

УДК 504. 054 : 546. 16

Поглощение антропогенного фтора солонцами юга Западной Сибири

Г. А. КОНАРБАЕВА, Ю. В. ЕРМОЛОВ

*Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Советская, 18, Новосибирск 630099 (Россия)**E-mail: soil@issa.nsc.ru*

(Поступила 29.01.2001)

Аннотация

Изучено поглощение антропогенного фтора солонцами юга Западной Сибири. Рассмотрены возможные механизмы сорбции фтора. Установлено, что поглотительная способность почвы зависит от величины рН солонцов и количества сорбирующих компонентов почвы – глинистых частиц, аморфных гидроксидов алюминия и железа (III). Мелиорация фосфогипсом, снижая рН, способствует поглощению фтора.

ВВЕДЕНИЕ

Поступление антропогенного фтора в почву может быть разделено на две составляющие: 1) техногенную (выбросы алюминиевых, цементных, стекольных заводов, ТЭЦ и т.д.); 2) агрогенную (поступление фтора в почву с фосфорными удобрениями, мелиорантами и оросительными водами). Судьба соединений фтора после поступления в почву зависит от химизма этих соединений и от свойств почвы. Важно знать, насколько необратимо поглощают фтор почвы разного генезиса и свойств; по какому механизму и сколько образуется в них труднорастворимых соединений фтора, потерявших миграционную способность; сколько потенциально может поглотить фтора твердая часть почвы, создав таким образом естественный барьер на пути его поступления в грунтовые воды и растения.

Известно, что твердая часть слабокислых и нейтральных почв способна связывать фтор в значительных количествах достаточно прочно [1–3], что же касается способности солонцов, имеющих сильнощелочную реакцию, поглощать фтор, сделать определенные выводы сложно, так как данных в литературе очень мало [4, 5]. Между тем солонцы и со-

лонцеватые почвы занимают значительную площадь на юге Западной Сибири.

Солонцы загрязняются фтором при внесении фосфогипса, что не характерно для других почв. Используемый для химической мелиорации солонцов фосфогипс содержит 0.22–0.3 % валового и 0.04 % водорастворимого фтора. Наиболее часто применяемые дозы мелиоранта составляют 10–20 т/га, в корковых многонатриевых солонцах содового засоления – 45–65 т/га, что означает поступление в почву от 99 до 143 кг/га фтора. Если учесть, что через 10–12 лет требуется повторное гипсование, можно представить масштабы загрязнения солонцов фтором. В связи с этим природа поглощения фтора солонцами и механизм этого процесса, наряду с изучением изменения валового содержания и различных форм элемента, – важные вопросы экологического почвоведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения этих вопросов в трех районах юга Западной Сибири были отобраны почвенные образцы: 1) Омь–Иртышское междуречье – солонец лугово-черноземный кор-

ково-столбчатый тяжелосуглинистый много-натриевый освоенный (полевой опыт в учхозе Омского аграрного университета), 2) центральная часть Барабинской равнины – солонец черноземно-луговой солончаковый тяжелосуглинистый средненатриевый целинный (разрез 55), 3) юго-западная часть Барабинской равнины – солонец черноземно-луговой солончаковый корковый средненатриевый целинный (разрез 109).

Почвенные образцы из солонца в учхозе отобраны через каждые 10 см до глубины 100 см, далее через 20 см до глубины 140 см, в целинных солонцах – по генетическим горизонтам.

Полевой опыт был заложен по схеме: контроль, фосфогипс 25 и 45 т/га. Цель такого опыта – оценить влияние внесенного фосфогипса на поглощение фтора из раствора фтористого натрия.

В лабораторных условиях источником фторид-ионов был раствор NaF с концентрацией 10^{-3} М.

