

О.А. ГОЛУБИНА, Е.Н. ТВЕРЯКОВА, И.А. ПЕРЕДЕРИНА,
Г.А. ЖОЛОбОВА, И.А. ИВАНОВА, Д.А. МИХАЛЁВ,
Ю.Ю. МИРОШНИЧЕНКО, М.В. ЗЫКОВА

Фосфаты Ca, Al, Fe в торфах эвтрофного торфяного месторождения

Проведено исследование неорганических форм фосфатов в составе эвтрофной торфяно-болотной экосистемы Таган (Томская область). Для извлечения и определения отдельных неорганических форм фосфатов использован метод Чанга и Джексона, модифицированный для торфов.

Экспериментально установлено, что в торфяной залежи соединения фосфора присутствуют главным образом в виде фосфатов Ca, Al, Fe, полиядерных, смешанных органико-неорганических комплексных соединений и в коллоидном состоянии. Наибольшее содержание фосфатов регистрируется в верхнем метровом слое торфяной залежи. Преобладание фосфатов алюминия и железа среди неорганических форм фосфатов может быть обусловлено окислительными условиями в 20-сантиметровом слое залежи. Концентрация фосфатов кальция минимальна.

Ключевые слова: фосфор, фосфорная кислота, фосфаты, торфяная залежь, эвтрофное болото, торф, тяжелые металлы, s-, p-, d-металлы.

Phosphates Ca, Al, Fe in peat of eutrophic peat deposit. O.A. GOLUBINA^{1,3}, E.N. TVERYAKOVA¹, I.A. PEREDERINA¹, G.A. ZHOLOBOVA¹, I.A. IVANOVA¹, D.A. MIHALYOV¹, YU.YU. MIROSHNICHENKO^{1,2}, M.V. ZYKOVA¹ (¹Siberian State Medical University, Tomsk; ²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk; ³Tomsk State Pedagogical University, Tomsk).

The study of inorganic forms of phosphates in the composition of the Tagan eutrophic peat - marsh ecosystem (Tomsk Region) has been carried out. The general group composition of inorganic forms of phosphates in peats has been monitored. To evaluate the amount of individual inorganic forms of phosphates, the technique of Chang and Jackson was modified specifically for peat soils. We have experimentally found that phosphorus compounds are represented in the peat deposit mainly in the form of phosphates of Ca, Al, Fe, polynuclear, organic-inorganic complex compounds and in a colloidal state. The largest phosphate concentration has been registered in the upper layer of the peat deposit, on the depth less than a meter. The predominance of aluminum and iron phosphates among inorganic forms of phosphates may be explained due to the oxidizing conditions observed in the depth of 20 centimeter layer of the deposit. The concentration of calcium phosphate is low.

Key words: phosphorus, phosphoric acid, phosphates, peat deposit, eutrophic swamp, peat, heavy metals, s-, p-, d-metals.

*ГОЛУБИНА Ольга Александровна – кандидат химических наук, доцент (Сибирский государственный университет, Томский государственный педагогический университет, Томск); ТВЕРЯКОВА Елена Никитична – кандидат химических наук, доцент, ПЕРЕДЕРИНА Ирина Александровна – кандидат химических наук, доцент, ЖОЛОбОВА Галина Александровна – кандидат химических наук, доцент, ИВАНОВА Ирина Андреевна – студентка, МИХАЛЁВ Дмитрий Александрович – студент (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); МИРОШНИЧЕНКО Юлия Юрьевна – кандидат химических наук, доцент (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск; Сибирский государственный медицинский университет, Томск); ЗЫКОВА Мария Владимировна – кандидат фармацевтических наук, заведующая кафедрой (Сибирский государственный медицинский университет, Томск).

*E-mail: mtgolubin@yandex.ru

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 18-43-700014 p_a.

Введение

Западно-Сибирская равнина – крупнейший торфяной регион мира, здесь сосредоточено около 39 % мировых запасов торфа. Залежи торфа в Томской области достигают примерно 18,1 % от запасов в России. Большая часть торфяных ресурсов Томской области не используется, так как химический состав торфов региона недостаточно изучен [9]. Известно, что в торфах содержится много органических и минеральных веществ. На кафедре химии Сибирского государственного медицинского университета уже не одно десятилетие ведутся исследования гуминовых веществ торфов и разрабатываются лекарственные препараты на их основе [6, 7].

