

Особенности ответной реакции ассимиляционного аппарата тополя бальзамического на аэротехногенное воздействие выбросов алюминиевого производства

Л. А. ДОРОХОВА¹, Л. М. ПАВЛОВА¹, Д. В. ЮСУПОВ², В. И. РАДОМСКАЯ¹

¹Институт геологии и природопользования
675000, Благовещенск, Рёлочный пер., 1
E-mail: liubov.ad@yandex.ru

²Амурский государственный университет
675027, Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21

Статья поступила 18.07.2022

После доработки 04.08.2022

Принята к печати 18.08.2022

АННОТАЦИЯ

Проанализированы реакции листьев тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) на воздействие выбросов алюминиевых заводов. Приведены результаты сравнительного анализа распределения минеральных фаз на поверхности листьев тополя в зоне влияния Братского, Иркутского, Саяногорского, Красноярского и Новокузнецкого алюминиевых заводов. В устьицах листьев тополя обнаружены новообразованные минералы, по составу близкие к флюориту и гипсу. В проводящей системе листьев в большом количестве выявлены кристаллы кальцита. Предположено образование биогеохимического кальциевого барьера в устьицах листьев тополя, с помощью которого происходит нейтрализация соединений фтора и серы в инертные минералы.

Ключевые слова: аэротехногенное загрязнение, алюминиевое производство, фтор, минеральные фазы, листья тополя, биогеохимический кальциевый барьер, устьица, SEM-EDS.

ВВЕДЕНИЕ

Аэротехногенные выбросы большинства промышленных предприятий, расположенных на урбанизированных территориях, состоят из различных по химической природе, агрегатному составу веществ, зачастую являющихся сугубо специфичными и не всегда поддающимися инструментальному определению из-за незначительных количеств. Методы контроля за состоянием атмосферы с применением живых организмов позволяют выявлять не только источники таких выбросов,

но и по ответной реакции живых организмов оценивать характер загрязнения, а также качество атмосферного воздуха за определенный промежуток времени. Биогеохимический мониторинг загрязнения окружающей среды по состоянию зеленых насаждений является эффективным инструментарием для выявления зон риска, экологического бедствия или кризисного состояния промышленно-урбанизированных территорий. При этом поступающие в атмосферу дым, газы и химические вещества воздействуют в первую

очередь на ассимиляционные органы растений, вызывая у последних разнообразные изменения анатомо-морфологических параметров и биохимических показателей. Осаждаясь на поверхность листа, пыль и аэрозоли способны вызывать его перегрев, уменьшать доступность света, закупоривать устьица, подавляя таким образом процессы фотосинтеза и транспирации. Поступающие через устьица в межклеточные пространства газообразные поллютанты в клеточном растворе могут формировать разнообразные реактивные радикалы и токсичные соединения, которые подавляют естественные биологические процессы в растительных тканях, вызывают ослабление, раннее старение, гибель всего растения [Bargagli, 2005]. Необходимость получения детальной информации о закономерностях и факторах формирования минерального состава растений в различных техногенно изменяющихся условиях произрастания, об ответных физиологических реакциях и изменениях морфометрических параметров тканей и органов растений на эти воздействия обусловлена использованием зеленых растений в разных целях – в качестве тест-объектов для индикации и идентификации атмосферных загрязнителей, длительного мониторингирования промышленно-урбанизированных территорий, ремедиации окружающей среды и др. В этих условиях использование древесных растений для оценки качества окружающей среды за средне- или долгосрочный период имеет преимущественное значение, так как, согласно [Fowler et al., 2004], в городских условиях до 70 % аэрозольных частиц попадает на ассимилирующую поверхность древесных растений и не более 25 % – на поверхность травянистых растений. Одним из зарекомендовавших себя эффективным тест-объектом является тополь, листья которого, благодаря анатомическим и морфологическим особенностям (наличие клейких соединений на поверхности, двустороннее расположение устьиц, большая площадь листовой поверхности и др.), аккумулируют из приземного атмосферного воздуха и задерживают на своей поверхности большое количество взвешенных микрочастиц и аэрозолей [Юсупов и др., 2019]. Листья тополя отличаются наиболее высокой удельной пылеемкостью среди других древесных растений – площадь зрелых посадок

необрезанных тополей в 1,5 га вдоль автодорог за вегетационный период улавливает до 15 т пыли [Нестерова, Нестеров, 2002]. Кроме того, использование растений этого вида в качестве биоиндикатора существенно расширяет выборку и представительность пробоотбора, так как для озеленения селитебных и промышленных зон городов умеренного пояса РФ тополь используется достаточно широко.

Существенный вклад в загрязнение окружающей среды в промышленно-урбанизированных агломерациях вносят заводы по производству алюминия за счет эмиссии газообразных (CO , CO_2 , HF , SO_2 , SiF_4 , CF_4 , C_2F_6 и др.), пылевидных (Al_2O_3 , AlF_3 , NaF и др.) и смолистых соединений [Янченко и др., 2014; Rodrigues et al., 2018a, b]. При производстве одной тонны алюминия в атмосферу попадает от 7 до 40 кг соединений фтора [Танделов, 2012], которые, обладая высокой токсичностью для фотосинтезирующих организмов, тем не менее поглощаются ими более эффективно по сравнению с другими загрязняющими веществами из-за высокой реакционной способности фтора [Смит, 1988]. Но растения при этом, по-видимому, обладают действенными механизмами детоксикации поступающего в клетки фтора, так как, имея видимые признаки патологических нарушений ассимиляционных органов в виде хлорозных и некротических пятен, длительное время не прекращают своей жизнедеятельности. Однако тонкие механизмы детоксикации соединений фтора растительными клетками до конца не изучены [Yadu et al., 2016]. Данные вопросы остаются до сих пор открытыми, а исследования разных аспектов влияния фтористых соединений на растительные ткани достаточно актуальными.

В связи с этим целью данной работы является анализ морфологических параметров и биохимических реакций ассимиляционных органов тополя бальзамического в ответ на воздействие выбросов фтористых соединений при производстве алюминия.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объектом исследования служили ассимиляционные органы (листья) тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.). Усредненные пробы листьев (30–35 проб с территории города) отбирали в период 2014–2017 гг. в не-

скольких городах Западной Сибири, в агломерациях которых расположены заводы по производству алюминия: в Красноярске (КраАЗ), Братске (БрАЗ), Саяногорске (САЗ), Шелехов (ИркАЗ) и Новокузнецке (НкАЗ). Отбор проб в крупных городах и городах-миллионниках осуществляли по площадной сети 2×2 км, в малых и средних городах – 1×1 км, со сгущением сети до $0,5 \times 0,5$ км вокруг крупных предприятий (рис. 1). Листья отбирали в конце августа – начале сентября согласно методическим рекомендациям [Зырин, Малахов, 1981; Алексеенко, 2000], для дальнейших анализов биомассу сушили при комнатной температуре без предварительного промывания.

Поверхность листовых пластин анализировали электронно-микроскопическим методом (SEM, Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром (EDS) Bruker XFlash@5010) в МИНОЦ “Урановая геология им. Л. П. Рихванова” (отделение геологии, Томский политехнический университет). Для этого из листовой пластинки скальпелем вырезали небольшой фрагмент, закрепляли его с помощью двустороннего углеродного скотча на предметном столике, обдували сжатым воздухом. Анализ проводили в режиме низкого вакуума с давлением от 50 до 100 Па при ускоряющем напряжении 20,0 кВ. Исследование образца осуществляли с применением детектора обратнорассеянных электронов (BSE), так как этот режим дает информа-

цию о фазовом составе частиц на поверхности по контрасту. Картировали участки, вызывающие особый интерес по распределению элементов.