Исследование собранных образцов проводилось по следующей методике: 5 г почвы заливали 25 мл раствора NaF и затем выдерживали каждый образец сутки, двое, трое и т.д. до шести суток. По истечении указанных сроков последовательно в каждом образце центрифугированием отделяли раствор от почвы. Содержание фтора в растворе определяли потенциометрическим методом с использованием фторид-селективного электрода. Количество фтора, связанного почвой, вычисляли по разности между исходной его величиной и найденной в фильтрате. Повторность опытов – четырехкратная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют (табл. 1 и 2), что поглощение фтора во всех образцах стабилизируется на 5-е сутки, наибольшая активность процесса отмечена в 1-е сутки. Наблюдающиеся незначительные колебания на 6-е сутки, очевидно, связаны со сложностью химического состава исследуемого объекта. Наибольшее поглощение характерно для верхних горизонтов, включая и мелиорированные варианты полевого опыта, вниз

по профилю оно заметно снижается. Кроме того, из результатов опыта видно, что поглощение фторид-ионов из раствора NaF твердой частью почвы происходит достаточно медленно.

Мелиорированные почвы поглощают фтора существенно больше, так как фосфогипс улучшает водно-физические, физико-химические свойства солонцов, обеспечивает формирование водопрочных насыщенных кальцием структурных агрегатов, способных поглощать фтор, и, благодаря кислой реакции, снижает pH почвы (рис. 1). Наши данные согласуются с мнением авторов [1, 3], считающих, что для щелочных почв характерна низкая способность фиксировать фтор и что количество фтора, связываемого почвой, растет с понижением pH.

Необходимо отметить, что в верхнем слое контрольных образцов и целинных солонцов насыщение фтором наступает несколько быстрее, что, по-видимому, связано со свойствами солонцов. В верхнем, надсолонцовом, горизонте способность компонентов почвы связывать фтор выше, прежде всего из-за более низкой величины pH. Поглощение происходит в основном за счет обмена гидроксид-иона глинистых минералов на фторид, а с увеличением времени взаимодействия почва – раствор, очевидно, набухающие глинистые частицы дополнительно сорбируют фтор и поглощение продолжается. Нижележащие горизонты сорбируют фтор в основном за счет ила, содержание которого возрастает до 40–50%. Быстрое насыщение и небольшое количество поглощенного фтора, несмотря на высокое содержание ила, можно объяснить конкуренцией между способностью ила поглощать фтор и щелочной реакцией почвы. Исследования [6] показали, что скорость обмена OH^- на F^- зависит даже от незначительных колебаний pH и уменьшается с его повышением.

Далее, сравнивая сорбцию фтора верхними горизонтами мелиорированных вариантов, мы обратили внимание на еще одно обстоятельство, а именно: слой 0–10 см в варианте 25 т/га поглощает фтора 3.9 мг/100 г почвы при pH 7.28, а в варианте 45 т/га – 6.45 мг/100 г почвы при pH 7.66. Это обусловлено тем, что одного снижения pH не-

ТАБЛИЦА 1

Содержание поглощенного фтора в солонцах Омь-Иртышского междуречья, мелиорированных из раствора 10^{-3} M NaF в течение 6 сут, мг/100 г почвы

Вариант	Глубина, см												
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-120	120-140	
Контроль	1	1.95	2.29	-	0.84	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	1.81	2.62	-	1.23	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	1.81	2.77	-	1.23	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	1.95	2.29	-	1.55	0.84	-	-	-	-	-	-	-
	5	2.62	2.62	-	1.41	0.84	0.41	0.41	0.38	0.38	0.29	0.38	-
	6	2.62	2.62	-	1.41	0.84	0.41	0.38	0.41	0.41	0.29	0.38	-
Фторогипс, 25 т/га	1	1.41	3.08	1.41	0.84	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	3.78	4.26	1.41	0.84	-	-	-	-	-	-	-	-
	3		4.40	1.55	1.95	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	3.80	5.45	3.08	2.62	1.23	0.43	-	-	-	-	-	-
	5	3.90	5.42	5.24	3.91	1.41	1.23	1.79	0.84	1.76	1.85	0.43	0.43
	6	3.97	5.41	5.31	3.90	1.41	1.23	1.71	0.76	1.71	1.71	0.38	0.38
То же, 45 т/га	1	4.40	3.78	3.08	2.62	1.95	1.41	1.23	-	-	-	-	-
	2	5.63	4.16	3.91	3.51	3.08	2.29	1.60	0.43	-	-	-	-
	3	5.71	5.63	4.51	3.51	3.22	1.41	1.23	0.84	-	-	-	-
	4	5.91	5.72	5.16	4.51	4.51	3.91	2.62	0.84	0.43	0.43	0.84	-
	5	6.45	5.99	5.72	4.63	4.63	3.78	2.84	1.23	1.23	1.80	1.05	0.76
	6	6.48	6.05	5.68	4.68	4.68	3.65	2.77	1.24	1.14	1.76	1.14	0.76

Примечание. Здесь и в табл. 2 прочерк означает, что поглощение фтора отсутствует.

