

УДК 551.521.3, 551.583

Вариации содержания тяжелых металлов в пылевом аэрозоле южной и центральной частей Таджикистана

Ш.Х. Халифаева[✉], С.Ф. Абдуллаев, В.А. Маслов, М.Н. Рахматов*

*Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ
734063, г. Душанбе, ул. Айни, Академгородок, 299/1, Республика Таджикистан*

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.;

после доработки 10.07.2022 г.;

принята к печати 15.07.2022 г.

Представлены межгодовые вариации содержания тяжелых металлов (ТМ): Co, As, Ni, Pb, Zn, Cu, Fe₂O₃, V, MnO₂, Cr, TiO₂, Sr в пробах атмосферного аэрозоля южной и центральной частей Таджикистана. Приведены статистические параметры содержания ТМ 1-го, 2-го и 4-го классов опасности в пробах пыли. Проведен корреляционный анализ концентраций некоторых ТМ. Построены обратные траектории движения воздушных масс по модели HYSPLIT, соответствующие возможному переносу загрязняющих веществ.

Ключевые слова: элементный состав, тяжелые металлы, корреляционный анализ, обратная траектория, атмосферный аэрозоль, пылевая буря, статистический анализ, межгодовая вариация; *elemental composition, heavy metal, correlation analysis, reverse trajectory, atmospheric aerosol, dust storm, statistical analysis, interannual variation.*

Введение

Атмосферный аэрозоль (АА) представляет собой суспензию мелких твердых частиц или капель жидкости в воздухе. Его источники могут быть как природными – морская соль, пустынная пыль, вулканическая пыль, дым лесных пожаров, так и антропогенными – сжигание ископаемого топлива и биомассы [1–6]. В аридной зоне АА чаще всего генерируется пылевыми бурями [7–9], а затем происходит адвективный перенос пыли на большие расстояния от ее источника.

В южной и центральной частях Таджикистана источниками АА являются пустыни Аралкум, Кызылкум, Каракум, Гоби и Такла-Макан, иранские пустыни Дешти-Лут и Дешти-Кабир, а также дно высыхающего Аральского моря. Пыль отсюда часто попадает на территорию Таджикистана в виде пылевых вторжений (пылевая буря, мгла и дымка) через южную и западную границы страны. Горные долины нередко окутаны пылевыми облаками, и люди, животные и растения испытывают последствия высокой запыленности воздуха [8, 9].

За последние 30 лет количество пылевых бурь в Таджикистане увеличилось как минимум в 5 раз. В начале 90-х гг. XX в. они происходили всего 2–3 раза в год, а с начала XXI в. ежегодно регистрируется до 35 бурь.

Цель настоящей работы – исследование содержания тяжелых металлов (ТМ) в атмосферном аэрозоле южной и центральной частей Таджикистана. Для этого решаются следующие задачи: определение степени загрязнения ТМ южной и центральной частей Таджикистана; проведение статистического и корреляционного анализа содержания ТМ в составе проб; исследование межгодовых вариаций концентрации ТМ; вычисление траекторий движения воздушных масс с целью выявления источников загрязнения атмосферы ТМ.

Материалы и методы

Для исследования элементного состава АА и почв южной и центральной частей Таджикистана пробы аэрозоля и почвы собирались почти во всех районах и городах этой местности, особенно на территории г. Душанбе и Айваджа – пустыни на юге Таджикистана, расположенной вблизи одноименного небольшого поселка, в Шаартузском районе, на стыке границ Таджикистана, Афганистана и Узбекистана. Это самая южная точка страны, где летом регистрируются максимальные температуры. Пробоотбор проводился в основном методом осаждения или с помощью аспирационных установок [10, 11]. Всего с 2007 по 2021 г. собрано 125 проб АА, в том числе 75 проб с территории Айваджа (36°59'06" с.ш., 68°02'20" в.д.), 35 – в пригороде Душанбе (38°33'33" с.ш., 68°51'23" в.д.), остальные пробы собраны в различных районах (Варзоб, Дахана, Хушери, Зидди, Гулбутта и др.).