Минеральный состав золы листьев определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ (аналитик к. г.-м. н. Б. Р. Соктоев). Фракции порошкообразных образцов размером <10 мкм сканировали в диапазоне от 10 до $100^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ$ при времени счета 1,5 с/шаг, щель расходимости (DS) составляла 1,0 мм. Нижний предел обнаружения содержания минералов – 1 мас. %. Количественный минералогический анализ полученных данных выполнен с помощью коммерческой программы EVA и TOPAS.

Валовое содержание фтора в листовой биомассе определяли ионоселективным методом [Конарбаева, 2008] в Институте почвоведения СО РАН (Новосибирск).

Содержание кальция в золе и биомассе листьев тополя определяли методами ИНАА по аттестованной методике (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ) в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (ТПУ) и атомно-абсорбционным методом в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН в лаборатории элементного и химического анализа.



Рис. 1. Примеры схем отбора проб: Шелехов (а) и Новокузнецк (б)

Для подтверждения реакций образования фитогенных минералов (флюорита, гипса и кальцита) проведен расчет термодинамических параметров (ΔH_f^0 , кДж/моль; ΔS_f^0 , Дж/(моль·К); ΔG_f^0 , Дж/(моль·К)) при естественной температуре ($T = 298,15$ К (25°C)), где справочные значения взяты из литературных данных [Robie et al., 1978; Robie, Hemingway, 1995].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Электронно-микроскопическое исследование листовых пластинок, отобранных в зонах влияния выбросов алюминиевых заводов, выявило наличие на их поверхности пылевидного минерального слоя, состав частиц которого представлен широким спектром химических элементов. Размеры минеральных частиц варьируют от нескольких десятков микрон до меньше микрона. В табл. 1 приведен элементный состав частиц, обнаруженных SEM-EDS-методом в результате исследований минерального слоя на поверхности листьев тополей, произрастающих в зонах влияния алюминиевых производств в изученных городах.

Матрица (растительная ткань) исследуемых образцов, отобранных с тополей, произрастающих как в зоне влияния техногенных выбросов, так и в селитебной зоне, представлена преимущественно O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca. Эти же элементы зафиксированы в составе минеральных частиц, обнаруженных на поверхности техногенных проб. Углерод в большой степени входит в состав органического материала и частично присутствует в атмосфере камеры при изучении образцов в низком вакууме, поэтому в расчетах не учитывался и указан как элемент деконволюции. Помимо матричных элементов в составе минеральных частиц выявлен широкий спектр тяжелых металлов, отражающих, в том числе, и специфику производств в местах произрастания тест-объекта. Чаще всего обнаруженные частицы обогащены F, Na, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Ni, Cu. Такие элементы, как Ti, Cr, Mn, Zn, Ni, Cu, присутствуют либо в виде примеси в составе разноразмерных Fe-Al микросферул, либо в виде собственных минеральных фаз.

Из перечисленных элементов в составе частиц фтор обнаруживался в значительном количестве. Например, в зоне влияния БрАЗа

большую часть листа покрывал слой, состоящий преимущественно из алюминия и фтора в количестве до 42 мас. % (рис. 2). Для образцов, расположенных вне зоны влияния завода, наличие фтористого слоя не обнаружено. Валовое содержание фтора в образцах варьировало в зависимости от удаленности от источника выброса. В листьях тополей, произрастающих в двухкилометровой зоне от НкАЗа (рис. 3), концентрации фтора достигали 153–598 мг/кг с максимальным содержанием до 1001 мг/кг, тогда как в пробах селитебной зоны (на удалении 10 км от завода) в образцах этот элемент обнаружен в незначительных количествах (7–21 мг/кг), характерных для физиологических потребностей растений [Алексеев, 2001]. Минимальные содержания Ca в золе и биомассе листьев тополя зафиксированы в зоне влияния алюминиевого завода (рис. 4).

Наличие на поверхности и в устьицах листьев тополя минеральных фаз, содержащих фтор, является, на наш взгляд, результатом воздействия компонентов выбросов с алюминиевых заводов. Обнаруженные на поверхности проб твердые частицы, содержащие Ca-F, Al-F и Na-Al-F минеральные фазы, и в устьицах – новообразованные минеральные фазы, состоящие из кальция и фтора (по составу близкие к флюориту) и сульфата кальция (по составу близкие к гипсу), отражают специфику технологии получения алюминия с применением самообжигающихся анодов Содерберга. Такие частицы и новообразованные минеральные фазы обнаружены в пробах, отобранных в зоне влияния КрАЗ (рис. 5, № 1–4), БрАЗ (рис. 5, № 5–8), ИркАЗ (рис. 5, № 9–12) и НкАЗ (рис. 5, № 13–16). Образование минеральных фаз в устьицах или их замещение являются свидетельством влияния газообразных выбросов фтора и серы с алюминиевых заводов. С удалением от заводов количество устьиц с Ca-F-содержащей минеральной фазой уменьшается. На Саяногорском алюминиевом заводе используют более экологичную технологию получения алюминия – технологию обожженных анодов, что отражается на составе и количестве минеральных фаз, обнаруженных электронно-микроскопическим методом на поверхности листьев тополя. Зафиксировано меньшее количество и разнообразие минеральных фаз, отражающих

Частота встречаемости химических элементов в минеральных частицах на поверхности листа

Элемент	Красноярск	Братск	Саяногорск	Шелехов	Новокузнецк
O	M	M	M	M	M
Mg	M	M	M	M	M
Al*	M	M	M	M	M
Si*	M	M	M	M	M
P*	M	M	M	M	M
S*	M	M	M	M	M
Cl*	M	M	M	M	M
K*	M	M	M	M	M
Ca*	M	M	M	M	M
F	S	S	S	S	S
Na	++	++	+	++	+
Ti	++	++	+	++	++
Cr	+	+	++	++	+
Mn	++	++	++	++	++
Fe	++	++	++	++	++
Co	–	–	+	–	–
Ni	+	+	+	+	++
Cu	+	X	+	+	+
Zn	+	X	–	–	++
As	–	–	+	–	X
Y	–	X	X	–	–
Zr	+	+	+	+	+
Sn	–	–	–	X	X
Sb	–	–	–	X	X
Ba	++	+	+	++	++
La	+	X	+	+	X
Ce	+	X	+	+	X
Nd	+	X	+	+	X
Pr	+	X	+	+	X
Sm	+	X	+	+	X
Eu	–	–	X	–	–
Dy	–	–	X	–	–
Yb	–	–	X	–	–
Th	–	X	X	X	–
W	X	–	–	X	X
Pb	S	–	X	+	–

П р и м е ч а н и е. М – элементы, входящие в состав поверхности листа (матричные); * – элементы, находящиеся не только в матрице листа, но и образующие свои минеральные фазы; S – специфичные элементы, отражающие геохимические особенности исследуемой территории; X – элементы, встречающиеся в частицах (<5) в единичном случае на территории одного города; ++ – часто встречающиеся элементы, обнаруженные в большинстве частиц (>10) на территории одного города; + – элементы, редко встречающиеся в частицах (<10) на территории одного города; – – элемент не зафиксирован (по условной принятой нами классификации).