Одним из обязательных показателей качества лекарственного растительного сырья, согласно Государственной фармакопее РФ XIV (ОФС.1.5.1.0001.15), является соответствие сырья (в данном случае торфа) таким показателям, как содержание тяжелых металлов и радионуклидов, органических и минеральных примесей.

Фосфор является важным биогенным элементом в низинных торфах. Часто встречаются торфяные залежи с повышенным содержанием фосфатов, которые называют торфовивианитами. На территории Западной Сибири находится более 50 торфовивианитовых месторождений, в которых запасы торфов составляют свыше 100 тыс. м³. Многие ученые занимались исследованием болотных фосфатов [2, 5, 11], в частности для того, чтобы выяснить взаимосвязь фосфатов с металлами.

Известно, что фосфат-анионы вступают в химическую связь с атомами металлов торфяных соединений. Возможность образования растворимых соединений фосфора связана с наличием в кислых почвах соединений алюминия и железа, к которым фосфат-анионы имеют высокое химическое сродство [10]. Поэтому углубленное изучение химических процессов в торфяных почвах, происходящих с участием фосфатов и ионов металлов, актуально.

Современные представления о фосфатном режиме торфов основаны на том, что растения поглощают фосфор в основном в форме ортофосфатов, содержащихся непосредственно в торфяном растворе. Переход фосфатов в растворенное состояние из твердой фазы торфа – динамичный процесс, зависящий от ряда внешних и внутренних факторов: запаса всех форм природных фосфатов в соединениях разной степени устойчивости, емкости поглощения торфов в отношении фосфат-ионов, условий, влияющих на процесс трансформации фосфатов (химический состав торфа, температура, влажность, степень кислотности, катионный состав и т.д.), деятельности корневой системы растений.

Большое количество факторов влияния является причиной появления значительного числа методов определения и принципов интерпретации полученных результатов для характеристики фосфатного режима торфов, т.е их способности снабжать растения соединениями фосфора.

Для характеристики фосфатного режима торфов определяют содержание общего фосфора, неорганических фосфатов и другие показатели. Степень доступности подвижных фосфатов для растений зависит от химических, физико-химических, физических свойств торфа, сезонной динамики его водного, воздушного и теплового режимов, биологической активности торфа, биологических особенностей торфяной растительности.

Содержание водорастворимых фосфатов в торфе незначительно (2-3 мг на 1 кг торфа), так как они быстро потребляются растениями и микроорганизмами. В связи с этим доступной считается часть торфяных фосфатов, которая переходит в слабокислую вытяжку. Предполагают, что слабые кислоты, используемые для вытяжки, по силе воздействия на подвижный торфяной комплекс соответствуют органическим кислотам корневой системы растений.

Цель исследования:

1. Изучение неорганических форм фосфатов в составе эвтрофной торфяно-болотной экосистемы Таган.

2. Изучение влияния неорганических форм фосфатов на подвижность металлов s-, p- и d-семейств – кальция, алюминия, железа.

Объекты и методы

Исследования проводились на крупном торфяном месторождении, расположенном в 20 км на северо-запад от г. Томск [4]. Общая площадь месторождения 4674 га со средней глубиной 3,41 м. Запас торфа составляет 23 053 тыс. т при 40 % влажности. Образцы торфов отбирали на естественном участке торфяного месторождения в июле 2018 г. Отбор проб производили послойно через 25 см до минерального грунта. Исследование ботанического состава, степени разложения, кислотности, суммы поглощенных оснований проводили по общепринятым методикам^{1,2,3}. Содержание подвижных соединений ионов железа и фосфора определяли в 0,2 н солянокислой вытяжке по ГОСТу 27894.5.88^{4,5}, групповой состав неорганических фосфатов – по методу Чанга и Джексона, разработанному специально для торфяных почв [13]. Данный метод, основанный на последовательной обработке навески различными растворителями, каждый из которых извлекает определенные фракции неорганических фосфатов почвы (коллоидные фосфаты, Al-P, Fe-P, Ca-P и др.), более всего подходит для низинного торфа древесного происхождения (рис. 1).



