УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

2024, Т. 166, кн. 3 С. 476–494 ISSN 2542-064X (Print) ISSN 2500-218X (Online)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 581.144.4:582.681.82:550.4(470.57-25) doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.476-494

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА УФЫ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ (Populus balsamifera L.)

 Γ .А. Гончаров¹, Б.Р. Соктоев¹, Е.Е. Ляпина², И.М. Фархутдинов³ ¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, 634050, Россия

²Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, 634055, Россия

³Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва, 125009, Россия

Аннотапия

Актуальность изучения эколого-геохимического состояния городской среды обитания заключается в необходимости ее устойчивого развития, обеспечения условий для сохранения здоровья населения, а также защиты окружающей среды. Проведена оценка эколого-геохимического состояния окружающей среды на территории г. Уфы по данным изучения элементного состава листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) с применением инструментального нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и картографирования (пространственное распределение индикаторных геохимических показателей и содержания приоритетных химических элементов). По результатам проведенного исследования выделены основные элементы-загрязнители (As, Br, Cr, Zn, Co, La, Ce, Nd и Та), поступление которых связано с деятельностью предприятий нефтепереработки, теплоэнергетики и машиностроения. Влияние техногенных источников проявляется также в микроминеральных фазах на поверхности листьев: нефтепереработка и нефтехимия – фосфаты редкоземельных элементов, машиностроение – металлы в самородной форме (W, Ti), участки с повышенной транспортной нагрузкой – интерметаллиды (Cr-Ni, Ni-Cr-Fe).

Ключевые слова: биоиндикация, листья тополя, Уфа, эколого-геохимическая оценка, металлообработка, нефтехимический комплекс.

Введение

На урбанизированных территориях индустриальные процессы несут серьезную угрозу окружающей среде через выбросы в атмосферный воздух, сбросы в водные объекты и на почвенный покров, тем самым приводя к деградации экосистем и уменьшению биоразнообразия. Рост городов, сопровождаемый расширением производственных комплексов, обусловливает увеличение объемов образования газообразных, жидких и твердых отходов, что существенно снижает качество окружающей среды и приводит к трансформации или разрушению природных экосистем [1].

Атмосферный воздух — это жизненно важный компонент окружающей среды, однако процессы индустриализации, рост численности городов, расширение транспортных сетей и активное использование земель приводят к его загрязнению. Качество воздуха напрямую влияет на здоровье населения [2]. Следовательно, оценка качества атмосферного воздуха на урбанизированных территориях представляет собой актуальную проблему.

Метод биоиндикации представляет собой перспективный инструмент оценки качества окружающей среды, базирующийся на использовании живых организмов для выявления и анализа уровня загрязнения или изменений в окружающей среде. Его эффективность проявляется в высокой чувствительности к изменениям в окружающей среде, информативности предоставляемых данных, широкой доступности и экономической рентабельности [3].

В середине XX века различными видами тополей активно засаживали территории многих городов. Быстрый рост дерева, неприхотливость, а также экологические аспекты способствовали широкому использованию тополей для озеленения городских территорий. Быстрая адаптация деревьев к различным условиям среды позволяла улучшать качество атмосферного воздуха, поскольку тополя являлись эффективными поглотителями углекислого газа и адсорбентом взвешенных частиц, благодаря уникальным особенностям листа [4, 5]. Кроме того, корни тополей способствовали фильтрации загрязнений почвы [6], что делало их ценным инструментом для улучшения экологической обстановки в городских условиях.

За последние несколько десятилетий российскими и зарубежными учеными выполнены исследования, посвященные биогеохимической индикации качества окружающей среды с использованием листьев тополя [7, 8]. Для некоторых химических элементов определены региональные концентрации на изучаемых территориях [9]. Были установлены зависимости концентраций химических элементов от численности населения [10], а также зависимости концентрации твердых частиц с аэродинамическим диаметром <10 мкм от содержания металлов в воздухе [8]. По результатам проведенных исследований данный метод биоиндикации подтвердил свою эффективность и информативность при проведении эколого-геохимической оценки.

Цель настоящего исследования — оценка эколого-геохимического состояния окружающей среды на территории города Уфы с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой на основе элементного состава золы листьев тополя, а также минеральных фаз и частиц на его поверхности.

1. Материалы и методы

1.1. Объект исследования. Город Уфа — административный и промышленный центр Республики Башкортостан, один из крупнейших промышленных городов по переработке нефтепродуктов в России [11]. Уфа занимает второе место по численности населения среди городов Приволжского федерального округа и пятое место по площади и протяженности среди всех городов Российской Федерации.

Территория города может быть условно разделена на две части: промышленная (северная часть) и селитебная (южная часть). Промышленный комплекс города включает три нефтехимических завода с годовой мощностью первичной переработки нефти более 20 млн тонн в год, Уфимское моторостроительное производственное объединение (УМПО), которое является ведущим разработчиком

и производителем авиационных двигателей в России, комплекс теплоэлектроцентралей (ТЭЦ), обеспечивающий большую часть города электроэнергией. Кроме того, объекты лесопереработки, железнодорожные станции и предприятия теплоэнергетики, расположенные в пригородных микрорайонах, дополняют промышленный сектор, оказывающий значительное влияние на экономику города и региона в целом, а также представляют собой важный объект исследований в области экологии и устойчивого развития (рис. 1).

1.2. Методика исследования. Отбор 104 проб листьев тополя проводили в конце августа 2021 и 2022 гг. (рис. 1). Листья отбирали методом средней пробы в нижней части кроны с внешней ее стороны по окружности на высоте 1.5–2 м от поверхности земли с примерно одновозрастных деревьев. Для упаковки проб использовались крафт-пакеты «Стерит» производства ООО НПФ «Винар». Подготовка проб для анализа включала стадии просушивания при комнатной температуре, измельчения, обугливания, озоления и взвешивания.