ТАБЛИЦА 2

Содержание поглощенного фтора в целинных солонцах Барабы, мелиорированных из раствора 10^{-3} М NaF в течение 6 сут, мг/100 г почвы

Время, сут	Глубина, см				
	0-5	10-20	30-40	50-60	130-140
<i>Центральная часть (разрез 55)</i>					
1	5.55	0.57	-	1.19	0.10
2	5.99	0.67	-	-	-
3	6.18	0.48	-	-	-
4	6.65	1.52	-	1.33	-
5	6.84	2.59	1.52	2.33	1.43
6	6.84	2.59	1.52	2.33	1.43
<i>Юго-западная часть (разрез 109)</i>					
1	6.75*	6.13**	2.95	-	-
2	7.03*	6.37**	4.11	-	-
3	7.32*	7.22**	4.61	0.24	0.48
4	7.32*	6.96**	4.61	0.48	0.95
5	7.24*	6.96**	4.51	0.43	1.14
6	7.31*	7.00**	4.51	0.48	1.14

* Глубина отбора 0-4 см.

** Глубина отбора 4-20 см.

достаточно, имеет значение и доза мелиоранта. Дозы 25 т/га недостаточно для улучшения оструктуренности солонцов, образования ценных водопрочных агрегатов, а значит, и общей сорбирующей поверхности почвы.

Графики зависимости количества поглощенного фтора от величины pH во всех исследованных образцах (см. рис. 1) свидетельствуют о наличии между этими параметрами экспоненциальной зависимости. Корреляционное отношение h в вариантах контроль, фосфогипс 25 и 45 т/га равно 0.72, 0.64 и 0.91 соответственно, в целинных солонцах - 0.62 (разрез 55) и 0.93 (разрез 109).

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что солонцы, как сильнощелочные почвы, поглощают незначительное количество фтора. При мелиорации же их фосфогипсом, имеющим кислую реакцию и снижающим pH солонцов, поглощение фтора возрастает. Кроме величины pH и дозы мелиоранта существенную роль в поглощении фтора играют и такие компоненты почвы, как оксиды и гидроксиды алюминия и железа (III), а также соединения кремния и бора, что мы обсудим ниже.

Достаточно обоснованные теории, объясняющие природу и механизмы поглощения фтора солонцами и сложность этих процессов, базируются на нескольких гипотезах.

Наиболее вероятный механизм поглощения фтора - это обмен F^- на OH^- (ввиду сходства их ионных радиусов [7], которые равны 0.133 нм). По нашему мнению, в исследуемых солонцах такой механизм взаимодействия - обмен фторид-ионов на легкодоступные гидроксильные ионы внешних слоев глинистых минералов - является приоритетным. Содержание физической глины в исследуемых солонцах весьма существенно и варьирует от 43 до 65 %. Кроме обменных реакций на поверхности тонкодисперсных минеральных частиц возможно поступление фторид-ионов в межплоскостное пространство глинистых минералов, способных к набуханию. При этом фторид-ионы ими сорбируются или обмениваются на гидроксид-ионы. Согласно [8], межпакетное расстояние в монтмориллоните в воздушно-сухом состоянии, когда в его составе есть вода, составляет от 12.4 до 14 Å, поэтому сорбция фторид-иона с ионным радиусом 1.33 Å возможна.