* Шохина Хуршеджоновна Халифаева (shohina93@inbox.ru); Сабур Фузайлович Абдуллаев (sabur.f.abdullaev@gmail.com); Владимир Анатольевич Маслов (vamaslov@inbox.ru); Мухамади Нуридинович Рахматов (muhamadi.rahmatov@yandex.com).

Аэрозоль собирался путем естественного осаждения пыли на полиэтиленовую пленку $10 \times 10 \text{ м}^2$ или на пластиковые ванночки размером $85 \times 45 \text{ см}$ по стандартной методике [12–14]; пробы упаковывались в стеклянные флаконы. В лаборатории аэрозоль очищали от инородного материала, измельчали до порошкообразного состояния и просеивали через сито с размером ячейки 1 мм. Порошкообразная проба прессовывалась в кювету, покрывалась пленкой из полиэтилентерефталата и устанавливалась в прибор (по девять проб одновременно).

Элементный состав проб атмосферной пыли определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G»; статистическая обработка данных проводилась в табличном редакторе Excel-2016.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены статистические данные по содержанию ТМ в пробах АА южной и центральной частей Таджикистана. Они позволяют оценить степень разброса полученных значений относительно средних. Концентрации элементов с высоким содержанием в земной коре – диоксида титана (TiO_2) и оксида железа (Fe_2O_3), – приведены в процентах, всех остальных – в мг/кг (ppm), $1 \text{ мг/кг (ppm)} = 0,0001\%$.

Геохимический индекс загрязнения пылевого аэрозоля показывает степень его загрязнения ТМ подобно загрязнению почв несмотря на недостаточно точную оценку фоновой концентрации из-за различного происхождения проб аэрозоля.

Таблица 1

Статистические характеристики содержания ТМ 1-го и 2-го классов опасности в пробах АА

Параметр	Элемент						
	1-й класс опасности			2-й класс опасности			
	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Co	Cu
$\langle C \rangle$	130,72	23,8	30	96,7	30	12,66	103,85
C_{\max}	685,45 (16.09.09 Айвадж)	195 (13.07.10 Айвадж)	232,26 (26.04.14 Айвадж)	111,74 (23.07.10 Айвадж)	69,82 (16.09.09 Айвадж)	28 (3.07.19 Душанбе)	1908 (25.08.10 Айвадж)
C_{\min}	36,23 (12.08.19 Душанбе)	2,63 (3.07.19 Душанбе)	1,8 (9.11.16 Айвадж)	6,64 (21.05.11 Айвадж)	11,6 (3.08.15 Айвадж)	1,96 (6.05.11 Айвадж)	31,3 (6.05.11 Айвадж)
σ	95,91	30,83	31,77	15,41	10,24	4,83	308,22
V	0,73	1,29	1,06	0,16	0,34	0,38	2,97
I_{geo}	1,26	2,59	3,47	3,28	0,8	2,11	1,15
δ	17	5,45	7	2,73	1,81	0,83	7
C_{\max}/C_{\min}	18,9	74,11	128,93	16,83	6,02	14,3	60,96
$\langle C \rangle / C_{\min}$	3,6	9,05	16,66	14,56	2,6	6,46	3,32

Примечание. $\langle C \rangle$, C_{\max} и C_{\min} – среднее, максимальное и минимальное содержание элементов в пробе АА; σ – среднеквадратичное отклонение; $V = \sigma / \langle C \rangle$ – коэффициент вариации; C_{\max}/C_{\min} – отношение максимальной концентрации к фоновой (в качестве фоновой значения принято C_{\min}); $\delta = t_c \sigma / \sqrt{n}$ – доверительный интервал с вероятностью 95% (t_c – коэффициент Стьюдента); $I_{\text{geo}} = \log_2(\langle C \rangle / 1,5C_f)$ – геохимический индекс загрязнения [15–17], C_f – региональная фоновая концентрация металла (в нашем случае C_{\min}).