Рис. 1. Предполагаемые формы фосфора в различных фракциях

¹ ГОСТ 11623-89. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности. М., 1989. 5 с.

² ГОСТ 28245-89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения. М., 1989. 9 с.

³ ГОСТ 26801-86. Торф. Метод определения зольности в залежи. М., 1986. 4 с.

⁴ ГОСТ 27894.5.88. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения подвижных форм фосфора. М., 1988. 8 с.

⁵ ГОСТ 27894.7.88. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения подвижных форм железа. М., 1988. 7 с.

Обсуждение результатов

Изучаемые ионизированные металлы в торфе относятся к s-, p- и d-семействам, поэтому механизмы их химического взаимодействия с веществами торфа различны.

Органические лиганды, присутствующие в торфе, играют большую роль в распределении металлов разных семейств. Р- и d-металлы образуют комплексы не только с фосфорсодержащими анионами, но и с карбоксильными и фенольными функциональными группами органических веществ торфов [20]. Таким образом, комплексообразование снижает активную концентрацию ионов Al и Fe и, во многих случаях, биодоступность железа [8]. В торфяном растворе изучаемые ионы металлов могут находиться в виде комплексных соединений. Но при этом может происходить осаждение металлов, которое зависит от распределения частиц по размерам, pH, температуры и присутствия комплексообразователей. Например, в анаэробных условиях осаждение металлов может происходить с образованием фосфидов, а в аэробных металлы могут образовывать нерастворимые фосфаты. Ремобилизация металла из фосфида может происходить в результате микробиологических процессов [18, 19].

Одним из механизмов, контролирующих распределение ионов Ca, Al и Fe между торфом и торфяным раствором, является сорбция, которая включает адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию, ионообменные взаимодействия на поверхности раздела фаз. Торфа представляют собой гетерогенные смеси различных органических и органико-неорганических субстанций, оксидов и гидроксидов Fe, Al, Ca. Поэтому механизмы связывания металлов в торфах многообразны и меняются в зависимости от состава торфа, его окислительно-восстановительного потенциала. Таким образом, металлы могут образовывать различные соединения в зависимости от того, с каким компонентом торфа они связаны и каковы площади поверхности взаимодействующих фаз.

В верховых торфах, имеющих кислую реакцию среды, в качестве природных сорбентов могут выступать оксиды, гидроксиды Ca, Al, Fe и их смешанные органико-неорганические комплексные производные. Первичные торфяные сорбенты могут представлять собой аква-(гидроксо-)комплексы Al и Fe, образованные по классическому донорно-акцепторному механизму.

Торфа изучаемого месторождения можно отнести к среднезольным: среднее значение зольности (А) составляет 17,44 % ($A_{\max} = 9,74$ %, $A_{\min} = 30,5$ %) (см. таблицу). Причем зольность торфов по профилю данного участка изменяется неравномерно. Ее колебания зависят от ботанического состава и степени разложения торфов. Максимальные значения данного показателя – 29,53 и 30,25 % – отмечаются на глубинах 75–100 и 200–225 см соответственно, что может быть связано с привнесом минеральной составляющей с весенними водами или лесными пожарами в процессе формирования торфяника. Торфа являются хорошо разложившимися: степень разложения составляет от 35 до 53 %. По значению pH изучаемые торфа считаются слабокислыми – среднее значение показателя pH = 6,5. Сверху вниз по профилю значение pH практически не изменяется.

Исследуемая торфяная залежь характеризуется повышенным содержанием железа и фосфора. Содержание общего фосфора варьирует от 0,93 до 2,63 %, содержание подвижных соединений P на разных глубинах – от 47 до 506 мг/100 г с.т. Количество общего железа варьирует от 78,59 до 311,16 мг/100 г с.т.

Результаты наших исследований показали, что содержание неорганических форм фосфатов на различных глубинах торфяной залежи не одинаково. Это обусловлено генезисом торфа, его составом, содержанием органического вещества, интенсивностью химических процессов и др. Из всех форм неорганических фосфатов наиболее значимой является фракция фосфатов алюминия – она составляет в среднем по профилю 50,9 % всех фосфатов.