специфичность технологии алюминиевого производства – в основном это Ca-F-содержащие частицы (рис. 5, № 17) и в единичном случае – Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту (рис. 5, № 18). На территории всех заводов максимальный размер фторсодержащих частиц составил 30 мкм, минимальный – до 2 мкм; новообразованные минеральные фазы соответствовали размерам устьиц – около 20 мкм.

Газообразные соединения фтора могут переноситься на значительные расстояния от источника выбросов, и в зависимости от направления и силы преобладающих ветров высокие концентрации фтора могут обнаруживаться в почве, вегетативных органах растений на расстоянии 20–30 км [Runova et al., 2012]. По данным [Янченко и др., 2008], в радиусе 15 км от алюминиевых заводов осаждается не более 15 % общего количества фтора,

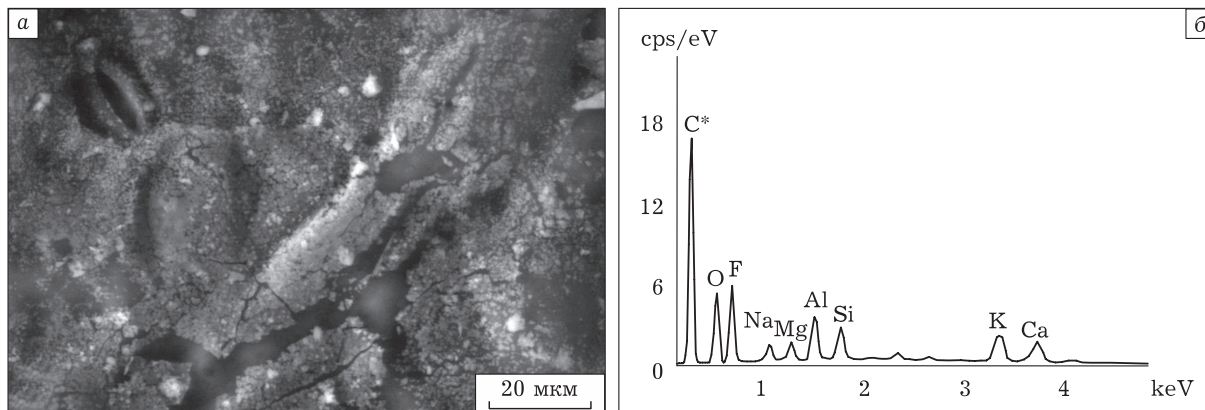


Рис. 2. Поверхность листа (в зоне влияния БрАЗ) в отраженных электронах (BSE): а – общий вид фрагмента листа в режиме BSE; б – EDS-спектр участка слоя

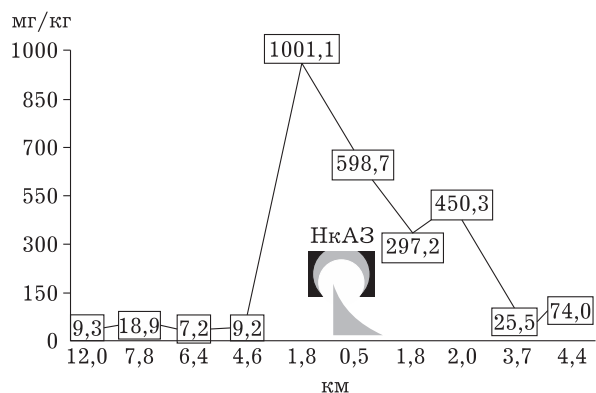


Рис. 3. Содержание фтора в листьях тополя в районе Новокузнецкого алюминиевого завода

а мелкодисперсные и газообразные соединения могут переноситься на более далекие расстояния – до 50 км. Нами были зафиксированы фторсодержащие минеральные частицы размером 4–10 мкм на поверхности листьев тополя, произрастающих на расстоянии 8–10 км от алюминиевых заводов. А наибольшее содержание фтора и количество F-содержащих частиц на листовых пластинках были отмечены в 2-километровой зоне от источников фтористых выбросов, что согласуется с многочисленными литературными данными [Павлов, 2005; Franzaring et al., 2007; Янченко и др., 2008; Козлова и др., 2011].

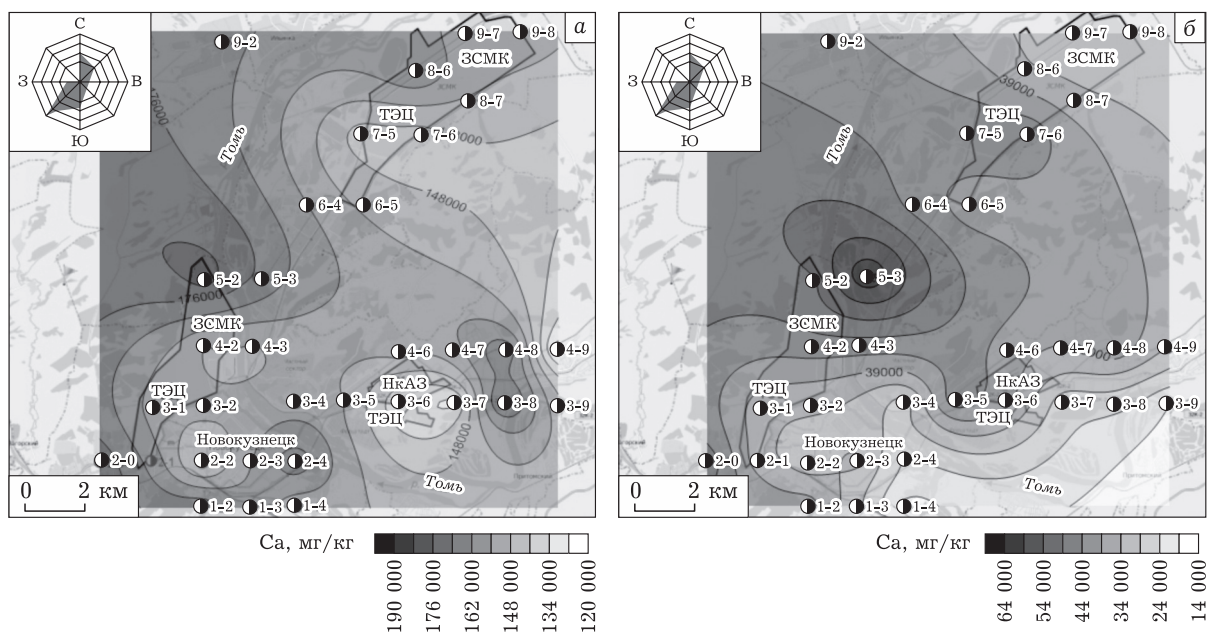


Рис. 4. Содержание кальция в районе Новокузнецкого алюминиевого завода (а – зола, б – биомасса)