Таблица 2

Статистика содержания ТМ 4-го класса опасности в пробах АА

Параметр	Элемент				
	V	MnO	TiO ₂	Sr	Fe ₂ O ₃
$\langle C \rangle$	65,12	576,16	0,61	170	3,15
C_{\max}	136 (13.07.10 Айвадж)	1040 (3.10.07 Душанбе)	4,91 (20.08.2009 Айвадж)	416 (1.06.10 Айвадж)	6,8 (4.07.14 Айвадж)
C_{\min}	3 (19.03.10 Айвадж)	88,7 (2.06.16 Айвадж)	0,24 (3.08.15 Айвадж)	94,4 (12.08.19 Душанбе)	2,3 (3.08.15 Айвадж)
σ	24,95	194,7	0,51	102,4	0,8
V	0,38	0,34	0,84	0,6	0,26
I_{geo}	3,85	2,1	0,8	0,26	-0,13
δ	4,42	34,5	0,09	18,15	0,14
C_{\max}/C_{\min}	45,33	11,73	20,8	4,41	3
$\langle C \rangle / C_{\min}$	21,7	6,5	2,6	1,8	1,37

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, позволяют заключить, что максимальные и минимальные концентрации разных элементов зафиксированы в одних и тех же точках в Душанбе и в Айвадже. В этих же точках собрано больше всего проб аэрозоля. Душанбе – самый крупный город Таджикистана с высоким уровнем техногенного загрязнения. Через Айвадж проходят траектории пылевых потоков, переносящих ТМ на территорию страны, в Вахшскую долину. Очень высокое содержание наиболее опасных ТМ в Айвадже указывает на техногенное происхождение этих загрязнений. Преимущественное направление ветров с запада на восток, подтверждаемое расчетом обратных траекторий

воздушных масс (см. далее), проходящих через территорию Европы, поддерживает это утверждение. Судя по геохимическому индексу, сильнее всего АА загрязнен Pb, Cr, V, а по абсолютным значениям – Zn, As, Fe₂O₃, TiO₂.

На рис. 1 представлены межгодовые вариации содержания Co, As, Ni и Pb в пробах пыли южной и центральной частей Таджикистана. В 2007–2010 гг. средняя концентрация As выше, чем остальных металлов. Наибольшие средние концентрации Ni наблюдались в 2007, 2008 и 2019 гг., а Pb – в 2014 и 2018 гг.

На рис. 2 показано поведение концентраций MnO, Fe₂O₃ и TiO₂ с 2008 по 2017 г. Видно, что

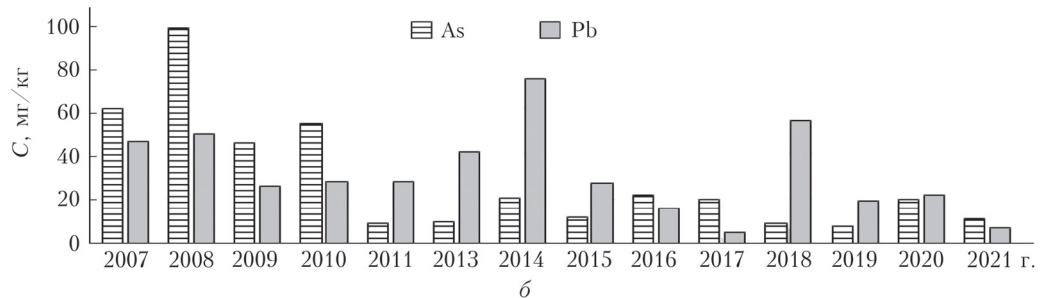
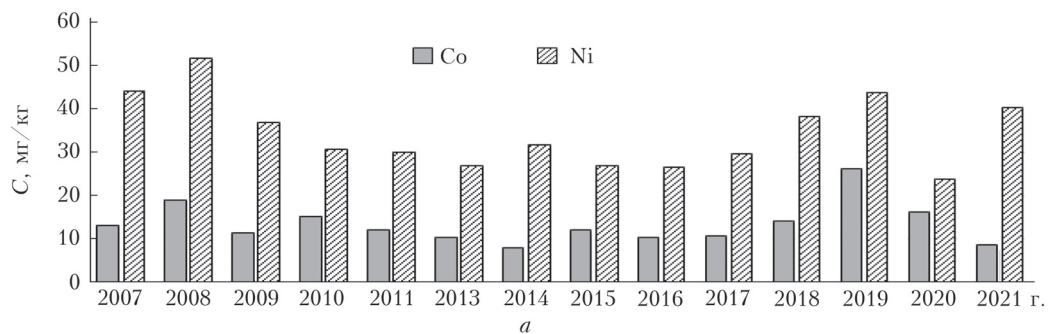