Озоление проб листьев древесных растений обеспечивает получение их концентратов, в которых содержание химических элементов увеличивается по сравнению с высушенными пробами в десятки раз [12]. Температурный режим озоления способом сухой минерализации регулируется требованиями ГОСТ 26929-94 [13]. Для начала высушенные листья при комнатной температуре измельчали и при помощи электрической плиты в фарфоровых чашках обугливали для удаления влаги и получения сухого вещества, далее тигель с сухой пробой помещали в электропечь и проводили ее озоление. Процесс начинали с доведения температурного режима до 250 °C в течение первых 30 мин, далее температуру поднимали на 50 °C через каждые 30 мин и доводили до 450 °C, и выдерживали при этой температуре в течение 180 мин. Полученную золу истирали в ступке для максимального уменьшения размера частиц фракции. Время озоления каждой партии проб составляло 5 ч.

Исследования с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проводили в ядерно-геохимической лаборатории, лабораториях микроэлементного анализа и электронно-оптической диагностики Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» им. Л.П. Рихванова Томского политехнического университета.

Для инструментального нейтронно-активационного анализа пробы массой 100 мг упаковывали в капсюли из алюминиевой фольги, а затем проводили определение 28 химических элементов. Анализ проводили по методике измерений НСАМ ВИМС № 510-ЯФ на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т. Продолжительность облучения проб в канале реактора составляла 20 ч при плотности потока тепловых нейтронов 1×10¹³ нейтрон/см²·с. Определение концентрации химических элементов в облученных пробах производили на многоканальном анализаторе импульсов Canberra с полупроводниковым Ge-детектором GX3518 (Mirion Technologies, США). Среднеквадратичная погрешность определения содержания химических элементов составила не более 30 %.

Определение содержания ртути в образцах выполнено методом атомно-абсорбционной спектрометрии с термическим разложением на ртутном анализаторе «PA-915M» с приставкой «ПИРО-915+» (Россия). Предел обнаружения Hg составляет $5~\rm{hr}/r$. Концентрация ртути приведена на $1~\rm{r}$ сухого вещества.

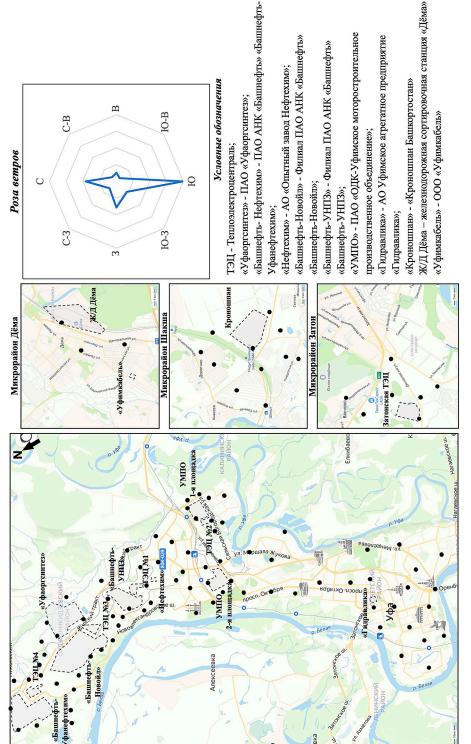


Рис. 1. Карта-схема расположения основных промышленных предприятий и точек отбора проб листьев тополя на территории города Уфы

Для изучения микроминеральных фаз на поверхности листьев тополя использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Япония). Для проведения рентгеноспектрального анализа применяли энергодисперсионную приставку для микроанализа XFlash 4010 (Bruker, Германия).

Статистическая обработка полученных данных выполнена в программном пакете Statistica (StatSoft, США). Для выявления эколого-геохимического состояния рассчитывали следующие показатели:

• коэффициент концентрации (K_s) :

$$K_{\rm c} = \frac{c}{c_{\rm o}},$$

где c — содержание химического элемента в золе листьев тополя в выборке, c_{ϕ} — среднее содержание в золе листьев тополя на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока [7];

• суммарный показатель загрязнения ($Z_{\text{\tiny cris}}$):

$$Z_{\text{CII3}} = \sum_{i=1}^{n} K_{\text{c}} - (n-1),$$

где $K_{\rm c}$ – коэффициент концентрации химического элемента больше 1, n – количество химических элементов, принятых в расчет (с $K_{\rm c} \ge 1$).

• геохимический ряд, построенный по убыванию K_c .

Построение карт пространственного распределения химических элементов и Z_{cms} выполнялось в программном комплексе Surfer 11 (Golden Software, США).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Распределение элементов и результаты статистического анализа данных. Установлено, что в золе листьев тополя максимальное содержание (выше 10000 мг/кг) наблюдается для Са. Среди элементов, содержание которых превышает 100 мг/кг, отмечается ряд биогенных элементов: Na, Fe, Zn, Sr и Ba. Их содержание составляет от 150 до 5000 мг/кг с медианными значениями 655, 1627, 1085, 680 и 150 мг/кг для Na, Fe, Zn, Sr и Ba соответственно. Для Cr, Co, Br и Rb характерно содержание в интервале от 0.1 до 10 мг/кг. Сr и Со в изученных образцах присутствуют на одном уровне как по средним значениям (11.3 и 12.3 мг/кг соответственно), так и по медианным (7.8 и 10.3 мг/кг). Данные элементы входят в состав ферментов и коферментов и принимают активное участие в метаболизме углеводов, синтезе жирных кислот и фотосинтезе. Оставшиеся изученные элементы можно отнести к ультрамикроэлементам, содержание которых составляет менее 0.1 мг/кг (рис. 2).

Среди элементов, содержание которых ниже 1 мг/кг, можно выделить Cs, Eu, Lu, Hf и Та: данный ряд характеризуется большим разбросом значений, а также неоднородными выборками (70–100 ед.) согласно классификации коэффициентов вариации. Крайне неоднородный набор значений (> 100 ед.) в изученной выборке характерен для Cr, As, Br, Ag и Au.

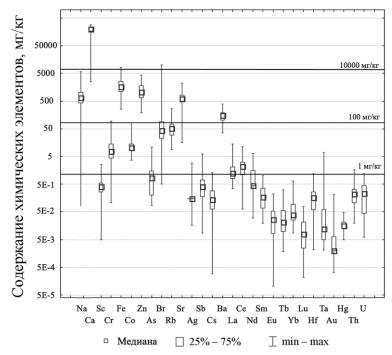


Рис. 2. Медианное, максимальное и минимальное содержание химических элементов в листьях тополя на территории г. Уфы

Анализ геохимического ряда в целом для всего города показывает, что для территории характерно мультифакторное воздействие, так как в ряду отсутствует элемент-трассер геохимического ряда со значениями K_{\circ} более 2 ед. (табл. 1).