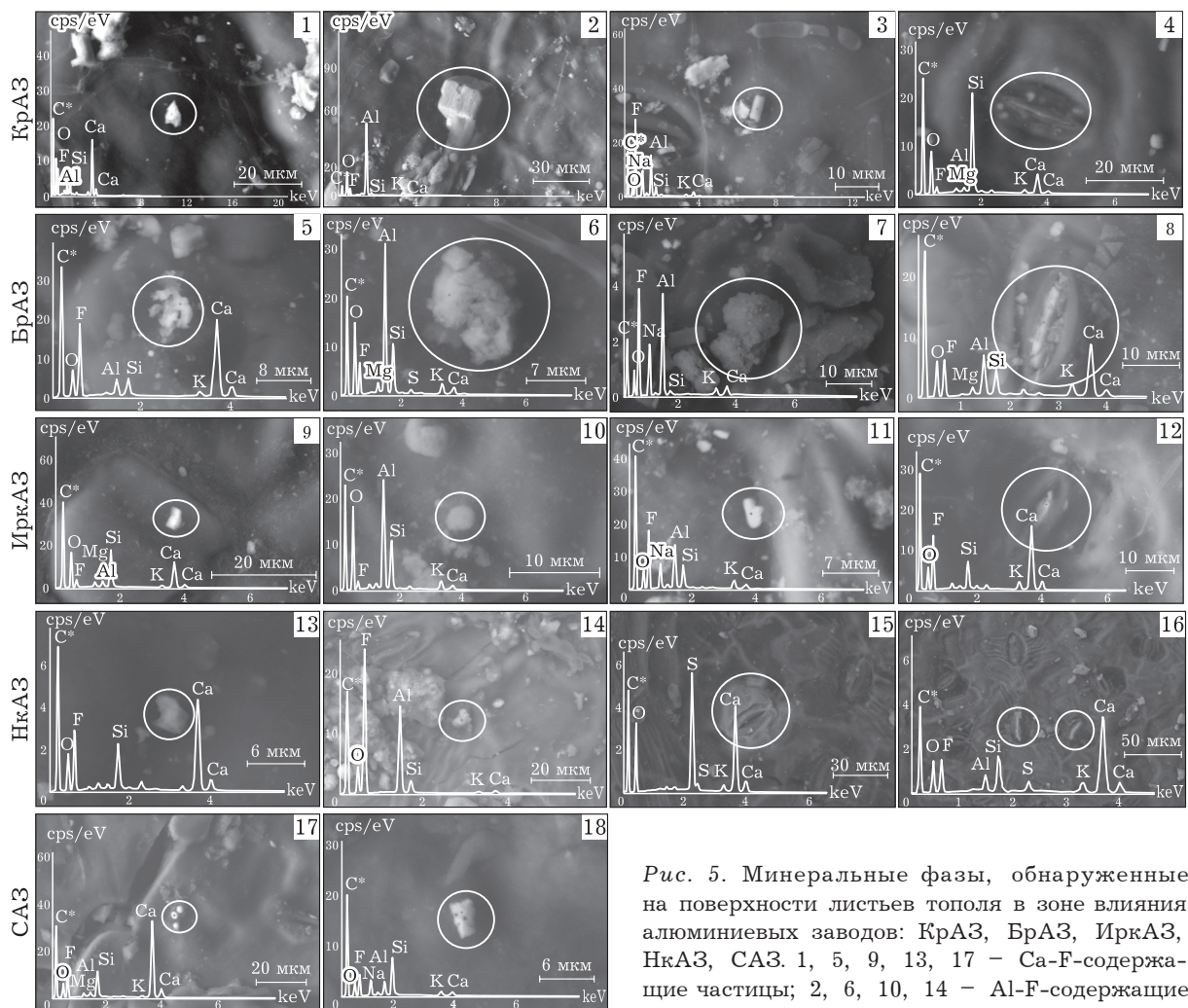


Рис. 5. Минеральные фазы, обнаруженные на поверхности листьев тополя в зоне влияния алюминиевых заводов: КрАЗ, БрАЗ, ИркАЗ, НкАЗ, САЗ. 1, 5, 9, 13, 17 – Ca-F-содержащие частицы; 2, 6, 10, 14 – Al-F-содержащие частицы; 3, 7, 11, 18 – Na-Al-F-содержащие

минеральные фазы, по составу близкие к криолиту; 4, 8, 12, 16 – новообразованная Ca-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к флюориту; 15 – устье, замещенное сернистым ангидридом

Кроме того, практически для всех листовых пластин с тополей, растущих вблизи алюминиевых заводов (в 2-километровой зоне), характерно наличие патологий в эпидерме в виде хлоротических (рис. 6, а) или некротических (рис. 6, б) точечных пятен диаметром 1–2 мм, обнаруживаемых невооруженным глазом. При помощи электронно-микроскопических исследований в центре этих пятен выявлены инвазивные микроотверстия диаметром ~60 мкм (рис. 6, в).

В проводящих тканях листа тополя обнаружено большое количество монокристаллов ромбоэдрической формы с размером граней 12 мкм (рис. 7), по форме и составу характерных для карбоната кальция (кальцита). Рентгеноструктурный анализ золы листьев тополя, подверженных влиянию выбросов алюми-

вых заводов, подтвердил наличие в составе растительных тканей значительных количеств (до 56,2 %) минералов кальцита (CaCO_3), 19,0 % – арканита (K_2SO_4), 12,1 % – сульфатов калия и кальция ($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$), 10,6 % – ангидрита (CaSO_4) и 2,0 % – неизвестной фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Фтор может осаждаться на поверхность растений в виде пылевых твердых частиц или проникать через устья внутрь растительной клетки в газообразной форме [Rodrigues et al., 2017]. При этом концентрирование соединений фтора в древесных растениях под влиянием газообразного фторида водорода происходит в несколько раз быстрее, чем под действием

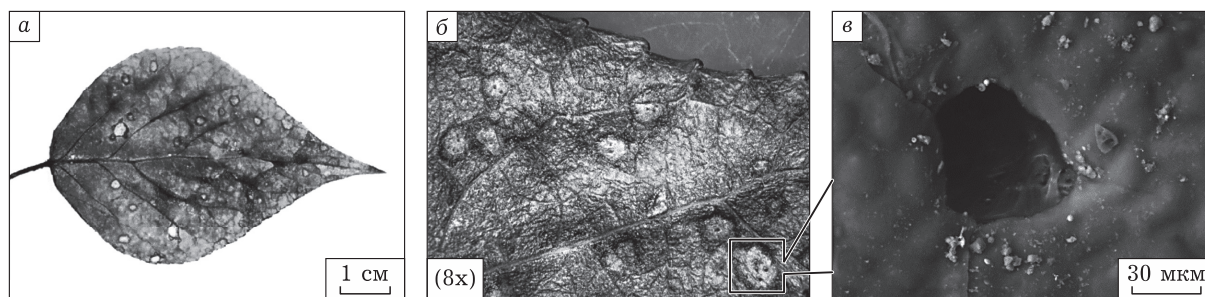


Рис. 6. Хлороз (а) и некроз (б) на листьях тополя как реакция на химическое воздействие в зоне влияния НкАЗа; изображение некротического пятна под SEM (в)

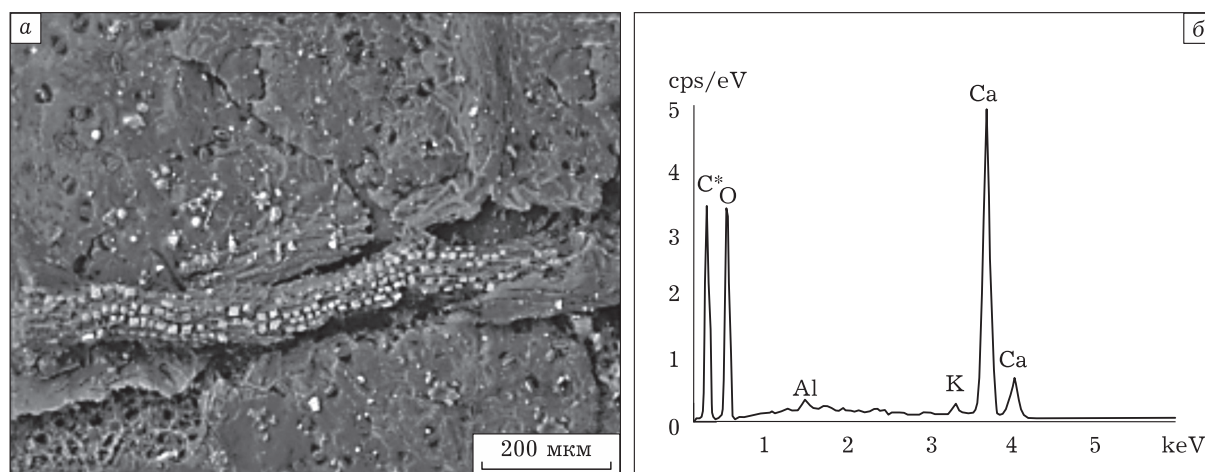


Рис. 7. Результаты SEM-EDS-анализа: кристаллы кальцита в проводящей системе листа: а – общий вид; б – EDS-спектр