Рис. 1. Межгодовые вариации концентраций: а – Co и Ni; б – Pb и As в составе АА

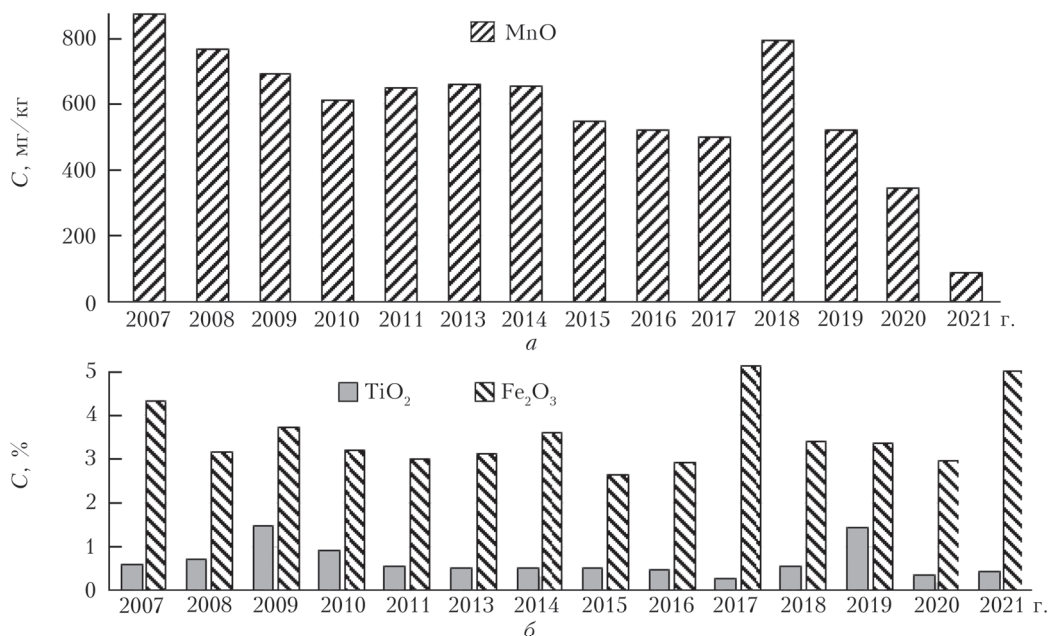


Рис. 2. Межгодовые вариации концентраций: а – MnO; б – TiO₂ и Fe₂O₃ в составе АА

в течение всего периода наблюдений концентрация Fe_2O_3 в разы превышала концентрацию TiO_2 . Средняя концентрация MnO изменялась незначительно. Ее максимальное значение наблюдалось в 2007 и 2018 гг., минимальное – в 2021 г.

На рис. 3 приведены межгодовые вариации концентраций Zn , Cu , Sr , Cr и V . Наиболее сильно территория загрязнена Zn . Максимальное среднее содержание Zn зафиксировано в 2007–2013, 2018 и 2021 гг., а в другие годы его концентрация была незначительной и существенно не изменялась. В 2010 г. отмечена самая высокая средняя концентрация Cu в аэрозоле. Значительные концентрации Sr наблюдались в 2007–2015 гг. на территории Айваджа. Минимальное содержание Cr обнаружено в 2019 г., V – в 2017 и 2021 гг., в другие годы их содержание изменялось слабо.

