha Perel'mana* [Geochemistry of landscapes. 100th birthday of Aleksandr Il'ich Perel'man], N.S. Kasimov, A.N. Gennadiev (eds.), Moscow, Publ. House April, 2017, 544 p. (In Russian)
- Geokhimiya okruzhayushchei sredy* [Environmental geochemistry], A.I. Perelman (ed.), Moscow, Nedra Publ., 1990, 335 p. (In Russian)

- Gordeev V.V. *Geokhimiya sistemy reka-more* [Geochemistry of the river-sea system], Moscow, IP Matushkina I.I. Publ., 2012, 452 p. (In Russian)
- Gunawardana C., Egodawatta P., Goonetilleke A. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces, *Environmental Pollution*, 2014, vol. 184, p. 44–53, DOI: 10.1016/j.envpol.2013.08.010.
- Harrison R.M., Allan J., Carruthers D. et al. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: a review, *Atmospheric Environment*, 2021, vol. 262, Article ID: 118592, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118592.
- Haynes H.M., Taylor K.G., Rothwell J., Byrne P. Characterisation of road-dust sediment in urban systems: a review of a global challenge, *Journal of Soils and Sediments*, 2020, vol. 20, p. 4194–4217, DOI: 10.1007/s11368-020-02804-y.
- Ivanev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K. et al. Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia, *Chemosphere*, 2023, vol. 321, 138142, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138142>.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, Boca Raton, CRC Press, 2011, 505 p.
- Kamani H., Hoseini M., Safari G.H. et al. Study of trace elements in wet atmospheric precipitation in Tehran, Iran, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, p. 5059–5067, DOI: 10.1007/s10661-014-3759-9.
- Kasimov N., Chalov S., Chubarova N. et al. Urban heat and pollution island in the Moscow megacity, Urban environmental compartments and their interactions, *Urban Climate*, 2024, vol. 55, Article ID: 101972, DOI: 10.1016/j.uclim.2024.101972.
- Kasimov N., Shinkareva G., Lychagin M. et al. River water quality of the Selenga-Baikal basin, part II, Metal partitioning under different hydroclimatic conditions, *Water*, 2020, vol. 12(9), Article ID: 2392, DOI: 10.3390/w12092392.
- Kasimov N.S. *Ekogeokhimiya landshaftov* [Ecogeochemistry of landscapes], Moscow, IP Filimonov M.V. Publ., 2013, 208 p. (In Russian)
- Kasimov N.S., Bezberdaya L.A., Lychagin M.Yu. et al. *Ekogeokhimiya gorodov i rek Kryma* [Ecogeochemistry of towns and rivers of Crimea], Transactions of the Crimean Complex Expedition, iss. 1, Moscow, MSU Faculty of Geography Publ., 2022, 384 p.
- Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Popovicheva O.B. et al. Moscow megacity pollution: Monitoring of chemical composition of microparticles in the Atmosphere – Snow – Road Dust – Soil – Surface Water system, *Russian Meteorology and Hydrology*, 2023, vol. 48, no. 5, p. 391–401, DOI: 10.3103/S1068373923050011.
- Kasimov N.S., Lychagin M.Yu., Chalov S.R. et al. Bassejnovyj analiz potokov veshhestv v sisteme Selenga-Bajkal [Basin analysis of substance flows in the Selenga-Baikal system], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2016, no. 3, p. 67–81. (In Russian)
- Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Lychagin M.Yu. *Ekologo-geograficheskii atlas-monografiya Selenga-Baikal* [Ecological and geographical atlas-monograph Selenga-Baikal], N.S. Kasimov (ed.), Moscow, Geograficheskii fakul'tet MGU Publ., 2019, 288 p. (In Russian)