Табл. 1 Геохимические ряды накопления химических элементов в листьях тополя на территории г. Уфы

Район	Геохимический ряд
Город Уфа (общее)	$\mathbf{Y}\mathbf{b}_{1.7}\mathbf{-Br}_{1.6}\mathbf{-U}_{1.5}\mathbf{-Rb}_{1.5}\mathbf{-Ca}_{1.5}\mathbf{-Au}_{1.3}\mathbf{-Co}_{1.3}\mathbf{-As}_{1.2}\mathbf{-Ta}_{1.2}$
Нефтехимический комплекс	$\mathbf{Br}_{1.5}$ - $\mathbf{Eu}_{1.5}$ - $\mathbf{Sb}_{1.4}$ - $\mathbf{Na}_{1.3}$ - $\mathbf{Sm}_{1.3}$ - $\mathbf{Fe}_{1.2}$
Уфимское моторостроительное производственное объединение	$Ta_{4.4}$ - $Cr_{1.9}$ - $U_{1.9}$ - $Tb_{1.7}$ - $Lu_{1.5}$ - $Zn_{1.4}$ - $Co_{1.3}$ - $Fe_{1.2}$
Затонская ТЭЦ	$Br_{3.8}$ - $Lu_{2.5}$ - $Rb_{1.6}$
ООО «Кроношпан Башкортостан»	$Tb_{2.2}$ - $Lu_{1.8}$ - $Sm_{1.8}$ - $Hf_{1.7}$ - $Ag_{1.5}$ - $La_{1.5}$ - $Eu_{1.5}$ - $Ce_{1.2}$
Южная часть города (селитебная территория)	$Ta_{1.8}$ - $As_{1.5}$ - $Lu_{1.3}$ - $Hg_{1.2}$ - $Cr_{1.2}$ - $Au_{1.2}$

Примечание: жирным выделены специфические химические элементы, значения $K_{\rm c}$ которых превышают 1.5 ед.

При построении геохимических рядов по каждому району, в котором находятся определенные промышленные предприятия, можно оценить степень их воздействия на геохимические особенности листьев тополя. Повышенное содержание Вг в золе листьев тополя характерно для районов расположения промышленных предприятий, где осуществляется сжигание углеводородного сырья. Со-

временные технологии по утилизации отходов нефтепромышленного комплекса и процессы генерации электроэнергии предполагают процессы окисления углеводородов, что ведет к высвобождению ряда галогенов [14]. Также с процессами сжигания топлива можно связать повышенные содержания Аѕ в золе листьев тополей, произрастающих в селитебной части города. Эмиссии Аѕ в атмосферу от автотранспорта становятся значительными в условиях увеличивающегося автомобильного движения в городских зонах. Предприятия металлообработки и лесопромышленного комплекса города характеризуются наиболее длинными геохимическими рядами, высокие содержания Та, Сг и других металлов хорошо объясняются технологическими процессами ПАО «ОДК-УМПО» [15], а повышенные концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) в зоне воздействия предприятия «Кроношпан», вызывающие обеспокоенность, сложно объяснить на данном этапе исследования.

Кластерный анализ позволил выделить ряд ассоциаций химических элементов (рис. 3). На дендрограмме выделяются семь значимых ассоциаций элементов: 1) Yb, Eu; 2) As, Br; 3) Ta, Co (наиболее значимая ассоциация); 4) Tb, Ag; 5) Sr, Zn; 6) Ba, Ca; 7) P39 (La, Ce, Lu), Sc, Fe, Th, Na, Cr, Hf.

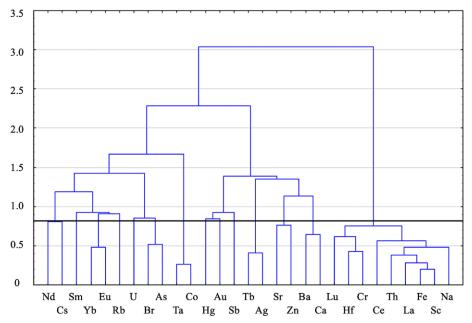


Рис. 3. Дендрограмма корреляционной матрицы спектра химических элементов в золе листьев тополя (Метод Варда, 1-Pearson r(0.14) = 0.86; 104 пробы)

Полученные результаты (рис. 4) позволяют выделить два приоритетных фактора:

Фактор 1 – наиболее весомый, составной, характеризуется крупной ассоциацией РЗЭ (La, Ce, Lu) с Sc, Fe, Th, Na, Cr и Hf, связанных положительной корреляционной связью. Источником данной ассоциации, судя по спектру элементов и силе корреляционных связей, является смешанный фактор как от природных источников (Na, Th), так и от предприятий нефтехимической (La, Ce) и металлургической (Fe, Sc, Cr) отраслей. Схожий спектр был выявлен нами при изучении элементного состава почвенного покрова на территории города [16].

Фактор 2 — менее значимый, составной, характеризуется микроассоциацией Та-Со, связанной отрицательной корреляционной связью. Оба элемента обладают схожими металлическими свойствами, часто встречаются в технологических циклах производств по обработке и изготовлению металлической продукции [17].

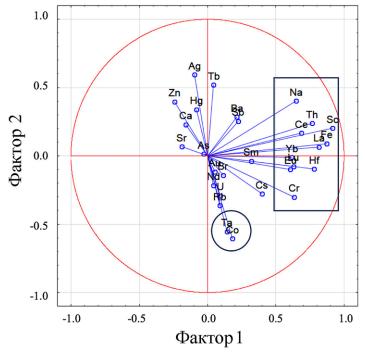


Рис. 4. Двумерный график факторных нагрузок элементного состава листьев тополя

2.2. Нефтехимическая промышленность. Пространственное распределение группы легких РЗЭ (La, Ce, Nd) на территории г. Уфы носит неравномерный очаговый характер. Аномалии Nd (рис. 5, *a*) выражены в северной части города вокруг нефтехимических заводов.