В табл. 3 представлены коэффициенты корреляции между концентрациями некоторых ТМ, входящих в состав АА южной и центральной частей Таджикистана. Высокое значение коэффициента позволяет предположить одинаковое происхождение соответствующих элементов. В данном случае оценки сделаны по достаточно широкому набору проб, многие из которых имеют различное происхождение, поэтому критерием служит критический коэффициент корреляции.

Критические значения коэффициентов корреляции для уровней значимости 95 и 99,9% составили 0,17 и 0,29 соответственно. Из 66 коэффициентов корреляции, представленных в табл. 3, 26 коэффициентов оказались ниже критического значения для уровня значимости 95%, что говорит об отсутствии статистической связи между соответствующими ТМ;

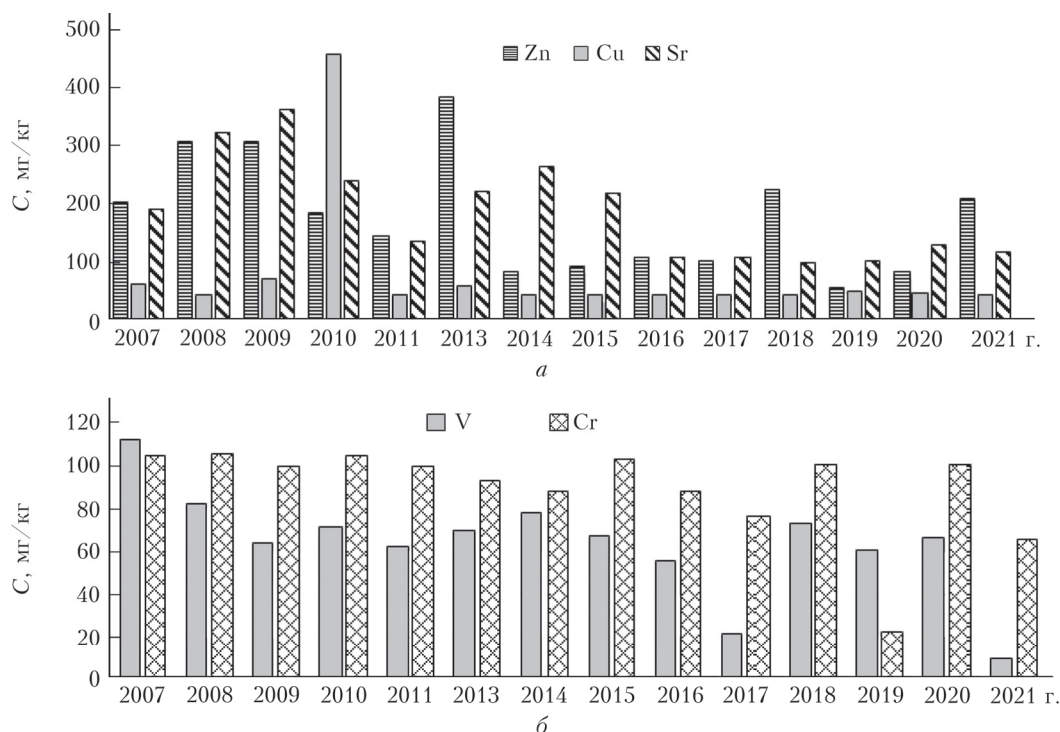


Рис. 3. Межгодовые вариации концентраций: а – Zn , Cu , Sr ; б – V и Cr в составе АА

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между концентрациями некоторых ТМ в пробах пылевого аэрозоля

ТМ, мг/кг	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	MnO	As	TiO ₂	Sr	Fe ₂ O ₃	Pb
V	0,20	0,29*	-0,03	0,18	0,15	0,34	0,32	-0,09	0,28	0,21	0,25
Cr		0	0,37	0,09	0,09	0,06	0,13	-0,03	-0,23	-0,25	-0,06
Ni			0,12	-0,07	0,44	0,45	0,07	0,18	0,19	0,78	0,21
Co				0,17	0,03	-0,27	0,28	0,12	-0,13	0,00	-0,21
Cu					0,21	-0,05	0,50	0,04	0,31	0,01	-0,03
Zn						0,26	0,26	-0,01	0,34	0,35	0,12
MnO							0,03	0,17	0,26	0,35	0,30
As								0,18	0,54	0,02	0,14
TiO ₂									0,31	0,21	-0,02
Sr										0,33	0,33
Fe ₂ O ₃											0,23

Примечание. Полужирным выделены коэффициенты корреляции с уровнем значимости более 99,9%.