Высокое содержание фосфатов алюминия может быть связано с тем, что при $pH \approx 6$ растворимость гидроксидов алюминия, а следовательно, и подвижность снижаются

Характеристика торфов месторождения Гаган

Глубина, см	Вид торфа	А, %	R, %	рН	Р _{общ.} , %	Содержание, мг/100 г с.т.		S, мг-экв/100 г с.т.	Минеральные формы фосфатов, мг/100 г с.т.			
						Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅		P _{раств}	P-Al	P-Fe	P-Ca
0-25	Ваховый	9,74	35	6,65	2,25	229,68 ± 1,12	537,23 ± 2,18	90,48	28,78 ± 0,49	1263,64 ± 9,72	1317,27 ± 21,36	488,20 ± 5,02
25-50	Ваховый	15,07	35	6,57	2,63	254,51 ± 5,17	294,58 ± 2,13	72,18	22,85 ± 1,43	581,01 ± 7,52	300,03 ± 3,78	17,61 ± 0,95
50-75	Ваховый	11,85	40	6,58	2,34	194,26 ± 2,33	215,02 ± 1,33	63,51	26,09 ± 0,49	1083,36 ± 4,92	344,70 ± 0,97	30,03 ± 0,49
75-100	Ваховый	29,53	45	6,52	1,35	221,23 ± 3,14	138,92 ± 1,86	48,74	28,48 ± 0,58	1128,97 ± 5,28	342,91 ± 2,18	15,29 ± 0,53
100-125	Древесно-вахтовый	10,82	40	6,48	1,47	311,16 ± 1,12	118,71 ± 2,18	56,67	1,88 ± 0,47	54,71 ± 1,88	49,05 ± 0,94	46,50 ± 1,96
125-150	Ваховый	14,32	40	6,57	1,35	232,28 ± 2,23	133,41 ± 0,93	33,90	3,30 ± 0,47	43,91 ± 1,42	44,38 ± 0,47	16,52 ± 0,94
150-175	Древесно-травяной	15,29	40	6,58	1,08	200,99 ± 4,16	93,68 ± 1,13	48,86	4,98 ± 0,99	74,57 ± 0,79	71,21 ± 1,95	13,94 ± 0,67
175-200	Травяной	13,20	40	6,67	1,38	78,59 ± 0,98	62,34 ± 0,53	57,07	7,87 ± 0,85	121,59 ± 0,97	66,47 ± 1,47	16,95 ± 0,97
200-225	Травяной	30,25	40	6,65	1,83	90,61 ± 1,14	55,98 ± 1,28	59,14	8,83 ± 0,47	106,94 ± 2,66	64,75 ± 1,75	71,13 ± 1,01
225-250	Травяной	13,58	40	6,62	0,93	147,27 ± 2,36	52,67 ± 1,21	50,79	6,52 ± 0,50	50,69 ± 0,50	41,16 ± 1,00	26,10 ± 1,00
250-275	Осоковый	18,78	55	6,64	0,98	146,60 ± 1,09	41,11 ± 0,96	54,77	6,50 ± 0,18	72,70 ± 2,99	43,14 ± 0,59	17,47 ± 1,76
275-300	Древесный	26,96	50	6,70	1,06	132,13 ± 2,15	43,50 ± 2,12	60,57	6,12 ± 0,01	48,00 ± 1,57	42,89 ± 0,01	7,83 ± 0,18

Примечание. А – зольность, R – степень разложения, S – сумма поглощенных оснований, рН – кислотность солевой вытяжки.

в результате осаждения или адсорбции [14, 16, 17]. Возможно, повышенное содержание ионов Al^{3+} способствует повышению кислотности. Считается, что именно ионы Al^{3+} конкурируют с ионами H^+ и являются основными носителями обменной почвенной кислотности [1]. Одним из важных показателей кислотности является сумма поглощенных оснований (S), включающая в себя сумму обменно-поглощенных катионов Ca, Mg, K, Na, Al и др. Как показывают результаты наших исследований, в исследуемых торфах сумма поглощенных оснований имеет прямую корреляционную зависимость от содержания фосфатов Al, Fe, Ca ($r = 0,63$). Это свидетельствует о том, что в верхней части профиля преобладают основные формы данных элементов (см. таблицу).