Согласно исследованиям [18–20] нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) являются значительными источниками выбросов редких металлов, включая Nd, в окружающую среду. Процессы нефтепереработки, такие как гидроочистка и каталитический крекинг, способствуют высвобождению сплавов РЗЭ в атмосферу в виде аэрозольных частиц и газообразных соединений. Последующие атмосферные процессы, включая диффузию, могут привести к их накоплению в компонентах окружающей среды.

С помощью СЭМ на поверхности листьев тополей, произрастающих на расстоянии 2 км с подветренной стороны от завода «Башнефть-Новойл», обнаружено значительное количество минеральных фаз РЗЭ (рис. 6). Важно отметить, что РЗЭ-содержащие частицы обладают неправильной, неокатанной формой, что указывает на их возможное техногенное происхождение. Морфологический анализ выявил схожесть данных фаз с частицами золы или шлака, образовавшимися при высоких температурах в результате спекания фрагментов [21].

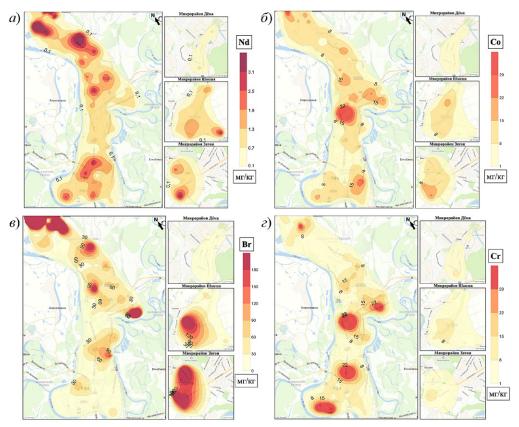


Рис. 5. Карта пространственного распределения некоторых химических элементов в золе листьев тополя на территории г. Уфы: a) Nd; δ) Co; ϵ) Br; ϵ) Cr

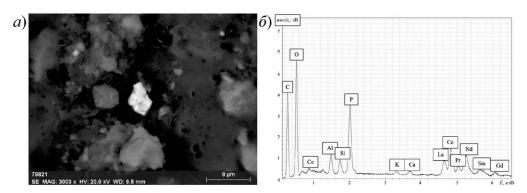


Рис. 6. РЗЭ-содержащая фаза на поверхности листа тополя из зоны воздействия Уфимского нефтеперерабатывающего завода (a) и ее энергодисперсионный спектр (δ)

2.3. Металлообработка. Наибольшие содержания Та и Со (рис. 5, б) в золе листьев тополя отмечаются на одной и той же территории. Их пространственное распределение имеет схожий характер, и зона повышенных концентраций находится на границе Орджоникидзевского и Калининского районов, в 500 метрах южнее от Производственной площадки № 2 ПАО «ОДК-УМПО». Полученные данные хорошо согласуются с результатами кластерного и факторного анализа. Согласно литературным данным [22], предприятия машиностроения являются

значительными источниками выбросов ряда загрязняющих веществ, включая соединения кобальта и тантала. Процессы металлообработки (литье, обработка, абразивная обработка) могут способствовать поступлению этих элементов в атмосферу в виде аэрозольных частиц и газообразных соединений.

Результаты СЭМ для листьев тополя, отобранных вблизи границ УМПО, показали большое количество самородных форм металлов, в том числе Ті и W (рис. 7). Инструментальный нейтронно-активационный анализ не позволяет обнаружить W и Ті, однако множество выявленных W- и Ті-содержащих частиц в пробах с повышенными содержаниями Со и Та дают основания предположить, что данные элементы задействованы в одном производственном цикле. Возможное использование порошкообразной смеси, например, смеси МС221 вольфрам-кобальт-тантал-титан, для обработки высокотехнологичных композитных материалов, обладающих уникальными механическими и термическими свойствами, может служить источником поступления данных элементов в окружающую среду [23].

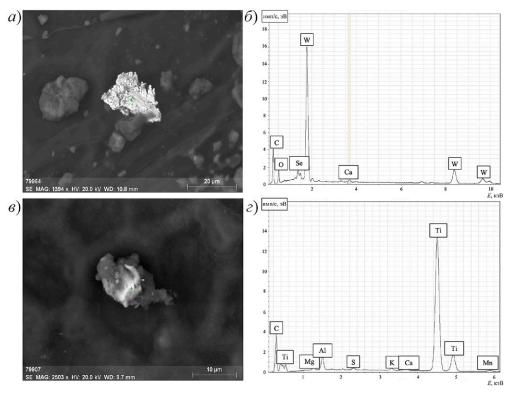


Рис. 7. W- (a) и Ті-содержащие (ϵ) фазы на поверхности листа тополя из зоны воздействия УМПО и их энергодисперсионные спектры (δ и ϵ соответственно)

2.4. Теплоэнергетика. Пространственное распределение Br (рис. 5, в) схоже с пространственным распределением As, при этом и статистические методы анализа (рис. 3) указывают на вероятность существования единого источника поступления данных элементов. ТЭЦ являются значительными источниками эмиссии соединений данных химических элементов, что создает потенциальные риски для экосистемы и здоровья человека. Высокая концентрация As и Br в листьях тополя может быть связана со сжиганием угля и природного газа, а также с особенностями технологических процессов на ТЭЦ [24, 25].

2.5. Влияние передвижных источников. На карте-схеме пространственного распределения Сг (рис. 5, г) выделяются районы с высокой транспортной нагрузкой. В ранее опубликованных исследованиях, посвященных оценке состояния почвенного покрова города [16], обращалось внимание на повышенное содержание в нем Сг. Источниками же его поступления в атмосферный воздух в городах могут являться не только выбросы от сжигания топлива, но и другие процессы, в том числе истирание автомобильных деталей и шин.

На карте пространственного распределения Сг отчетливо видны четыре обособленных ореола с повышенными концентрациями. В северной части города высокие концентрации наблюдаются вблизи двух промышленных площадок УМПО, по улицам Трамвайная и Сельской Богородской. Южная часть города на 80 % характеризуется значениями, превышающими медианные показатели (8 мг/кг), с двумя ярко выраженными ореолами (перекресток пр. Октября и ул. им. Города Галле, район Телецентра-Нижегородки), где максимальные значения варьируются от 30 до 60 мг/кг. Данные территории отмечаются и в других работах как наиболее загруженные автомобильным транспортом [26].