16 коэффициентов корреляции оказались выше критического значения для уровня значимости 99,9%. Самая большая корреляция наблюдалась между Cu и As ($r=0,5$), As и Sr (0,54), Fe₂O₃ и Ni (0,78).

Построение обратных траекторий воздушных масс позволяет предположительно установить, откуда в исследуемый регион занесены аэрозоли с высокой концентрацией ТМ. Эти траектории строят от заданной точки против воздушного потока [18–24]. На рис. 4 приведены траектории движения воздушных масс на высотах 500, 1500 и 2500 м над уровнем земли за 168 ч до момента сбора пробы с самым высоким содержанием Zn, построенные с помощью модели HYSPLIT [18].

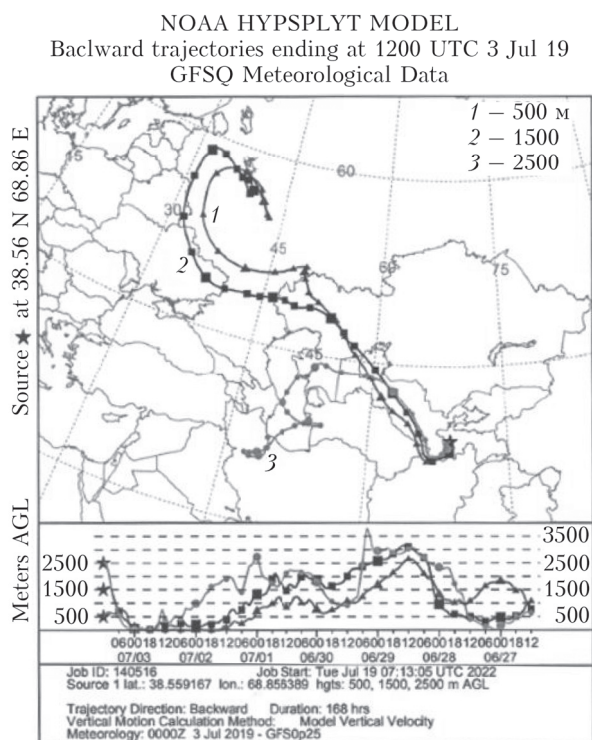


Рис. 4. Обратные траектории движения воздушных масс (168 ч), пришедших в Айвадж (конечная точка) в день отбора пробы с максимальным содержанием Zn (16.09.2009 г.), на высотах 500, 1500 и 2500 м над уровнем земли

Как и большинство траекторий воздушных масс, приходящих на территорию Таджикистана, приведенные нами проходят почти строго с запада на восток — над территорией Европы и Атлантического океана. Очевидно, что наиболее эффективно пыледымовые выбросы антропогенного происхождения и пыль с поверхности почвы увлекаются воздушным потоком, когда тот движется на минимальной высоте. В случае, показанном на рис. 4, таких низких участков воздушных потоков довольно много, так что техногенная пыль могла быть захвачена над территорией Турции, Кавказа и Центральной Азии.

В г. Душанбе, окруженным горами, вход воздушным массам открыт не только с юга, через Вахш-

скую долину, но и с запада — через Гиссарскую долину. Направление движения воздуха при этом из-за различных орографических условий отличаются. На рис. 5 приведены обратные траектории воздушных масс, пришедших в Душанбе в день, когда зафиксирована высокая концентрация Со. Часть воздушных потоков, пришедших на высоте 2500 м, циркулировала при этом в небольшом районе Центральной Азии.