микрочастиц твердых фторидов [Панарин и др.]. В результате SEM-EDS-исследований поверхности листьев тополя установлены минеральные фторсодержащие фазы, характерные для применяемых технологий получения алюминия и используемого для его производства сырья. Главным компонентом (83–85,6 %) электролизного расплава, необходимого для получения первичного алюминия, является криолит (Na_3AlF_6). Это нестабильное в твердом состоянии вещество, которое при разложении приводит к образованию мелкодисперсного материала, являющегося основным источником появления Na-Al-F и Al-F минеральных фаз в выбросах производства [Янченко, 2012]. Фторид кальция является главной добавкой для криолитно-глиноземного расплава, используемого для снижения температуры плавления и потерь алюминия. К другим источникам твердых фторидов можно отнести и отработанную футеровку, потери в процессах подачи глинозема в электролизёр и об-

работки электролизеров, открытый электролит и т. д. Твердые фториды в виде аэрозолей выделяются с отходящими анодными газами из электролизной ванны. В целом, образование и выброс соединений фтора из электролизеров происходят непрерывно и обусловлены процессами испарения и разложения расплава электролита и загружаемых фтористых солей. Часть фторидов, которые выделяются из электролизеров, приходится на газообразный фторид водорода. Он образуется в результате взаимодействия криолита и водорода, содержащегося в аноде, а также в результате высокотемпературного взаимодействия криолита с парами воды [Куликов, Сторожев, 2012].

Присутствие железосодержащих частиц (см. табл. 1) в большом количестве обусловлено коррозией элементов газоочистного оборудования алюминиевых заводов, которые изготовлены из чугуна и стали и при взаимодействии с серой, выделяющейся при коксо-

вании анодной массы, разрушаются и поступают в окружающую среду [Баранов и др., 2015]; содержание никеля может обуславливаться его поступлением в электролит с корректирующими добавками [Филимонова, 2017]. Такие элементы, как Zn, Pb, Cr, Mn, Co, Cu, могут поступать в атмосферу в результате воздействия других техногенных выбросов (автотранспорта, дорожного и жилищного строительства). На территории г. Шелехов наличие большого количества металлсодержащих частиц объясняется расположенным вблизи заводом ферросплавов. На территории г. Красноярск за счет влияния Красноярского металлургического завода специфическим элементом в составе частиц является Pb (см. табл. 1). В производственный процесс этого предприятия внедрена технология диспергирования Pb при выплавке автоматных алюминиевых сплавов определенных марок с целью улучшения их физико-технических качеств [Чеглаков, 2019].

Негативное влияние газообразных соединений фтора на растениях сказывается уже при 0,001 ppm [Янченко и др., 2008; Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017; Anjos et al., 2018]. Аэротехногенные выбросы фтора при производстве алюминия при взаимодействии с атмосферной и/или транспирационной влагой образуют водный раствор фтористо-водородной кислоты, которая, попадая на поверхность ассимиляционных органов растений, вызывает химические ожоги паренхимы [Fornasiero, 2001]. Один из первых “симптомов” воздействия фтора – изменение окраски молодого края листа: поврежденные части становятся коричневыми и зачастую отделяются от зеленой части листовой пластинки темно-коричневой, красно-коричневой или пурпурной полосой [Fornasiero, 2001]. Видимые признаки хлороза и некроза на листьях деревьев – первые, наиболее важные и наиболее частые симптомы воздействия высоких доз фторидов ($>0,01 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$). Низкие концентрации фтора ($0,0001\text{--}0,0002 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$) вызывают метаболические изменения в клетках растений, характерные для стареющих растений. Под действием фтора изменяется проницаемость мембран растительных клеток [Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017, 2018 a, b], нарушаются метаболические процессы, связанные с фотосинтезом [Baunthiyal, Ranghar, 2014;

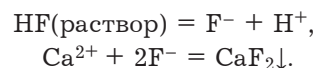
Baunthiyal, Sharma, 2014], дыханием [Kumar et al., 2017], углеводным обменом [Divan Junior et al., 2007], синтезом белков [Gupta et al., 2009], некоторыми ферментами [Ram et al., 2014], что неминуемо приводит к анатомическим и ультраструктурным изменениям клеток [Fornasiero, 2001].

Тополь бальзамический характеризуется не только как вид с высокой газопоглотительной способностью к фтору, но и является одним из наиболее устойчивых видов к его негативному воздействию, в связи с чем рекомендован для культивирования в санитарно-защитных зонах вокруг алюминиевых заводов [Павлов, 1998]. По-видимому, газостойкость тополя связана с его способностью к детоксикации фтора в растительных клетках. Существуют данные о том, что физиологически активный кальций в растениях может инактивировать фторид путем образования с ним нерастворимых соединений [Levy, Strauss, 1973]. В эксперименте с воздействием растворимых солей фтора на таллом водоросли *Chara fragilis* Desvaux. с помощью рентгеновской кристаллографии авторами показано образование кристаллов CaF_2 . Их число росло с увеличением концентрации фтора. Помимо детоксикации фтора, растения способны изолировать и другие токсичные вещества с целью их обезвреживания [Mazen, El-Enany, 2000]. Например, включение тяжелых металлов в кальцийсодержащие кристаллы отмечалось у некоторых растений: кадмия и свинца – в кристаллы у *Eichornia*, стронция – в рафиды у *Lemna minor* и мелкие кристаллы у *Beta vulgaris*, в друзы у *Arthrostem ciliatum* и в примы у *Glycine canescens* [Franceschi, Schueren, 1986], кадмия – в кристаллы томатов [van Balen et al., 1980].

В окрестностях алюминиевого завода в листьях тополя бальзамического, вяза приземистого, березы повислой обнаружено заметное увеличение содержания кальция (121–186 % от контрольных значений) при сопряженном накоплении фтора [Павлов, 2014]. Избыточное количество кальция, по мнению автора, обусловлено воздействием фтора и поступает в листья тополя в результате корневого питания из почвы. В другом исследовании [Garrec, Chopin, 1982] сделан вывод об увеличении содержания кальция в местах образования некрозов за счет миграции его из других

частей растения. Напротив, в ряде других исследований показано, что содержание кальция уменьшается в условиях сильного атмосферного загрязнения из-за его интенсивного выноса из тканей древесных растений и корнеобитаемого слоя почв [Сухарева, 2012]; также уменьшают поступление кальция повышенные концентрации фтора в растениях [Семендяева, Жеронкина, 1988], а низкое содержание кальция обуславливает более значительное повреждение растений [Гудериан, 1979; Приседский, 1983]. В обзоре [Павлов, 2014] приведены результаты работы, выполненной на чувствительном сорте гладиолуса, показывающие, что недостаток кальция приводит к уменьшению “ожога” листьев. Противоречивые результаты о динамике кальция в растительных тканях при воздействии поллютантов, по всей видимости, обусловлены разной степенью антропогенного воздействия, различающимися видами исследованных растений и условиями их произрастания, методами определения форм нахождения кальция, но тем не менее не умаляют роли кальция в детоксикации химических элементов, вызывающих повреждения растений.