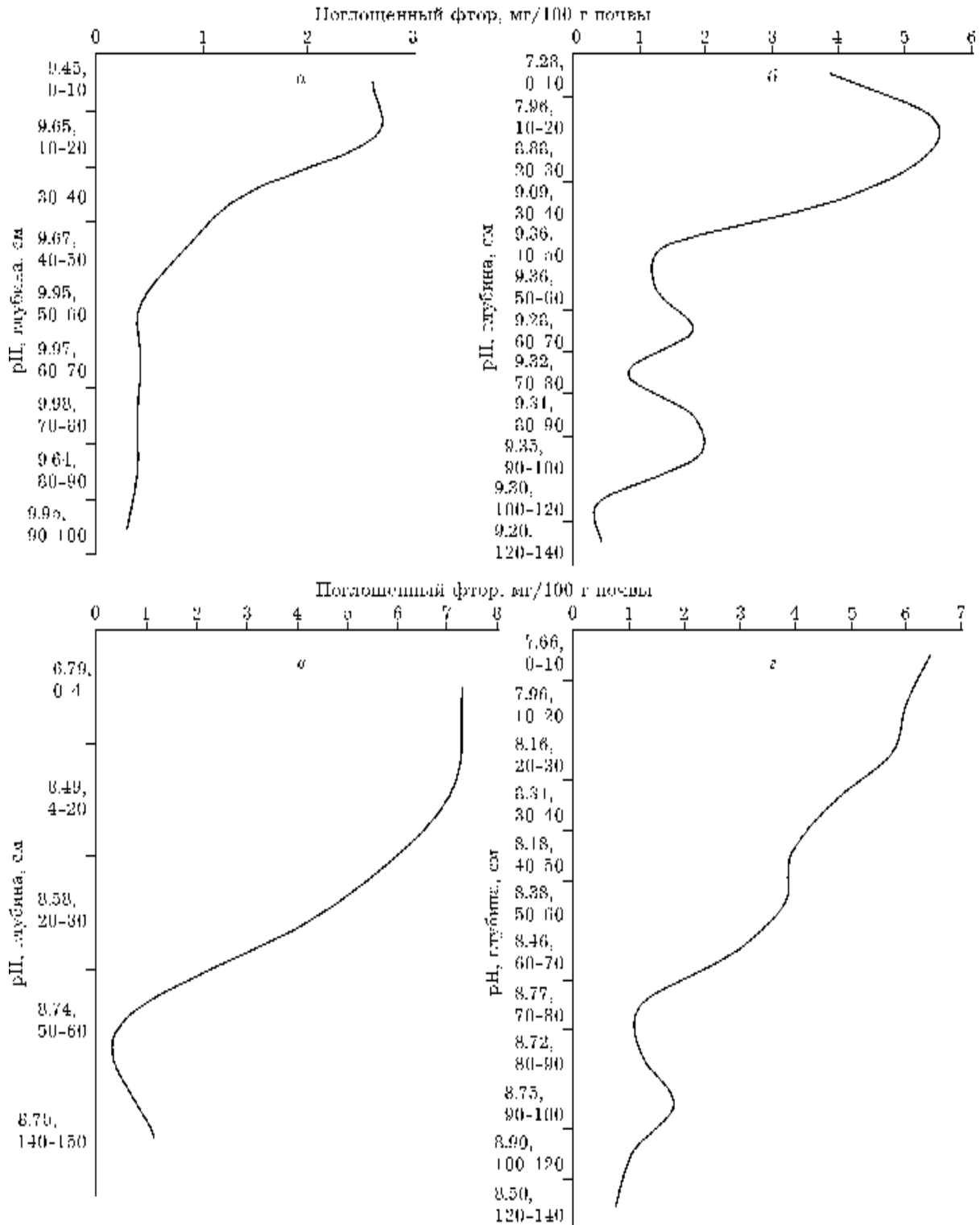


Рис. 1. Поглощение фтора мелиорированными фосфогипсом и целинными солонцами в зависимости от рН почвы на газных глубинах: а - контроль, б, в - фосфогипс, 25 и 45 т/га соответственно; г - целинный солонец.