Частицы интерметаллического состава Cr-Ni и Ni-Cr-Fe размером 6 мкм были обнаружены на поверхности листьев тополя, отобранных вдоль наиболее оживленных автомагистралей города (рис. 8).

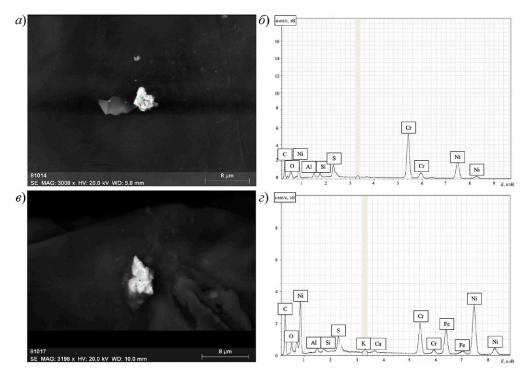


Рис. 8. Фазы интерметаллического состава Cr-Ni (a) и Ni-Cr-Fe (s) на поверхности листа тополя вблизи крупных автомагистралей и их энергодисперсионные спектры (б и c соответственно)

Железнодорожные пути и сортировочные станции представляют собой существенный источник микрочастиц, содержащих Fe, Cr, Co, Zn, Cu и сажу, которые оказывают влияние на качество атмосферного воздуха [27]. Формируясь в

результате трения металлических поверхностей железнодорожных путей и эксплуатации дизельных двигателей тепловозов, эти частицы поступают в атмосферу [28]. При исследовании проб листьев тополя, отобранных возле перегрузочной железнодорожной станции в микрорайоне Дёма, методом СЭМ обнаружены Fe-содержащие частицы (рис. 9).

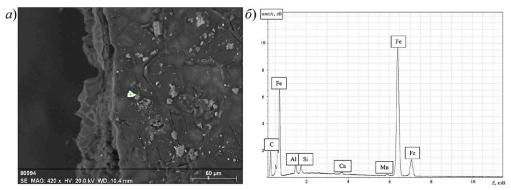


Рис. 9. Fe-содержащие фаза (a) на поверхности листа тополя в микрорайоне Дёма и ее энергодисперсионный спектр (δ)

2.6. Суммарный показатель загрязнения ($Z_{\text{спз}}$) варьируется от 6 до 96 единиц (медианное значение - 31 ед.) и показывает низкий уровень на большей части территории города, средний уровень загрязнения выявлен в 30 % проб (рис. 10).

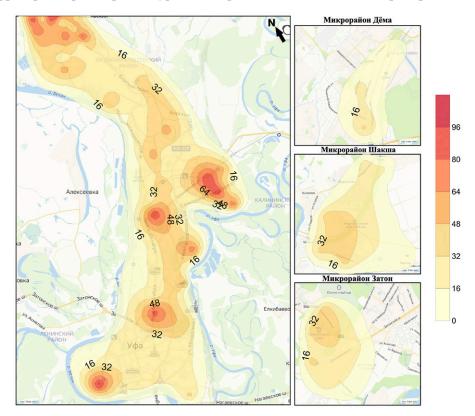


Рис. 10. Карта пространственного распределения значений суммарного показателя загрязнения (ед.)

Пространственное распределение данного показателя указывает, что территории с максимальными значениями расположены вблизи основных промышленных предприятий города (НПЗ, УМПО).

Степень загрязнения почв согласно показателю Z_{cro}

Табл. 2

Категория (уровень) загрязнения	Значение $Z_{\rm cm3}$
Допустимая (низкий)	<16
Умеренно опасная (средний)	16–32
Опасная (высокий)	32–128
Чрезвычайно опасная (очень высокий)	>128

Примечание: категоризация почв по значениям ($Z_{\text{cm}3}$) представлена согласно СанПиН 2.1.7.1287-03 [29].

В пределах города выявлено пять районов, в которых наблюдаются высокие значения $Z_{\rm cms}$. Три из них расположены в Орджоникидзевском районе, где находятся нефтеперабатывающие заводы ($Z_{\rm cms}$ – до 96 ед.) и УМПО ($Z_{\rm cms}$ – до 89 ед.). В южной части города выделено две зоны со значениями $Z_{\rm cms}$ (до 48 ед.). Вероятнее всего, это связано с интенсивной транспортной нагрузкой в данной части города, так как выделенные ореолы приурочены к крупным транспортным развязкам. В отдаленных микрорайонах (Дёма, Затон и Шакша) значения $Z_{\rm cms}$ не превышают 32 ед., что соответствует низкому и среднему уровню загрязнения.

Заключение

В ходе проведенных исследований подтверждено, что урбанизация и промышленная специализация города Уфы существенно влияют на геохимические особенности растительных объектов. Особенно ярко это проявляется вокруг крупных промышленных предприятий, где выявлены высокие концентрации металлов (Cr, Co, Zn, As, Ta) и других химических элементов (Br, La, Ce, Nd) в золе листьев тополя.

Высокое содержание ряда химических элементов в золе листьев тополя связано с близостью их расположения с объектами машиностроения (Со, Сг и Та), нефтехимии и нефтепереработки (легкие РЗЭ), теплоэнергетики (As, Br), а также автомобильным и железнодорожным транспортом (Сr, Fe).

Кроме того, на поверхности листьев тополя обнаружены индикаторные микроминеральные частицы: фосфаты РЗЭ – вблизи НПЗ, соединения Ті и W – в зоне влияния УМПО, Cr-Ni, Ni-Cr-Fe – вокруг крупных транспортных развязок, Fe – сортировочные железнодорожные станции. Суммарный показатель загрязнения на большей части территории свидетельствует о допустимой и умеренно опасной степени загрязнения (< 32 ед.), однако в районах расположения предприятий нефтепереработки и цехов УМПО выделяются ореолы со значениями 89 и 96 ед., близкими к чрезвычайно опасной категории загрязнения (128 ед.).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0010). Анализ ртути выполнен в рамках бюджетного проекта ИМКЭС СО РАН (г. Томск).