Возможной причиной повышенного содержания алюминия может быть высокая концентрация органических веществ в торфе. В работах [10, 12] показано, что соединения Al накапливаются в верхнем аккумулятивном горизонте, богатом органическими лигандами, в виде прочных алюмо-кремний-органических комплексов. В серии работ [10, 11, 15] показана возможность образования растворимых, способных к миграции соединений фосфора с алюминием и железом. Фосфат-ионы испытывают высокое химическое сродство к данным элементам.

Содержание алюминия изменяется также в зависимости от ботанического состава торфа. Al-связанные фосфаты составляют от 48,00 до 1263,64 г/100 г с.т. Их концентрация максимальна в верхней метровой части торфяного профиля, сложенного вахтовым торфом. На глубине 100–125 см ботанический состав торфа меняется с вахового на древесно-вахтовый, и содержание фосфатов Al резко снижается – с 1128,97 до 54,71 г/100 г с.т. До основания торфяного профиля содержание фосфатов Al находится в пределах 43,91–72,70 г/100 г с.т. Только на глубине 175–225 см в травяном торфе, на 40 % сложенном вахтой, зафиксировано увеличение концентрации P–Al до 121,59 г/100 г с.т.

По опубликованным данным [5, 10], в фиксации фосфора главная роль принадлежит не оксидам, а свежесаженым формам гидроксидов железа, образующимся в летние месяцы в зоне аэрации при переходе Fe^{2+} в Fe^{3+} . Свежесаженный $Fe(OH)_3$ отличается большей активностью к сорбции фосфат-ионов. Видимо, по этой причине в данном торфяном профиле максимальное количество фосфора содержится в верхней части профиля [5], где преобладают окисленные формы железа [3, 4].

Фосфаты железа составляют 33,2 % всех фосфатов. В максимальном количестве данная фракция фосфатов содержится в самом верхнем 25-сантиметровом слое – 1317,27 мг/100 г с.т. На глубине 25 см содержание фосфатов Fe снижается в 4,5 раза – до 300,03 г/100 г с.т. и находится в диапазоне 300–344 г/100 г с.т. до метровой глубины. На глубине 125 см наблюдается второе снижение концентрации фосфатов железа – с 342,91 до 49,05 г/100 г с.т. с последующим плавным снижением до 42,89 г/100 г с.т. к основанию залежи. Данное распределение фосфатов может быть обусловлено разными окислительно-восстановительными условиями в торфяной залежи. На исследуемом участке наблюдаются окислительные условия до глубины 20 см, редокс-амфотерные – в слое 20–40 см. Ниже 40 см происходит резкая смена условий на восстановительные. Резко восстановительные условия (φ до -500 мВ) отмечаются уже с глубины 60 см. Как видно из рис. 2 и таблицы, интенсивное накопление фосфатов происходит в редокс-амфотерных условиях в виде железо- и алюминий-фосфатов.

То, что соединения железа могут быть представлены нерастворимыми фосфатами, подтверждается зависимостью между содержанием соединений Fe (II), Fe(III) и содержанием подвижных соединений фосфора ($r = 0,8$, $r = 0,9$ соответственно).

Известно [5], что ассоциация железа с фосфором – характерная черта болотного процесса в таежной зоне. В верхнем слое торфов отчетливо выражена биогенная аккумуляция связанных в дисперсные системы фосфатов, а также фосфатов железа и алюминия. Фосфаты кальция находятся в минимуме и сосредоточены в основном в растениях-торфообразователях; содержание их в профиле ничтожно мало (12,7 %). Наименьшую долю всех фосфатов составляют дисперсные фосфаты кальция (3,2 %).