Нами обоснован предполагаемый механизм детоксикации фтора и серы, поступающих на поверхность ассимиляционных органов древесных растений. Газообразный фторид водорода из атмосферы в виде аэрозоля осаждается и накапливается на поверхности листа; при его контакте с атмосферными осадками, туманом или росой образуется фтороводородная кислота. Поскольку устьица листовой пластинки участвуют в газообмене между внешней и внутренней средами, в них фтороводородная кислота взаимодействует с катионами кальция, в избытке содержащимися в транспирационной влаге листа [Глазовская, 1988], по следующим реакциям:



В результате образуется слаборастворимый вторичный минерал – фторид кальция. Для подтверждения возможности образования флюорита был проведен расчет термодинамических параметров (ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0) при температуре $T = 298,15$ К по следующим формулам:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

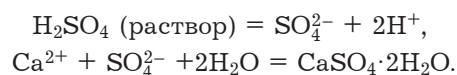
$$\Delta H_{298,15}^0 = \Delta H_{f,298,15}^0[\text{CaF}_2] - \\ - (2\cdot\Delta H_{f,298,15}^0[\text{F}^-] + \Delta H_{f,298,15}^0[\text{Ca}^{2+}]),$$

$$\Delta S_{298,15}^0 = S_{298,15}^0[\text{CaF}_2] - (2\cdot S_{298,15}^0[\text{F}^-] + \\ + S_{298,15}^0[\text{Ca}^{2+}]).$$

Для расчета использовали справочные значения $S_{298,15}^0$, $\Delta H_{f,298,15}^0$ продуктов и исходных веществ реакций, представленные в табл. 2

Согласно результатам термодинамического расчета (табл. 3) $\Delta G_T^0 < 0$, что подтверждает возможность самопроизвольного протекания реакции образования флюорита при температуре 298,15 К.

Диоксид серы, который поступает в атмосферу с отходящими газами электролизного производства в результате неполной сероочистки и взаимодействует с осадками, туманом или росой, на поверхность листовой пластинки попадает в виде серной кислоты. В результате взаимодействия серной кислоты с катионами кальция, содержащимися в транспирационной влаге на листовой пластинке или в устьицах, также может образовываться сульфат кальция (гипс):



Расчет термодинамических параметров ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 , проведенный по формулам

Т а б л и ц а 2

Термодинамические величины для соединений и ионов Ca^{2+} , F^- в водных растворах
(по: [Robie, Hemingway, 1995])

Вещество	$\Delta H_{298,15}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)	T, К
Ca^{2+} (водн)	$-543,0 \pm 1,0$	$-56,2 \pm 1$	298,15
F^- (водн)	$-335,4 \pm 0,7$	$-13,8 \pm 0,8$	
CaF_2	$-1228,0 \pm 2,0$	$68,9 \pm 0,3$	

$$\Delta G_{298,15}^0 = \Delta H_{298,15}^0 - T\Delta S_{298,15}^0,$$

$$\Delta H_{298,15}^0 = \Delta H_{f,298,15}^0[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] -$$

$$- (\Delta H_{f,298,15}^0[\text{SO}_4^{2-}] + \Delta H_{f,298,15}^0[\text{Ca}^{2+}] +$$

$$+ 2\Delta H_{f,298,15}^0[\text{H}_2\text{O}]),$$

$$\Delta S_{298,15}^0 = S_{298,15}^0[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] -$$

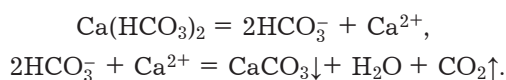
$$- (S_{298,15}^0[\text{SO}_4^{2-}] + S_{298,15}^0[\text{Ca}^{2+}] +$$

$$+ 2S_{298,15}^0[\text{H}_2\text{O}]),$$

где справочные значения $S_{298,15}^0$, $\Delta H_{f,298,15}^0$ продуктов и исходных веществ реакций представлены в табл. 4, подтверждает возможность протекания самопроизвольной реакции образования гипса ($\Delta G_T^0 < 0$) при температуре 298,15 К (табл. 5).

Полученные нами данные не противоречат литературным об образовании именно этой минеральной фазы (гипс) в водном растворе при $T < 48,3$ °С [Бахтин и др., 2012].

Кальций поступает в клетки растений из почвы через корневые волокна в виде ионов – Ca^{2+} и транспортируется с помощью проводящей системы в надземные части растений. В клеточном соке растений Са находится в виде гидрокарбоната кальция, который при нарушении водного и температурного баланса клеток может кристаллизоваться в кальцит по следующим реакциям:



Расчет термодинамических параметров (ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0) (справочные значения $S_{298,15}^0$, $\Delta H_{f,298,15}^0$ продуктов и исходных веществ реакций) представлены в табл. 6) показал возможность самопроизвольного протекания реакции образования кальцита ($\Delta G_T^0 < 0$) при температуре 298,15 К (табл. 7).

В растениях обнаруживаются две основные формы карбоната кальция – это ромбоэдрический кальцит и ромбический арагонит. Причины преобладания той или иной формы у растений (смеси редки) не ясны, но наиболее вероятно, что основным фактором является температура [Lowenstam, 1954], так как при нарушении карбонатного равновесия [Глазковская, 1988] в связи с повышением температуры происходит выделение части растворенного CO_2 в атмосферу и осаждение из растворов кальцита, поскольку при повышении температуры уменьшается растворимость CO_2 . На-

Т а б л и ц а 3

Результаты расчета термодинамических параметров образования флюорита

Параметр	Флюорит	T, К
ΔH_T^0 , кДж/моль	-14,20	
ΔS_T^0 , Дж/(моль·К)	152,70	298,15
ΔG_T^0 , кДж/(моль·К)	-59,73	

Т а б л и ц а 4

Термодинамические величины для соединений и ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} в водных растворах (по: [Robie, Hemingway, 1995])

Вещество	$\Delta H_{298,15}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)	T, К
Ca^{2+} (водн)	-543,83 ± 1,2	-53,1 ± 2	
SO_4^{2-} (водн)	-909,27 ± 0,12	20 ± 0,84	298,15
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2022,628 ± 4,644	194,14 ± 1,25	
H_2O	-285,83	69,95	

Т а б л и ц а 5

Результаты расчета термодинамических параметров образования гипса

Параметр	Гипс	T, К
ΔH_T^0 , кДж/моль	1132	
ΔS_T^0 , Дж/(моль·К)	87,34	298,15
ΔG_T^0 , кДж/(моль·К)	-24,91	

Т а б л и ц а 6

Термодинамические величины для соединений и ионов Ca^{2+} , HCO_3^- в водных растворах (по: [Robie, Hemingway, 1995])

Вещество	$\Delta H_{298,15}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)	T, К
Ca^{2+} (водн)	-543,0 ± 1	-56,2 ± 1	
HCO_3^- (водн)	-909,27 ± 0,12	20 ± 0,84	
H_2O (жидк)	-285,83 ± 0,1	70,0 ± 0,1	298,15
CO_2 (ид. газ)	-393,5 ± 0,1	213,8 ± 0	
CaCO_3	-1207,4 ± 1,3	91,7 ± 0,2	

рушение карбонатного равновесия может быть также результатом поглощения из раствора CO_2 фотосинтезирующими организмами. В природных водах содержание растворенного $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ близко к насыщению, и в случае нарушения карбонатного равновесия

Т а б л и ц а 7
Результаты расчета термодинамических параметров
образования кальцита

Параметр	Кальцит	T, К
ΔH_T^0 , кДж/моль	36,10	
ΔS_T^0 , Дж/(моль·К)	234,90	298,15
ΔG_T^0 , кДж/(моль·К)	-33,76	

гидрокарбонат кальция, находящийся в раст-воре, переходит в CaCO_3 , при этом ос-бождающаяся углекислота улетучивается, а кальций выпадает в осадок. Таким обра-зом, кальцит может выпадать из растворов на тер-модинамических и биогеохимических барье-рах. В исследованных нами объектах – ли-стьях тополя бальзамического – обнаружены минералы кальцита, образование которого до-казано и термодинамическими расчетами.