Авторы выражают благодарность А.Ф. Судыко и Л.Ф. Богутской за проведение нейтронно-активационного анализа, а также к. г.-м. н. Е.Е. Ляпиной и к. г.-м. н. С.С. Ильенку за консультации по атомно-абсорбционному анализу и сканирующей электронной микроскопии соответственно.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

- 1. *Сокольская Е.В., Кочуров Б.И.* Геоэкология города: модели качества среды. М.: ИНФРА-М, 2021. 185 с.
- 2. *Лобанов Н.Н.* Охрана атмосферного воздуха. Ижевск: Ижевский государственный сельскохозяйственный институт, 1982. 82 с.
- 3. *Данчева А.В., Залесов С.В., Назарова В.В.* Оценка состояния среды придорожных территорий города Тюмень на основе использования методов биоиндикации // Известия СПбЛТА. 2022. Вып. 240. С. 47–63. https://doi.org/10.21266/2079-4304.2022.240.47-63.
- 4. *Бакулин В.Т.* Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы // Сиб. экол. журн. 2005. Т. 12, Вып. 4. С. 563–571.
- 5. *Цветкова Н.В.* Влияние антропогенных факторов на морфологические особенности листового аппарата тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. 2023. Т. 22. Вып. 1. С. 405–408. https://doi.org/10.14258/pbssm.2023078.
- 6. *Aryal N., Reinhold D.M.* Reduction of metal leaching by poplars during soil treatment of wastewaters: Small-scale proof of concept studies // Ecol. Eng. 2015. V. 78. P. 53–61. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.020.
- 7. *Юсупов Д.В.* Методология биогеохимической индикации урбанизированных и горнопромышленных территорий на основе анализа древесной растительности: дис. . . . д-ра геол.-минерал. наук. Томск, 2022. 344 с.
- 8. Levei L., Cadar O., Babalau-Fuss V., Kovacs E., Torok A.I., Levei E.A., Ozunu A. Use of black poplar leaves for the biomonitoring of air pollution in an urban agglomeration. Plants. 2021. V. 10, No 3. Art. 548. https://doi.org/10.3390/plants10030548.
- 9. *Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Робертус Ю.В., Радомская В.И., Павлова Л.М., Судыко А.Ф.* Бром в листьях тополя урбанизированных территорий: природные и антропогенные источники поступления // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 1. С. 76–87. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3001.
- 10. Турсуналиева Е.М. Содержание и ореолы рассеяния ртути в листьях тополя в городах Сибири // Вопросы естествознания. 2018. Т. 17, Вып. 3. С. 131–136.
- 11. Эдер Л.В., Филимонова И.В., Проворная И.В., Мамахатов Т.М. Состояние нефтяной промышленности России: добыча, переработка, экспорт // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2016. Вып. 6. С. 41–51.
- 12. *Рихванов Л.П., Юсупов Д.В., Барановская Н.В., Ялалтдинова А.Р.* Элементный состав листвы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 6. С. 58–63. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-6-58-63.
- 13. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: Стандартинформ, 2010. 12 с.
- 14. Li Q., Fu X., Peng X., Wang W., Badia A., Fernandez R.P., Cuevas C.A., Mu Y., Chen J., Jimenez J.L., Wang T., Saiz-Lopez A. Halogens enhance haze pollution in China // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55, No 20. P. 13625–13637. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01949.

- 15. *Варфоломеев М.С.* Решение технологических проблем повышения надежности и качества литых изделий ответственного назначения из титановых сплавов. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2017. 72 с.
- 16. *Гончаров Г.А., Соктоев Б.Р., Фархутдинов И.М.* Эколого-геохимическая оценка состояния почвенного покрова на территории города Уфы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 11. С. 61–79. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/11/4307.
- 17. *Макарчук Г.В., Лазарева Т.П.* Применение металлов в военном деле // Актуальные проблемы военно-научных исследований. 2021. № 2 (14). С. 423–432.
- 18. *Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Lata J.-C., Kim J., Shakhova T.S.* Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia) // Environ. Technol. 2018. V. 39, No 18. P. 2288–2303. https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075.
- 19. *Koltun P., Tharumarajah A.* Life cycle impact of rare earth elements // ISRN Metall. 2014. V. 2014, No 1. Art. 907536. https://doi.org/10.1155/2014/907536.
- 20. *Rabha S., Subramanyam K.S.V., Sawant S.S., Saikia B.K.* Rare-earth elements and heavy metals in atmospheric particulate matter in an urban area // ACS Earth Space Chem. 2022. V. 6, No 7. P. 1725–1732. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00009.
- 21. Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Барановская Н.В., Радомская В.И., Павлова, Л.М. Редкоземельные элементы и формы их нахождения в пылевых выпадениях на поверхности листьев тополя как индикаторы геологической среды и техногенеза // Разведка и охрана недр. 2020. №. 12. С. 57–66.
- 22. *Снежко С.И.*, *Шевченко О.Г.* Источники поступления тяжелых металлов в атмосферу // Ученые записки РГГМУ. 2011. № 18. С. 35–37.
- 23. Лукин В.И., Оспенникова О.Г., Ковальчук В.Г., Даутов С.Х., Супов А.В., Саморуков М.Л. Метод линейной сварки трением сочетания жаропрочных никелевых сплавов ВКНА-1ВР с ЭП975-ИД // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2016. Т. 57, № 3. С. 28–34. https://doi.org/10.12737/18078.
- 24. *Hannun R.M., Razzaq A.H.A.* Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: A review // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2022. V. 1002. Art. 012008. https://doi.org/10.1088/1755-1315/1002/1/012008.
- 25. *Rosselot K.S., Allen D.T., Ku A.Y.* Comparing greenhouse gas impacts from domestic coal and imported natural gas electricity generation in China // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9, No 26. P. 8759–8769. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01517.
- Стадничук Н., Рангулов Р. Проблема загруженности пересечений главных артерий г. Уфа на примере кольцевой развязки на Центральном рынке // Архйорт. 2016. № 2 (4). С. 37–42.
- 27. Radziemska M., Gusiatin Z.M., Kowal P., Bęś A., Majewski G., Jeznach-Steinhagen A., Mazur Z., Liniauskienė E., Brtnický M. Environmental impact assessment of risk elements from railway transport with the use of pollution indices, a biotest and bioindicators // Hum. Ecol. Risk Assess. 2021. V. 27, No 2. P. 517–540. https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1736984.
- 28. Seo J.-W., Hur H.-M., Kwon S.-J. Effect of mechanical properties of rail and wheel on wear and rolling contact fatigue // Metals. 2022. V. 12, No 4. Art. 630. https://doi.org/10.3390/met12040630.
- 29. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы и грунтов. Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 17.04.2003. № 53. 16 с.