- Kasimov N.S., Vlasov D.V. Klarki himicheskikh elementov kak etalony sravneniya v ekogeohimii [Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2015, no. 2, p. 7–17. (In Russian)
- Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow, *Urban Climate*, 2020, vol. 32, Article ID: 100638, DOI: 10.1016/j.uclim.2020.100638.
- Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Khimicheskii sostav dorozhnoi pyli i ee fraktsii PM₁₀ kak indikator zagryazneniya gorodskoi sredy [Chemical composition of road dust and its fraction PM₁₀ as an indicator of urban pollution], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2021, vol. 10, no. 25, p. 43–49, DOI: 10.18412/1816-0395-2021-10-43-49. (In Russian)
- Kur'yakova A.N. Balans tyazhelykh metallov v del'te Volgi [The balance of heavy metals in the Volga river delta], *Doklady Akademii nauk*, 2011, vol. 439, no. 6, p. 818–821. (In Russian)
- Ladonin D.V., Mikhaylova A.P. Heavy metals and arsenic in soils and street dust of the Southeastern Administrative District of Moscow: Long-term data, *Eurasian Soil Science*, 2020, vol. 53, iss. 11, p. 1635–1644, DOI: 10.1134/S1064229320110095.
- Liang S.-Y., Cui J.-L., Bi X.-Y. et al. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China, *Sci Total Environ*, 2019, vol. 695, Article ID: 133596, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133596>.
- Lychagin M.Yu., Kasimov N.S., Kur'yakova A.N., Kroonenberg S.B. Geokhimicheskie osobennosti akval'nykh landshaftov del'ty Volgi [Geochemical features of aquatic landscapes of the Volga River Delta], *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk, Seriya geograficheskaya*, 2011, no. 1, p. 100–113. (In Russian)
- Moskovchenko D.V., Pozhitkov R.Yu., Kurchatova A.N., Timshanov R.I. Geokhimicheskaya kharakteristika snezhnogo pokrova Tyumeni [Geochemical characteristics of the snow cover of Tyumen], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2021, no. 3, p. 13–26. (In Russian)
- Neft' i okruzhayushchaya sreda Kaliningradskoi oblasti [Oil and environment of the Kaliningrad region], N.S. Kasimov et al. (eds.), Kaliningrad, Yantarnyi skaz Publ., 2008, 360 p. (In Russian)
- Padoan E., Romè C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect, *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 601–602, p. 89–98, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.180.
- Popovicheva O., Chichaeva M., Kovach R. et al. Seasonal, weekly, and diurnal black carbon in Moscow megacity background under impact of urban and regional sources, *Atmosphere*, 2022, vol. 13, Article ID: 563, DOI: 10.3390/atmos13040563.
- Popovicheva O., Diapouli E., Chichaeva M. et al. Aerosol characterization and peculiarities of source apportionment in Moscow, the largest and northernmost European megacity, *Science of the Total Environment*, 2024a, Article ID: 170315, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170315.
- Popovicheva O., Chichaeva M., Kovach R. et al. Impact of Wave COVID-19 Responses on Black Carbon Air Pollution in Moscow Megacity Background, *Aerosol and Air Quality Research*, 2024b, vol. 24, p. 230266–230266, DOI: 10.4209/aaqr.230266.
- Rai P., Furger M., El Haddad I. et al. Real-time measurement and source apportionment of elements in Delhi's atmos-