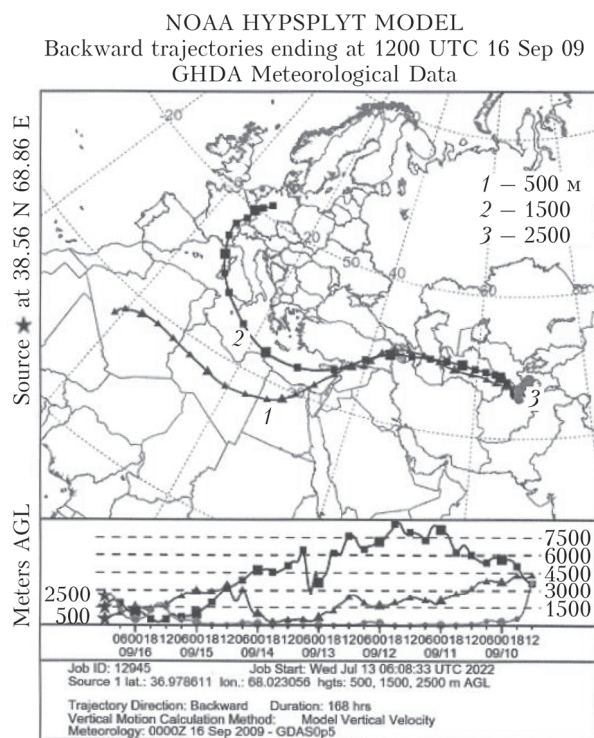


Рис. 5. Обратные траектории движения воздушных масс (168 ч), пришедших в г. Душанбе в день отбора пробы с максимальным содержанием Со (3.07.2019 г.), на высотах 500, 1500 и 2500 м над уровнем земли

Заключение

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что вариации содержания некоторых ТМ, переносимых с пылевым аэрозолем, могут существенно различаться. Это, видимо, обусловлено особенностями местности, где образовался пылевой аэрозоль. Высокие концентрации элементов связаны в основном с осаждением аэрозольных частиц, поступающих в исследуемый район в результате дальнего переноса от многочисленных источников.

Результаты исследования указывают на существенные различия содержания ТМ в составе пылевого аэрозоля на юге страны и в ее центре. Если на юге страны очень велика доля техногенных ТМ, принесенных воздушными массами с запада, то в Душанбе высокое содержание ТМ в аэрозоле обеспечивается как местными источниками, так и переносом из других районов Таджикистана и государств Центральной Азии, а также через западную границу страны.

Статистический анализ подтверждает общность происхождения некоторых тяжелых металлов и дает объяснение широкому разбросу измеряемых концентраций и различию загрязненности воздуха в южной и центральной частях Таджикистана.