Образование карбоната кальция в прово-дящих пучках листа подтверждает возмож-ность образования флюорита и сульфата кальция на поверхности листовой пластинки или в ее устьицах. Поскольку устьица игра-ют значимую роль в газообмене между внеш-ней и внутренней средами листа, можно гово-рить об образовании в них биогеохимического кальциевого барьера, благодаря которому снижается проникновение токсичных соеди-нений в важные органоиды клеток листа.

Таким образом, совместное находже-ние трех минеральных фаз в листьях тополя (флюорита и гипса – в устьицах, кальцита – в проводящих тканях) неслучайно и взаимо-связанно. Одним из механизмов, обеспечива-ющих устойчивость растений к токсическим веществам, является иммобилизация токси-кантов в труднорастворимые неорганические соединения, не участвующие в физиологи-ческих процессах. Образование кристаллов флюорита и гипса является одним из ме-ханизмов устойчивости *Populus balsamifera* к воздействию газообразных соединений фто-ра и серы.

ВЫВОДЫ

Биогеохимические методы нашли широ-кое применение в геоэкологических иссле-дованиях для оценки техногенной нагрузки на окружающую среду, позволяя выявлять

зоны длительного негативного влияния про-изводств. Проведенный анализ растительной биомассы тополя бальзамического, произрас-тающего в зоне влияния заводов по производ-ству алюминия, позволил установить прио-ритетные элементы-индикаторы (Al, Na, Ca и F) и их минеральные ассоциации как ин-дикаторные компоненты выбросов, отражаю-щие специфику технологий получения алю-миния. На поверхности листьев обнаружены Са-F-, Al-F- и Na-Al-F-содержащие мине-ральные фазы, в устьицах – новообразован-ные (вторичные) минеральные фазы, состоя-щие из кальция и фтора (по составу, близкие к флюориту) и сульфата кальция (по соста-ву, близкие к гипсу).

Образование минеральных фаз в устьицах является свидетельством детоксикации газо-образных выбросов фтора и серы. В процес-се взаимодействия ионов кальция из внутрен-него источника с фтористым водородом или с соединениями серы из внешнего источни-ка в устьичном аппарате листьев возникает фитохимический кальций для нейтрализации токсичных компонентов. Условием, обеспечи-вающим образование барьера в устьице ли-ста, является наличие кальция в транспира-ционной влаге.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев В. А. Экологическая геохимия: учебник. М.: Логос, 2000. 627 с.
- Алексеев В. А. Основные факторы накопления хими-ческих элементов организмами // Сорос. образоват. журн. 2001. Т. 7, № 8. С. 20–24.
- Баранов А. Н., Янченко Н. И., Гусева Е. А. Исследование влияния выбросов алюминиевых заводов Байкаль-ского региона на коррозионную стойкость оборудова-ния и сооружений // Изв. вузов. Цветная металлур-гия. 2015. № 2. С. 69–72.
- Бахтин А. И., Кольчугин А. Н., Ескин А. А. Геохимиче-ские особенности осаждения и устойчивости сульфат-ов кальция в природе // Уч. зап. Казан. ун-та. 2012. Т. 154, кн. 4. С. 1–6.
- Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. шк., 1988. 328 с.
- Гудериан Г. Загрязнение воздушной среды. М.: Мир, 1979. 198 с.
- Зырин Н. Г., Малахов С. Г. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследова-ний почв и растений при контроле загрязнения окру-жающей среды металлами. М.: Моск. отд-ние гидро-метеоиздата, 1981. 110 с.
- Козлова А. А., Лопатовская О. Г., Гранина Н. И., Чипа-нина Е. В., Кучменко Е. В., Бобров А. Н. Фторидное загрязнение серых лесных почв, находящихся в зоне