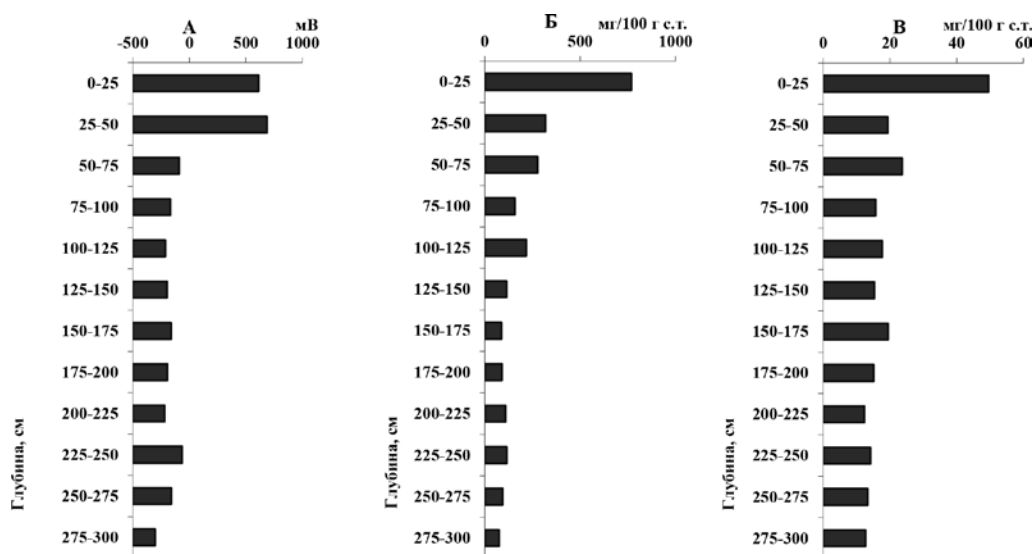


Рис. 2. Распределение значений окислительно-восстановительного потенциала (мВ) (А), подвижных соединений P_2O_5 (Б), $Fe_{общ}$ (В) в залежи

Фосфаты кальция также сконцентрированы на поверхности (488,20 мг на 100 г с.т.), далее идет резкое уменьшение их концентрации (до 17,61 мг/100 г с.т.). С глубиной содержание фосфатов кальция снижается и в нижнем горизонте составляет 7,83 мг/100 г с.т. Это может быть связано с тем, что в торфах слабокислая среда, pH в среднем составляет 6,5. А фосфаты кальция легче сохраняются в подвижной форме в слоях торфа, характеризующихся слабокислой реакцией. С глубиной значение pH увеличивается почти до нейтрального, следовательно, уменьшается содержание фосфатов кальция.

Наименьшую часть представляет фракция водорастворимых фосфатов (28,78 мг/100 г с.т.), представленных соединениями натрия и калия. Данная фракция сосредоточена на глубине до 100 см (примерно 22–28 мг на 100 г), далее ее концентрация резко уменьшается до 1,88 мг/100 г с.т. Известно, что обеспеченность калием и натрием торфов месторождения Таган очень низкая, их содержание составляет 0–10 мг/100 г с.т. [3, 4, 8]. Эти металлы в ионной форме отличаются высокой подвижностью и не образуют малорастворимых соединений с органическим веществом. Их соли, в том числе фосфаты, не усвоенные растениями, вымываются грунтовыми водами [5]. Это связано с тем, что с глубиной вид торфа меняется. Если на поверхности торф вахтовый, с высоким содержанием фосфора, то глубже залегает древесно-вахтовый, травяной и осоковый торф, характеризующийся меньшим содержанием соединений фосфора в дисперсном состоянии. Таким образом, каждый вид торфа в связи с его генезисом, составом, внешними условиями и растительным покровом отличается от других содержанием органического вещества, интенсивностью физико-химических процессов. Такое распределение обусловлено обогащенностью верхних горизонтов корневыми и пожнивными остатками, микроорганизмами.

Выводы

1. Для изучения минерального состава низинной торфяной почвы древесного происхождения оптимален модифицированный метод Чанга–Джексона, характеризующийся продолжительной экстракцией, в результате чего достигается наиболее полное извлечение отдельных неорганических форм фосфора.

2. В торфяном месторождении Таган фосфор находится в виде фосфатов кальция, алюминия, железа и в составе дисперсных систем. Наибольшее количество из всех минеральных форм составляют фосфаты железа, основная масса которых содержится почти на поверхности (на глубине до 25 см), их концентрация составляет 1317,27 мг/100 г с.т. Концентрация фосфатов алюминия меньше – 1263,64 мг/100 г с.т., дисперсных фосфатов – 28,78 мг/100 г с.т. Содержание всех форм фосфатов с глубиной уменьшается.