Второй возможный механизм поглощения фтора - это сорбция его оксидами и гидроксидными оксидами алюминия и железа [9], аморфные и объемные осадки которых способны погло-

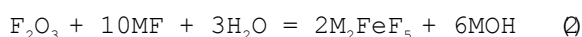
щать фтор. Для проверки данного предположения мы по методике [10] получили в гидроксиды алюминия и железа (III). Затем они были высушены при комнатной температуре

(25 °C) в течение 3 сут. От сушки в сушильном шкафу мы отказались, так как, например, гидроксид железа начинает кристаллизоваться при 45 °C [11]. Полученные гидроксиды были залиты в соотношении 1 : 5 раствором NaF с концентрацией 10^{-3} М и выдержаны в течение 6 сут, так же, как почвенные образцы. Количество поглощенного фтора гидроксидами алюминия и железа было определено фторид-селективным электродом аналогично тому, как это было сделано в почвенных образцах.

Эксперимент показал, что гидроксид железа (III) способен поглотить до 58 % фтора за 6 сут взаимодействия с раствором фтористого натрия, гидроксид алюминия – до 90 %. Полученные результаты свидетельствуют, что гидроксиды алюминия и железа принимают заметное участие в процессах поглощения фтора.

Содержание подвижных полуторных оксидов до глубины 40 см в варианте 25 т/га мелиоранта изменялось от 1.03–1.42–1.05 до 0.98 %. Используя эти данные и данные по количеству поглощенного фтора, мы рассчитали коэффициент корреляции между этими параметрами, который оказался равным 0.70, что свидетельствует о наличии между ними сильной связи. Коэффициент детерминации, равный 0.50, указывает на то, что количество поглощаемого фтора в исследуемых солонцах, мелиорированных фосфогипсом, на 50 % зависит от содержания алюминия и железа.

Возможно также образование комплексных соединений фтора с участием алюминия и железа (фторалюминатов и фторферратов) и переход ионов OH^- в раствор. Авторы такого механизма предполагают, что в основе процесса лежат следующие реакции [2]:



где М – одновалентный металл.

Существует также возможность образования фторалюминатов путем взаимодействия фтористого натрия и солей алюминия. По нашему мнению, реакции (1) и (2) более возможны в немелиорированных солонцах, а образование соединений типа Na_3AlF_6 предпочтительнее в мелиорированных, когда фторис-

тый натрий образуется в достаточном количестве.

Третий механизм – возможное закрепление фтора в виде труднорастворимых фторидов кальция и магния (ПР которых равны $4.0 \cdot 10^{-11}$ и $6.5 \cdot 10^{-9}$ соответственно). В немелиорированных солонцах такой механизм, очевидно, маловероятен, так как концентрации кальция и магния низки. В мелиорированных солонцах данный процесс имеет место, потому что действующее вещество фосфогипса – сульфат кальция. Мелиорация солонцов повышает содержание кальция в почве и способствует поглощению фтора, что мы и наблюдали на мелиорированных вариантах.

По нашему предположению, в исследуемых солонцах существует еще один механизм связывания фтора твердой частью почвы, обусловленный тем, что юг Западной Сибири является обширной зоной борного засоления. Заметно повышенным содержанием бора (140 мг/кг почвы) характеризуются исследуемые территории – Омь-Иртышское междуречье, а также центральная и юго-западная части Барабинской равнины [12]. Основываясь на этом выводе и учитывая, что бор – наиболее подвижный элемент в почвах, мы предполагаем, что в мелиорированных солонцах, где концентрация ионов водорода повышается, а значит, вероятность образования HF также растет, возможно образование борфтороводородной кислоты. Водород в HBF_4 легко замещается на щелочные металлы, образуя различные соли, при этом комплексный анион $[\text{BF}_4]^-$ остается без изменения.

Данная реакция может иметь место и в немелиорированных солонцах, но все же она маловероятна ввиду того, что ион $[\text{BF}_4]^-$ не очень прочен и обычно частично гидролизуется [13]. Однако гидролиз не обнаруживается, если предотвратить расщепление комплекса по уравнению



прибавлением избыточных ионов фтора, что и происходит при мелиорации солонцов фосфогипсом. Реакция по уравнению (3) в мелиорированных солонцах вполне осуществима, и фтор связывается бором достаточно прочно.