Поступила в редакцию 28.03.2024 Принята к публикации 25.05.2024 **Гончаров Гавриил Александрович**, инженер отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

пр. Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия

E-mail: gavriil.goncharov@gmail.com

Соктоев Булат Ринчинович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

просп. Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия

E-mail: bulatsoktoev@tpu.ru

Ляпина Елена Евгеньевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики климатических систем

Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук

пр. Академический, д. 10/3, г. Томск, 634055, Россия

E-mail: eeldv@mail.ru

Фархутдинов Исхак Мансурович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ученый секретарь

Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского Российской академии наук ул. Моховая, стр. 11, г. Москва, 125009, Россия

E-mail: iskhakgeo@gmail.com

ISSN 2542-064X (Print) ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI (Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2024, vol. 166, no. 3, pp. 476–494

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.476-494

Ecological and Geochemical Assessment of the Urban Environment in the Ufa City Based on the Study of Poplar Leaves (*Populus balsamifera* L.)

G.A. Goncharov^{a*}, B.R. Soktoev^{a**}, E.E. Lyapina^{b***}, I.M. Farhutdinov^{c****}
^aTomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

^bInstitute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

^cVernadsky State Geological Museum, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

E-mail: *gavriil.goncharov@gmail.com, **bulatsoktoev@tpu.ru, ****eeldv@mail.ru, ****iskhakgeo@gmail.com

Received March 28, 2024; Accepted May 25, 2024

Abstract

Assessing the ecological and geochemical state of urban areas is important for ensuring their sustainable development, maintaining public health, and protecting the natural environment. In this article, the ecological and geochemical features of the Ufa city were studied by investigating the elemental composition of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.) using instrumental neutron activation analysis, atomic absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, and mapping (spatial distribution of geochemical indicators and concentrations of key chemical elements). The main pollutants (As, Br, Cr, Zn, Co, La, Ce, Nd, and Ta) from oil refining, heat power engineering, and machine building industry were identified. Depending on the source of anthropogenic activity, various micro-mineral phases on the surface of poplar leaves were found: rare earth phosphates associated with oil refining and petrochemical

industry, native metals (W, Ti) resulting from machine building, and intermetallic compounds linked to the areas with heavy traffic (Cr-Ni, Ni-Cr-Fe).

Keywords: bioindication, poplar leaves, Ufa, ecological and geochemical assessment, metal processing, petrochemical complex

Acknowledgments. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FSWW-2023-0010). The mercury analysis was performed as part of the budget project of the Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia).

We thank A.F. Sudyko and L.F. Bogutskaya for their assistance with the neutron-activation analysis, as well as E.E. Lyapina (PhD in Geology and Mineralogy) and S.S. Il'enok (PhD in Geology and Mineralogy) for their guidance on atomic absorption spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Map showing the locations of the largest industrial enterprises in the Ufa city and the poplar leaf sampling sites.
- Fig. 2. Median, maximum, and minimum concentrations of chemical elements in the poplar leaves from the Ufa city.
- Fig. 3. Dendrogram of the correlation matrix of chemical elements found in the popular leaf ash (Ward method, 1-Pearson r (0.14) = 0.86; 104 samples).
- Fig. 4. Two-dimensional plot of factor loadings for the elemental composition of the popular leaves.
- Fig. 5. Map showing the spatial distribution of some chemical elements found in the popular leaf ash across the area of the Ufa city: a) Nd; b) Co; c) Br; d) Cr.
- Fig. 6. REE-containing phase on the surface of the poplar leaf from the area affected by the Ufa oil refinery plant (a) and its energy dispersive spectrum (b).
- Fig. 7. W- (a) and Ti-containing (c) phases on the surface of the popular leaf from the area affected by the Ufa Engine Industrial Association and their energy dispersive spectra (b and d, respectively).
- Fig. 8. Intermetallic phases of Cr-Ni (a) and Ni-Cr-Fe (c) on the poplar leaf surface from the area near the arterial roads of the Ufa city and their energy dispersive spectra (b and d, respectively).
- Fig. 9. Fe-containing phase (a) on the surface of the poplar leaf from the Dema microdistrict of the Ufa city and its energy dispersive spectrum (b).
- Fig. 10. Map showing the spatial distribution of the overall pollution index values (units).

References

- 1. Sokol'skaya E.V., Kochurov B.I. *Geoekologiya goroda: modeli kachestva sredy* [Geoecology of the City: Models of Environmental Quality]. Moscow, INFRA-M, 2021. 185 p. (In Russian)
- 2. Lobanov N.N. *Okhrana atmosfernogo vozdukha* [Protection of the Atmospheric Air]. Izhevsk, Izhevsk. Gos. S-kh. Inst., 1982. 82 p. (In Russian)
- 3. Dancheva A.V., Zalesov S.V., Nazarova V.V. Assessing the environmental condition of roadside areas in the city of Tyumen using bioindication methods. *Izv. SPbLTA*, 2022, no. 240, pp. 47–63. https://doi.org/10.21266/2079-4304.2022.240.47–63. (In Russian)
- 4. Bakulin V.T. Use of poplar in the landscaping of industrial cities of Siberia: A brief analysis of the problem. *Sibi. Ekol. Zh.*, 2005. vol. 12, no. 4, pp. 563–571. (In Russian)
- 5. Tsvetkova N.V. The influence of anthropogenic factors on the morphological features of the leaf apparatus in balsam poplar (*Populus balsamifera* L.). *Probl. Bot. Yuzhn. Sib. Mong.*, 2023. vol. 22, no. 1, pp. 405–408. https://doi.org/10.14258/pbssm.2023078. (In Russian)
- 6. Aryal N., Reinhold D.M. Reduction of metal leaching by poplars during soil treatment of wastewaters: Small-scale proof of concept studies. *Ecol. Eng.*, 2015. vol. 78. pp. 53–61. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.020.