- phere, *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 742, Article ID: 140332, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140332.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A. et al. *Chemistry of Europe's agricultural soils*, part A, Methodology and interpretation of the GEMAS data set, Hannover, Schweizerbarth, 2014, 528 p.
- Rudnick R.L., Gao S. *Composition of the Continental Crust, Treatise on Geochemistry*, Boca-Raton, Elsevier, 2014, p. 1–51, DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6.
- Savenko V.S. *Khimicheskii sostav vzveshennykh nanosov rek mira* [Chemical composition of suspended sediments of the world's rivers], Moscow, GEOS Publ., 2006, 175 p. (In Russian)
- Semenova A., Popovicheva O., Zavgorodnyaya Yu. et al. Aerosol Pollution of the Moscow Megacity by Polyaromatic Hydrocarbons: Seasonal Variability and Toxicological Risks, *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2023, vol. 93, p. 316–329, DOI: 10.1134/s1019331623040056.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, Third Edition, Hoboken, John Wiley & Sons, 2013, 1149 p.
- Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovskiy G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, Article ID: 1668, DOI: 10.1038/s41598-020-58434-4.
- Semerjian L., Okaiyeto K., Ojemaye M.O. et al. Global systematic mapping of road dust research from 1906 to 2020, Research gaps and future direction, *Sustainability*, 2021, vol. 13, Article ID: 11516, DOI: 10.3390/su132011516.
- Serdjukova A.D., Vlasov D.V., Popovicheva O.B. et al. Elemental composition of atmospheric PM₁₀ during COVID-19 lockdown and recovery periods in Moscow (April–July 2020), *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, vol. 45, p. 7909–7931, DOI: 10.1007/s10653-023-01698-2.
- Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D. et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 2015, vol. 96, p. 2059–2077.
- Sutherland R. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental Geology*, 2000, vol. 39, p. 611–627, DOI: 10.1007/s002540050473.
- Thurston G.D., Ito K., Lall R. A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution, *Atmos Environ*, 2011, vol. 45, p. 3924–3936, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.070.
- Tripathi L., Guo J., Kang S. et al. Measurement of mercury, other trace elements and major ions in wet deposition at Jomsom: The semi-arid mountain valley of the Central Himalaya, *Atmospheric Research*, 2020, vol. 234, Article ID: 104691, DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.104691.
- Uchiyama R., Okochi H., Katsumi N., Ogata H. The impact of air pollutants on rainwater chemistry during “urban-induced heavy rainfall” in downtown Tokyo, Japan: Heavy rain formation and air pollutants, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, vol. 122, no. 12, p. 6502–6519, DOI: 10.1002/2017JD026803.
- Viers J., Dupré B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database, *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407, no. 2, p. 853–868, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.053.
- Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N. Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM10 fraction of Moscow megacity, *Science of the Total Environment*, 2021b, vol. 761, Article ID: 143267, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143267.
- Vlasov D.V., Kasimov N., Eremina I. et al. Major ions and potentially toxic elements in atmospheric precipitation during the COVID-19 lockdown in Moscow megacity, *Urban Climate*, 2023a, vol. 48, Article ID: 101422, DOI: 10.1016/j.uclim.2023.101422.
- Vlasov D.V., Kasimov N., Eremina I. et al. Partitioning and solubilities of metals and metalloids in spring rains in Moscow megacity, *Atmospheric Pollution Research*, 2021a, vol. 12, no. 1, p. 255–271, DOI: 10.1016/j.apr.2020.09.012.
- Vlasov D.V., Kukushkina O.V., Kosheleva N.E., Kasimov N.S. Levels and factors of the accumulation of metals and metalloids in roadside soils, road dust, and their PM₁₀ fraction in the Western Okrug of Moscow, *Eurasian Soil Science*, 2022, vol. 55, no. 5, p. 556–572, DOI: 10.1134/S1064229322050118.
- Vlasov D.V., Vasil'chuk J., Kosheleva N., Kasimov N. Dissolved and suspended forms of metals and metalloids in snow cover of megacity: Partitioning and deposition rates in Western Moscow, *Atmosphere*, 2020, vol. 11, Article ID: 907, DOI: 10.3390/atmos11090907.
- Vlasov D.V., Vasil'chuk J.Yu., Kosheleva N.E., Kasimov N.S. Contamination levels and source apportionment of potentially toxic elements in size-fractionated road dust of Moscow, *Environmental Science and Pollution Research*, 2023b, vol. 30, p. 38099–38120, DOI: 10.1007/s11356-022-24934-1.
- Zappi A., Popovicheva O., Tositti L. et al. Factors influencing aerosol and precipitation ion chemistry in urban background of Moscow megacity, *Atmospheric Environment*, 2023, vol. 294, Article ID: 119458, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2022.119458.
- Zeng J., Han G., Zhang S. et al. Potentially toxic elements in rainwater during extreme rainfall period in the megacity Beijing: Variations, sources, and reuse potential, *Atmospheric Environment*, 2024, vol. 318, Article ID: 120242, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2023.120242.
- Zhang J., Li R., Zhang X. et al. Vehicular contribution of PAHs in size dependent road dust: A source apportionment by PCA-MLR, PMF, and UNMIX receptor models, *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 649, p. 1314–1322, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.410.

Web sources

- Himicheskij sostav mikrochastits v okruzhayuschej srede Moskvy [Chemical composition of microparticles in the environment of Moscow], Moscow, Faculty of Geography, 2023, 300 p., URL: http://media.geogr.msu.ru/Digest_Moscow_electron.pdf (accessed on 10.08.2024).
- Vozdushnye i vodnye potoki pollutantov v Rossijskoj Ark-tike [Aerial and water flows of pollutants in the Russian Arctic], Moscow, Faculty of Geography, 2024, 197 p., URL: <https://www.geogr.msu.ru/news/izdan-elektronnyy-daydzhest-vozdushnye-i-vodnye-potoki-pollutantov-v-rossijskoj-ark-tike/> (accessed on 20.10.2024).

Received 20.05.2024

Revised 10.10.2024

Accepted 26.11.2024