Таким образом, при организации торфяных производств необходим комплексный подход к природным ресурсам, при котором направление использования торфяных месторождений должно определяться химическим составом сырья. Применение разного по химическому составу торфа эффективно в комплексных схемах переработки природного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И., Корчунов С.С., Петрович В.М. Технический анализ торфа. М.: Недра, 1992. 358 с.
2. Гамзиков Г.П., Мармулев А.Н. Агрохимическая оценка болотных фосфатов Западной Сибири // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1104–1111.
3. Голубина О.А., Тверякова Е.Н., Передерина И.А., Жолобова Г.А., Борисов П.Б., Иванова И.А., Зыкова М.В. Закономерности распределения подвижных соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} в торфяной залежи эвтрофного болота // Экологическая химия. 2019. № 2. С. 69–78.
4. Голубина О.А. Химическая характеристика углеводородного сырья месторождения «Таган» // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Химия, биология, фармация. 2015. № 3. С. 11–18.
5. Ефимов В.Н. Торфяные почвы. М.: Россельхозиздат, 1980. 120 с.
6. Зыкова М.В., Логвинова Л.А., Кривошеков С.В., Воронова О.А., Ласукова Т.В., Братишко К.А., Жолобова Г.А., Голубина О.А., Передерина И.А., Дрыгунова Л.А., Тверякова Е.Н., Белоусов М.В. Антиоксидантная активность высокомолекулярных соединений гуминовой природы // Химия растительного сырья. 2018. № 3. С. 239–250.
7. Зыкова М.В., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Ахмеджанов Р.Р., Юсубов М.С. Стандартизация гуминовых кислот низинного древесно-травяного вида торфа Томской области // Хим.-фарм. журн. 2013. Т. 47, № 12. С. 53–56.
8. Инишева Л.И., Виноградов В.Ю., Голубина О.А., Ларина Г.В., Порохина Е.В., Шинкеева Н.А., Шурова М.В. Болотные стационары Томского государственного педагогического университета. Томск: Изд-во ТГПУ, 2010. 118 с.
9. Инишева Л.И., Ковалев Н.Г., Константинов В.К., Лисс О.Л., Малик Л.К., Маслов Б.С., Маслов С.Г., Мукина Л.Р., Осленикова Л.А., Панов В.В., Поздняков А.И., Шаманав В.А. Концепция охраны и рационального использования торфяных болот России. Томск: Изд-во ЦНТИ, 2005. 76 с.
10. Кудеярлова А.Ю., Алексеева Т.В. Трансформация соединений Al и Fe при зафосфачивании кислых почв как фактор, определяющий миграцию фосфора // Агрохимия. 2012. № 2. С. 25–36.
11. Кудеярлова А.Ю. Фосфатогенная трансформация почв. М.: Наука, 1995. 288 с.
12. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула: Гриф и К, 2012. 124 с.
13. Суербаев Х.А., Фомина С.Ф., Гинзбург К.Е. Методика определения минеральных форм фосфатов в торфяных почвах // Агрохимия. 1978. № 6. С. 120–127.
14. Driscoll C., Van Breemen N., Mulder J. Aluminum chemistry in a forested spodosol // Soil Sci. Am. J. 1985. Vol. 49. P. 437–444.
15. Kudeyarova A., Bashkin V. Study of landscape agrogeochemical balance of nutrients in agricultural regions: Part I. Phosphorus // Water Air Soil Pollut. 1984. Vol. 21. P. 87–95.
16. Lundstrom U., Van Breemen N., Bain D. et al. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries // Geoderma. 2000. Vol. 94. P. 335–353.
17. Mossin L., Mortensen M., Normberg P. Imogolite related to podzolization processes in Danish podzols // Geoderma. 2002. Vol. 109. P. 103–116.
18. Ramamoorthy S., Blumhagen K. Uptake of Zn, Cd and Hg by fish in the presence of competing compartments // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1984. Vol. 41. P. 750–756.
19. Ros J., Slooff W. Integrated criteria document cadmium / National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, 1988.
20. Schmitt H., Sticher H. Heavy metal compounds in the soil // Int. Metals and Their Compounds in the Environment // Occurrence, Analysis and Biological Relevance. N.Y.: VCH, 1991. P. 311–331.