- 7. Yusupov D.V. Methodology for biogeochemical indication of urban and mining areas based on the analysis of woody vegetation. *Doct. Geol.-Mineral. Sci. Diss.* Tomsk, 2022. 344 p. (In Russian)
- 8. Levei L., Cadar O., Babalau-Fuss V., Kovacs E., Torok A.I., Levei E.A., Ozunu A. Use of black poplar leaves for the biomonitoring of air pollution in an urban agglomeration. *Plants*, 2021. vol. 10, no. 3, art. 548. https://doi.org/10.3390/plants10030548.
- Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Robertus Yu.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Sudyko A.F. Bromine in the poplar leaves of urban areas: Natural and anthropogenic sources of scattering. *Izv. Tomsk. Polytekh. Univ. Inzh. Georesur.*, 2021. vol. 332, no. 1. pp. 76–87. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3001. (In Russian)
- 10. Tursunalieva E.M. Content and dispersion halos of mercury in poplar leaves from Siberian cities. *Vopr. Estestvozn.*, 2018, vol. 17, no. 3, pp. 131–136. (In Russian)
- 11. Eder L.V., Filimonova I.V., Provornaya I.V., Mamakhatov T.M. The state of the Russian oil industry: Production, refining, and export. *Mineral. Resur. Ross. Ekon. Upr.*, 2016, vol. 6, pp. 41–51. (In Russian)
- 12. Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Yalaltdinova A.R. The elemental composition of poplar foliage as a biogeochemical indicator of the industrial specialization of urban systems. *Ekol. Prom. Ross.*, 2015. vol. 19, no. 6. pp. 58–63. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-6-58-63. (In Russian)
- 13. State Standard 26929-94. Raw material and food stuffs. Preparation of samples. Decomposition of organic matters for analysis of toxic elements. Moscow, Standartinform, 2010. 12 p. (In Russian)
- 14. Li Q., Fu X., Peng X., Wang W., Badia A., Fernandez R.P., Cuevas C.A., Mu Y., Chen J., Jimenez J.L., Wang T., Saiz-Lopez A. Halogens enhance haze pollution in China. *Environ. Sci. Technol.* 2021, vol. 55, no. 20, pp. 13625–13637. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01949.
- 15. Varfolomeev M.S. Reshenie tekhnologicheskikh problem povysheniya nadezhnosti i kachestva litykh izdelii otvetstvennogo naznacheniya iz titanovykh splavov [Solving the Technological Problems of Increasing Reliability and Quality of Titanium Alloy Castings]. Moscow, PROBEL-2000, 2017. 72 p. (In Russian)
- 16. Goncharov G.A., Soktoev B.R., Farkhutdinov I.M. Ecological and geochemical assessment of soil cover in the Ufa city. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesur.*, 2023, vol. 334, no. 11, pp. 61–79. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/11/4307. (In Russian)
- 17. Makarchuk G.V., Lazareva T.P. Using metals in military affairs. *Aktual. Probl. Voenno-Nauchn. Issled.*, 2021, no. 2 (14), pp. 423–432. (In Russian)
- 18. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Lata J.-C., Kim J., Shakhova T.S. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia). *Environ. Technol.*, 2018, vol. 39, no. 18, pp. 2288–2303. https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075.
- 19. Koltun P., Tharumarajah A. Life cycle impact of rare earth elements. *ISRN Metall.*, 2014, vol. 2014, no. 1, art. 907536. https://doi.org/10.1155/2014/907536.
- 20. Rabha S., Subramanyam K.S.V., Sawant S.S., Saikia B.K. Rare-earth elements and heavy metals in atmospheric particulate matter in an urban area. *ACS Earth Space Chem.*, 2022, vol. 6, no. 7, pp. 1725–1732. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00009.
- 21. Dorokhova L.A., Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Baranovskaya N.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M. Rare-earth elements and their forms in dust precipitations on poplar leaves surface as indicators of geological environment and technogenesis. *Razved. Okhr. Nedr.*, 2020, no. 12, pp. 57–66. (In Russian)
- 22. Snezhko S.I., Shevchenko O.G. Emission sources of heavy metals to the atmosphere. *Uch. Zap. RGGMU*, 2011, no. 18, pp. 35–37. (In Russian)
- 23. Lukin V.I., Ospennikova O.G., Kovalchuk V.G., Dautov S.H., Supov A.V., Samorukov M.L. Friction seam welding technique with the use of the BKHA-1BP with AP975-ID high-temperature nickel alloys. *Naukoemkie Tekhnol. Mashinostr.*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 28–34. https://doi.org/10.12737/18078. (In Russian)

- Hannun R.M., Razzaq A.H.A. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: A review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2022, vol. 1002, art. 012008. https://doi.org/10.1088/1755-1315/1002/1/012008.
- Rosselot K.S., Allen D.T., Ku A.Y. Comparing greenhouse gas impacts from domestic coal and imported natural gas electricity generation in China. ACS Sustainable Chem. Eng., 2021, vol. 9, no. 26, pp. 8759–8769. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01517.
- 26. Stadnichuk N., Rangulov R. The problem of traffic congestion at the hubs of major arteries in the Ufa city (a case study of the roundabout at the central market). *Arkhyort*, 2016, no. 2 (4), pp. 37–42. (In Russian)
- 27. Radziemska M., Gusiatin Z.M., Kowal P., Bęś A., Majewski G., Jeznach-Steinhagen A., Mazur Z., Liniauskienė E., Brtnický M. Environmental impact assessment of risk elements from railway transport with the use of pollution indices, a biotest and bioindicators. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 2021, vol. 27, no. 2, pp. 517–540. https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1736984.
- Seo J.-W., Hur H.-M., Kwon S.-J. Effect of mechanical properties of rail and wheel on wear and rolling contact fatigue. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 630. https://doi.org/10.3390/met12040630.
- 29. Sanitary Rules and Norms 2.1.7.1287-03. Sanitary and epidemiological requirements for soil quality. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation dated April 17, 2003. No. 53. 16 p. (In Russian)

Для цитирования: Гончаров Г.А., Соктоев Б.Р., Ляпина Е.Е., Фархутдинов И.М. Эколого-геохимическая оценка состояния территории города Уфы по данным изучения листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 476—494. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494.

For citation: Goncharov G.A., Soktoev B.R., Lyapina E.E., Farhutdinov I.M. Ecological and geochemical assessment of the urban environment in the Ufa city based on the study of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 476–494. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494. (In Russian)