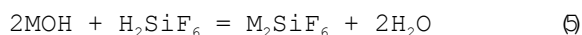
Исследования, проведенные на корковых солонцах Омь-Иртышского междуречья [14],

показали, что внесение фосфогипса в дозе 60 т/га способствовало снижению подвижности бора в 2 раза и более, содержание подвижного бора снизилось от 14.3 мг/кг в верхнем горизонте контроля до 6.9 мг/кг в мелиорированном, в иллювиальном горизонте – от 17.7 мг/кг на контроле до 10.3 мг/кг почвы в мелиорированном. Полученные данные свидетельствуют в пользу нашего мнения, что в процессах связывания фтора роль бора весьма заметна.

И последний механизм, по которому фтор может быть связан твердой частью солонцов, – образование кремнефтороводородной кислоты:



Вероятность характерной для нее реакции



где М – одновалентный катион Na, K, в условиях солонцов во много раз возрастает. Фтор-силикаты щелочных металлов, кроме лития, и аммония, труднорастворимы. Очевидно, в немелиорированных солонцах за счет высокой их щелочности связывание фтора в какой-то степени происходит таким путем. А в мелиорированных солонцах наблюдается снижение pH и вероятность реакций по уравнениям (4) и (5) возрастает. Кроме того, рост может происходить за счет фтора фосфогипса, который прочно связывается во фторсиликатный ион.

В процессах поглощения фтора кремний принимает участие и в составе алюмосиликатов. Монтмориллонит, иллит, обладающие подвижной решеткой, участвуют в сорбции фтора. Существует еще процесс высвобождения из почвенных силикатов кремниевой кислоты [8], которая затем может соосаждаться с гидроксидами алюминия, образуя аллофаны. Последние могут иметь в своем составе фторид-ион, ввиду чего можно считать, что силикаты принимают косвенное участие в поглощении фтора.

Возможен еще один механизм связывания фтора соединениями кремния, основанный на растворимости аморфного кремнезема. По мнению авторов [8], растворимость аморфного кремнезема высока и составляет

примерно 2×10^{-3} моль/кг, и в гидратированной форме кремнекислота образует устойчивые водные коллоидные растворы, которые в таком состоянии способны сорбировать фтор. Этот процесс в немелиорированных солонцах ввиду их низкой водопроницаемости вряд ли возможен, а в мелиорированных, когда свойства солонцов улучшаются, вполне возможен.

Таким образом, поглощение фтора твердой частью солонцов может осуществляться несколькими путями. Для исследованных солонцов мы допускаем любой из описанных механизмов, так как существуют явные предпосылки для их реализации. Очевидно, что фтор связывается солонцами более жестко, когда внедряется в состав минералов или образует комплексные анионы [1, 2]. При этом он теряет способность к миграции, которая определяется способностью к разрушению решетки минералов или диссоциацией комплексных анионов.

Далее мы рассчитали потенциальную возможность солонцов поглощать фторид-ионы верхним корнеобитаемым слоем (0–40 см) для всех исследованных вариантов полевого опыта в течение 5 сут. В контрольных образцах поглощается 0.97 т/га фтора, в вариантах 25 и 45 т/га мелиоранта – 2.68 и 3.15 т/га соответственно. Расчеты показали, что мелиорация, приводя к снижению pH солонцов, пополняя запасы кальция и улучшая водно-физические свойства, оструктуренность, способствует поглощению фтора твердой частью почвы.

Количество поглощенного солонцами фтора в вариантах 25 и 45 т/га фосфогипса больше по сравнению с контролем в 2.5 и 3 раза соответственно. Так как в мелиорированных вариантах было внесено с фосфогипсом 55 и 99 кг/га фтора, можно предположить, что фтор мелиоранта будет связан достаточно прочно, поскольку возможные количества поглощенного солонцами фтора превышают его содержание в использованных дозах мелиоранта.