Список литературы

1. *Pachenko M.V., Terpugova S.A., Bodhaine B.A., Isakov A.A., Sviridenkov M.A., Sokolik I.N., Romashova E.V., Nazarov B.I., Shukurov A.K., Chistyakova E.I.* Optical investigation of dust storms during U.S.S.R.-U.S. Experiments in Tajikistan, 1989 // *J. Atmos. Environ.* 1993. V. 27A, N 16. P. 2503–2508.
2. *Панченко М.В., Полюкин В.В., Пхалагов Ю.А., Щелканов Н.Н.* Статистические связи оптических и микрофизических характеристик аэрозоля аридной зоны // *Оптика атмосфер. и океана.* 1993. Т. 6, № 8. С. 905–912.
3. *Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н.* Аэрозольное ослабление оптического излучения в атмосфере аридной зоны // *Оптика атмосфер. и океана.* 1994. Т. 7, № 10. С. 1318–1329.
4. *Shahadev R., Saikia K.* Advanced micro- and nanoscale characterization techniques for carbonaceous aerosols // *Nanomaterials in Analytical Chemistry. Modern Trends in Analysis.* England: Elsevier, 2020. P. 449–472.
5. *Seinfeld J.H.* Tropospheric chemistry and composition. *Aerosols/Particles* // *Encyclopedia of Atmospheric Sciences.* England: Academic Press, 2003. P. 2349–2354.
6. *Lakshmi N.S., Sung-Ok Baek.* Determination of heavy metals in the ambient atmosphere // *Toxicol. Ind. Health.* 2017. V. 33, N 1. P. 79–96.
7. *Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И., Кадирова Х.И., Кариева Р.А.* Изотопный состав пылевого аэрозоля Таджикистана // *Оптика атмосфер. и океана.* 2018. Т. 31, № 2. С. 114–120.
8. *Назаров Б.И., Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А.* Атмосферный аэрозоль Центральной Азии. Душанбе: Дошиш, 2017. 416 с.
9. *Кранивцева Т.В., Кривчикова Т.В., Шукуров А.Х.* Об аэросиноптических условиях в период советско-американского пылевого эксперимента в Таджикистане в сентябре 1989 г. // *Советско-американский эксперимент по изучению аридного аэрозоля.* НПО «Тайфун». СПб. 1992. С. 20–24.
10. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеониздат, 1984. 560 с.
11. *Krogstad T.* Methods for soil analysis (in Norwegian) // *NLH report N6.* Institutt for Jordfag, Es-NLH. 1992. ISSN 0803-1304. 32 p.
12. *Методика* выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошкообразных пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа // М 049-П/04. НПО «Спектрон». СПб, 2004. 20 с.
13. *Методические указания* по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1989. 62 с.
14. *Рахматов М.Н., Абдуллаев С.Ф.* Содержание тяжелых металлов в пылевом аэрозоле и почвах Северного Таджикистана // *Оптика атмосфер. и океана.* 2021. Т. 34, № 2. С. 112–121; *Rakhmatov M.N., Abdullaev S.F.* The content of heavy metals in dust aerosol and soils of northern Tajikistan // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 3. P. 212–221.
15. *Muller G.* Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River // *Geo J.* 1969. V. 2, N 3. P. 108–118.
16. *Ji Y., Feng Y., Wu J., Zhu T., Bai Z., Duan C.* Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China // *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 571–578.
17. *Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И., Мадвалиев У., Давлатшоев Т.* Содержание элементов в пробах почв и пылевого аэрозоля в Таджикистане // *Оптика атмосфер. и океана.* 2015. Т. 28, № 2. С. 143–152; *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I., Madvaliev U., Davlatshoev T.* The elemental composition of soils and dust aerosol in the south-central part of Tajikistan // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 4. P. 347–358.
18. *URL:* <https://ready.arl.noaa.gov/index.php> (дата обращения: 12.01.2022).
19. *Draxler R.R., Taylor A.D.* Horizontal dispersion parameters for long-range transport modeling // *J. Appl. Meteorol.* 1982. P. 367–372.
20. *Draxler R.R., Hess G.D.* Description of the HYSPLIT-4 modeling system // *NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224/-1997.* P. 1–22.
21. *Draxler R.R.* The accuracy of trajectories during ANATEX calculated using dynamic model analyses versus rawinsonde observations // *J. Appl. Meteorol.* 1991. V. 30, iss. 10. P. 1446–1467.
22. *Hurley P.* PARTPUFF – a Lagrangian particle-puff approach for plume dispersion modeling applications // *J. Appl. Meteorol.* 1994. V. 33, N 2. P. 285–294.
23. *Moody J.L., Galusky J.A., Galloway J.N.* The use of atmospheric transport pattern recognition techniques in understanding variation in precipitation chemistry // *Atmos. Depos.* 1989. N 179. P. 119–125.
24. *Stein A., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J., Cohen M., Ngan F.* NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 2015. V. 96. P. 2059–2077.

Sh.Kh. Khalifaeva, S.F. Abdullaev, V.A. Maslov, M.N. Rakhmatov. Variations in the concentrations of heavy metals in dust aerosol in the southern and central Tajikistan.

Statistical parameters are presented for the concentrations of heavy metals of the first, second, and fourth hazard classes in dust samples. The correlation analysis of the concentrations of some heavy metals is carried out. The interannual variations in the concentrations of Co, As, Ni, Pb, Zn, Cu, Fe₂O₃, V, MnO, Cr, TiO₂, and Sr in samples of atmospheric aerosol in south-central part of Tajikistan are studied. The air mass motion trajectories are constructed according to the HYSPLIT model, which correspond to transport of the pollutants.