- влияния Иркутского алюминиевого завода // Изв. Иркут. гос. ун-та. Серия. Биология. Экология. 2011. Т. 4, № 1. С. 87–94.
- Конарбаева Г. А. Галогены в природных объектах юга Западной Сибири: дис. ... д-ра биол. наук. Новосибирск, 2008. 358 с.
- Куликов Б. П., Сторожев Ю. И. Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. М-во образования и науки Российской Федерации, Сибирский федеральный ун-т, Политехнический ин-т, 2012. 268 с.
- Нестерова А. А., Нестеров И. А. Определение листовой площади тополя и ущерба, наносимого городу при обрезке тополей // Изв. Омского гос. ист.-краевед. музея. 2002. № 9. С. 327–329.
- Павлов И. Н. Изучение сорбции фтора в листьях древесных растений // Химия раст. сырья. 1998. № 2. С. 37–43.
- Павлов И. Н. Древесные растения в условиях техногенного загрязнения. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2005. 360 с.
- Павлов И. Н. Формирование техногенных аномалий фтора в наземных экосистемах Сибири: биологическая сорбция, мониторинг, возможности снижения негативного воздействия // Сиб. экол. журн. 2014. Т. 21, № 3. С. 459–469 [Pavlov I. N. Formation of fluorine technogenic anomalies in above-ground ecosystems of Siberia: biological sorption, monitoring, possibility of lowering the negative impact // Contemporary Problems of Ecology. 2014. Vol. 7, N 3. P. 459–469].
- Панарин В. М., Зуйкова А. А., Ивановская Е. Н. Влияние выбросов заводов по производству алюминия на атмосферу. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://eco-oos.ru/biblio/konferencii/sovremennye-problemy-ekologii/28/>
- Приседский Ю. Г. Устойчивость древесных и кустарниковых растений к фтористому водороду в условиях Донбасса // Эколог.-хоз. проблемы Донбасса. 1983. С. 149–153.
- Семендяева Н. В., Жеронкина Л. А. Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса, возделываемого на солонцах // Агрохимия. 1988. № 4. С. 57–63.
- Смит У. Х. Поглощение загрязняющих веществ растениями // Загрязнение воздуха и жизнь растений. Л.: Гидрометеиздат, 1988. С. 461–499.
- Сухарева Т. А. Элементный состав листьев древесных растений в условиях техногенного загрязнения // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 369–376.
- Танделов Ю. П. Фтор в системе “почва – растение”. Красноярск: РАСХН, 2012. 146 с.
- Филимонова Л. М. Исследование геоэкологических особенностей снегового покрова в зоне влияния алюминиевого завода с использованием метода физико-химического моделирования: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2017. 134 с.
- Чеглаков В. В. Совершенствование технологии выплавки автоматных алюминиевых сплавов с целью получения литых заготовок с заданными структурой и свойствами: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2019. 123 с.
- Юсупов Д. В., Рихванов Л. П., Судыко А. Ф., Барановская Н. В., Дорохова Л. А. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль // Разведка и охрана недр. 2019. № 2. С. 61–68.
- Янченко Н. И. Управление экологической безопасностью промышленных производств на основе исследования распределения компонентов выбросов в атмосферных выпадениях: дис. ... д-ра техн. наук. Иркутск, 2012. 352 с.
- Янченко Н. И., Баранов А. Н., Яскина О. Л. Распределение компонентов выбросов алюминиевого производства в атмосфере и атмосферных осадках байкальского промышленного региона // Энергосбережение и охрана окружающей среды. Изв. вузов. Цветная металлургия. 2014. № 3. С. 56–60.
- Янченко Н. И., Макухин В. Л., Баранов А. Н. Экспериментальные исследования и численное моделирование процессов распространения фтора в регионе г. Братск // Оптика атмосферы и океана. 2008. № 21. С. 841–843.
- Anjos T. B. O., Louback E., Azevedo A. A., Silva L. C. Campos Sensibility of *Spondias purpurea* L. (Anacardiaceae) exposed to fluoride-simulated fog // Ecol. Indic. 2018. Vol. 90. P. 154–163.
- Bargagli R. Biogeochemistry of terrestrial plants. Moscow: Geos Publ., 2005. 457 p.
- Baunthiyal M., Ranghar S. Physiological and biochemical responses of plants under fluoride stress: an overview // Fluoride. 2014. Vol. 47. P. 287–293.
- Baunthiyal M., Sharma V. Response of three semi-arid plant species to fluoride; consequences of chlorophyll fluorescence // Int. J. Phytorem. 2014. Vol. 16. P. 397–414.
- Divan Junior A. M., Oliva M. A., Martinez C. A., Cambraia J. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum*, cv. Coloniao // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2007. Vol. 67. P. 247–253.
- Fornasiero R. B. Phytotoxic effects of fluorides // Plant Sci. 2001. Vol. 161. P. 979–985.
- Fowler D., Skiba U., Nemitz E., Choubadar F., Branford D., Donovan R., Rowland P. Measuring aerosol and heavy metal deposition on urban woodland and grass using inventories of 210pb and metal concentrations in soil // Water, Air and Soil Pollution: Focus. 2004. Vol. 4, N 2. P. 483–499.
- Franceschi V. R., Schueren A. M. Incorporation of strontium into plant calcium oxalate crystals // Protoplasma. 1986. Vol. 130. P. 199–205.
- Franzaring J., Klumpp A., Fangmeier A. Active biomonitoring of airborne fluoride near an HF producing factory using standardized grass cultures // Atmosph. Environ. 2007. Vol. 41. P. 4828–4840.
- Garrec I. P., Chopin S. Calcium accumulation in relation to fluoride pollution in plants // Fluoride. 1982. Vol. 3. P. 144–149.
- Gupta S., Banerjee S., Mondal S. Phytotoxicity of fluoride in the germination of paddy (*Oryza sativa*) and its effect on the physiology and biochemistry of germinated seedlings // Fluoride. 2009. Vol. 42. P. 142–146.
- Kumar K., Giri A., Vivek P., Kalaiyaran T., Kumar B. Effects of fluoride on respiration and photosynthesis in plants: an overview // Environ. Toxicol. Chem. 2017. Vol. 2, N 1. P. 043–047.
- Levy L., Strauss R. Comptes rendus hebdomadaires des seances de L'Academie des sciences // Serie D. 1973. Vol. 277. P. 181–184.
- Lowenstam H. A. Factors affecting the aragonite-calcite ratios in carbonatesecreting marine organisms // Geol. 1954. Vol. 62. P. 284–322.

- Mazen A. M. A., El-Enany A. Formation of Ca oxalate crystals in leaves and calli of *Hibiscus subdariffa* in relation to Ca availability in growth medium // Bull. Fac. Sci. Assiut. Univ. 2000. Vol. 29. P. 313–323.
- Ram A., Verma P., Gadi B. R. Effect of fluoride and salicylic acid on seedling growth and biochemical parameters of watermelon (*Citrullus lanatus*) // Fluoride. 2014. Vol. 47. P. 49–55.
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U. S. Geol. Surv. Bull. 1995. Vol. 2131. 470 p.
- Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U. S. Geol. Surv. Bull. 1978. Vol. 1452. 464 p.
- Rodrigues A. A., Filho V. S. C., Müller C., Rodrigues D. A., Mendes G. C., Rehn L. S., Costa A. C., Vital R. G., Sales J. F. *Sapindus saponaria* bioindicator potential concerning potassium fluoride exposure by simulated rainfall: anatomical and physiological traits // Ecol. Indic. 2018a. Vol. 89. P. 552–558.
- Rodrigues D. A., Filho S. C. V., Rodrigues A. A., Müller C., Farnese F. S. F., Costa A. C., Teles E. M. G., Rodrigues C. L. *Byrsonima basiloba* as a bioindicator of simulated air pollutants: morphoanatomical and physiological changes in response to potassium fluoride // Ecol. Indic. 2018b. Vol. 89. P. 301–308.
- Rodrigues A. A., Vasconcelos F. S. C., Mendes G. C., Rehn L. S., Rodrigues D. A., Rodrigues C. L., Müller C. Fluoride in simulated rain affects the morphoanatomy and physiology of *Eugenia dysenterica* (Mart.) DC // Ecol. Indic. 2017. Vol. 82. P. 189–195.
- Runova E. M., Anoshkina L. V., Averina G. A. Fluoride compounds effect on the vegetation growing within city limits // Systems. Methods. Technologies. 2012. Vol. 14, N 2. P. 126–129.
- van Balen E., van de Geyn S. C., Desmet G. M. Autoradiographic Evidence for the Incorporation of Cadmium into Calcium Oxalate Crystals // Z. Pflanzenphysiol. 1980. Vol. 97. P. 127–133.
- Yadu B., Chandrakar V., Keshavkant S. Responses of plants to fluoride: an overview of oxidative stress and defense mechanisms // Fluoride. 2016. Vol. 49. P. 293–302.

Peculiarities of the response of the balsamic poplar assimilation apparatus to the aerotechnogenic impact of aluminum production emissions

L. A. DOROKHOVA¹, L. M. PAVLOVA¹, D. V. YUSUPOV², V. I. RADOMSKAYA¹

¹*Institute of Geology & Nature Management FEB RAS
675000, Blagoveshchensk, Relochniy lane, 1
E-mail: liubov.ad@yandex.ru*

²*Amur State University
675027, Blagoveshchensk, Ignatievskoe highway, 21*

The reactions of leaves of balsam poplar (*Populus balsamifera* L.) on the impact of emissions of aluminum smelters were analyzed. The results of comparative analysis of mineral phase distribution on the surface of poplar leaves in the influence zone of Bratsk, Irkutsk, Sayanogorsk, Krasnoyarsk and Novokuznetsk aluminum smelters are presented. Newly formed minerals similar in composition to fluorite and gypsum were found in stomata of poplar leaves. Calcite crystals were found in large quantities in the conductive system of leaves. The formation of a biogeochemical calcium barrier in the stomata of poplar leaves, through which the neutralization of fluorine and sulfur compounds into inert minerals is assumed.

Key words: aerotechnogenic pollution, aluminum production, fluoride, mineral phases, poplar leaves, biogeochemical calcium barrier, stomata, SEM-EDS.