Для исследования прочности удержания поглощенного солонцами фтора были использованы почвенные образцы варианта 45 т/га фосфогипса, как представляющего наиболь-

ТАБЛИЦА 3

Количество фтора, перешедшее в различные вытяжки до и после насыщения почвы раствором 10^{-3} M NaF (вариант 45 т/га фосфогипса)

Глубина отбора, см	Валовое содержание, мг/кг	Содержание в вытяжке								
		NH ₄ Cl			NaOH			H ₂ SO ₄		
		мг/кг	% от вал.	% от вал. +доп. F	мг/кг	% от вал.	% от вал. +доп. F	мг/кг	% от вал.	% от отвал. +доп. F
0-10	390.3	3.64	0.93	0.98	13.80	3.54	4.00	6.32	1.62	2.41
10-20	453.7	2.40	0.53	0.52	14.10	3.11	3.11	10.49	2.31	2.04
20-30	546.5	3.25	0.59	0.47	15.00	2.74	2.29	12.15	2.22	1.38

ший интерес. Извлечение фтора из образцов, взятых до глубины 30 см, проводилось с использованием растворов трех экстрагентов: 1M NH₄Cl, 0.1M NaOH и 0.25M H₂SO₄ [15].

Использование столь разных экстрагентов обусловлено необходимостью выявить способность фторид-иона к переходу в раствор при действии на почву экстрагентов с резко отличающимися величинами pH – 6.0, 13.5 и менее 1.0 соответственно.

Результаты анализа, представленные в табл. 3, показали, что фтор мелиоранта удерживается прочно и экстрагируемое количество оказалось очень малым. Затем эти образцы были проанализированы после дополнительного взаимодействия с раствором 10^{-3} M NaF в течение 6 сут, по истечении которых центрифугированием отделяли почву от не поглощенной части раствора NaF и высушивали ее на воздухе. Далее фтор из образцов, дополнительно обработанных раствором фтористого натрия, извлекали указанным выше методом. Доля извлеченного фтора, рассчитанная с учетом валового содержания элемента (вариант 45 т/га мелиоранта) [16] и количество фтора, поглощенного за 6 сут, оказалась на уровне результата, полученного для не подвергавшейся дополнительной обработке раствором NaF почвы, с небольшим увеличением в верхнем горизонте. Это может быть связано с тем, что в верхнем горизонте (0–10 см) в какой-то момент десорбция преобладает над адсорбцией из-за малого содержания фторсорбирующих компонентов почвы. Для остальных горизонтов мы получили результаты, которые подтвердили наши предположения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши исследования показали, что изученные солонцы имеют низкую способность к фиксации фтора, но при мелиорации их фосфогипсом она повышается и может стать весьма существенной. Поглощенный фтор связан с твердой частью почвы прочно и при действии на него даже сильных экстрагентов характеризуется слабой способностью к переходу в растворы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. А. Bower, J. T. Hatcher, *Soil Sci.*, 103, 3 (1967) 151.
- 2 W. H. Huang, M. L. Jackson, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 6 (1965) 661.
- 3 Gilpin Lawrence, A. N. Johnson, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, 2 (1980) 255.
- 4 Э. А. Корнблум, И. А. Цюрупа, В кн.: Генезис и мелиоративное освоение почв солонцовых территорий, изд. Почв. ин-та, Москва, 1986, с. 80.
- 5 R. Shhabra, A. Singh, I. Abrol, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, 1 (1980) 33.
- 6 А. Т. Окопная, Е. А. Судачевская, В.Т. Ропот, В кн.: Методы анализа и очистки природных и сточных вод, Штильница, Кушинец, 1985, с. 11–16.
- 7 L. A. Roto, R. Roy, *Amer. Mineral.*, 42 (1957) 165.
- 8 Д. С. Орлов, *Химия почв*, Изд-во МГУ, Москва, 1985, 370 с.
- 9 R. K. Gupta, R. Shhabra, I. P. Abrol, *Soil Sci.*, 133, 6 (1982) 364.
- 10 Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, Химия, Москва, 1974.
- 11 В. С. Зонн, Железо в почвах, Наука, Москва, 1982.
- 12 В. В. Ильин, А. П. Аникина, В кн.: Этюды по биохимии и агрохимии элементов-биофилов, Наука, Новосибирск, 1977, с. 38.
- 13 Г. Реми, Курс неорганической химии, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, т. 1.
- 14 Э. Д. Орлова, А. А. Неупокоев, В сб.: Особенности мелиорации солонцово-солончаковых почв Западной Сибири, Омси, Омск, 1986, с. 60.
- 15 Г. А. Конарбаева, *Сиб. экол. журн.*, 6 (1998) 613.
- 16 Г. А. Конарбаева, *Почвоведение*, 9 (1997) 1096.