

УДК 504.53.064:546.16 (571.6)

В.И. ГОЛОВ, М.Л. БУРДУКОВСКИЙ,  
Р.В. ТИМОШИНОВ, Ю.А. ПОПОВА, М.В. МАКСИМОВ

## Агрогенное и техногенное загрязнение почв Дальнего Востока фтором. Реальные и мнимые проблемы

*Обсуждается влияние основных антропогенных источников загрязнения окружающей среды фтором. Акцент сделан на влиянии выбросов, содержащих фтор, в частности на почвенный покров южных регионов Дальнего Востока. Почвы рассматриваются как основной природный компонент, куда поступает подавляющее количество выбросов как природного, так и антропогенного происхождения и от экологического состояния которого зависит, в конечном счете, благосостояние и здоровье человека.*

*Ключевые слова: фтор, фторопатит, фосфорит, загрязнение почв, удобрение.*

**Agrogenic and technogenic contamination of soil by fluorine in the Russian Far East. Real and perceived problems.** V.I. GOLOV, M.L. BURDUKOVSKII (Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vlssdivostok), R.V. TIMOSHINOV (Primorsky Scientific Research Institute of Agriculture, Primorsky Krai, Ussuri district, Timiryazevskiy village), Yu.A. POPOVA, M.V. MAKSIMOV (Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok).

*The article deals with studying the influence of the basic anthropogenic sources of the environmental contamination by fluorine. Studying the fluorine emissions is of significant importance and the influence on the soil cover of the south regions of the Russian Far East in particular. Soil is a main natural constituent getting most emissions of the natural and anthropogenic character having effect on the people health and wealth all in all.*

*Key words: fluorine, fluorapatite, phosphorite, soil contamination, fertilizer.*

### Введение

Фтор является, пожалуй, самым интересным и непредсказуемым химическим элементом в периодической системе Менделеева. В переводе с греческого «фтор» означает «разрушающий» или «гибельный», однако за рубежом этот элемент более известен как «флюор» (текучий). В настоящее время достаточно хорошо изучена высокая токсичность фтора, поэтому работа с ним требует исключительной аккуратности и осторожности. Для этого стоит вспомнить историю открытия фтора, которая изобилует трагичными случаями и даже гибелью ученых, занимающихся выделением этого элемента в чистом виде, среди которых были такие широко известные химики, как братья Томас и Георг Нокс, Хемфи Деви, Гей-Люссак и др.

---

\*ГОЛОВ Владимир Иванович – доктор биологических наук, главный научный сотрудник, БУРДУКОВСКИЙ Максим Леонидович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник (Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток), ТИМОШИНОВ Роман Витальевич – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией (Приморский НИИ сельского хозяйства, Приморский край, Усурийский район, пос. Тимирязевский), ПОПОВА Юлия Александровна – студентка, магистр 1-го года обучения, МАКСИМОВ Михаил Викторович – студент, магистр 2-го года обучения (Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток). \*E-mail: golov@ibss.dvo.ru

Фтор находится в VII группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева и относится к семейству галогенов, которые известны своими окислительными свойствами, причем фтор из этой группы является самым активным окислителем. В его атмосфере сгорает вода, выделяя в качестве продукта реакции чистый кислород. Этому кроме валентности способствуют малая энергия диссоциации его солей даже при низких температурах и аномально малый ионный радиус (1,33 Å), почти в 2 раза меньший, чем у йода (2,19 Å), типичного представителя семейства галогенов. Обладая высокой реакционной способностью, сопровождающейся выделением большого количества тепла, он способен вступать в реакции практически со всеми элементами, образуя при этом исключительно стойкие и прочные соединения как природного, так и искусственного происхождения (кости, зубы, фторопласты, тефлоны и др.). Эти качества фтористых соединений нашли широкое применение в химической, атомной, космической, пищевой промышленности, а также в медицине.

В настоящее время техногенные источники поступления фтора в глобальный (планетарный) круговорот этого элемента составляют около 60 %, причем половина из этих поступлений формируется за счет работы горно-обогатительных комбинатов (ГОК) при добыче и обогащении фосфорного и фтористого сырья. Другая половина поступает за счет переработки, а также использования полученных концентратов в металлургической, атомной, электротехнической, пищевой и других отраслях промышленности [17]. Для России основными источниками загрязнения окружающей среды фтором являются предприятия, производящие алюминий, где в качестве флюса (материалы, придающие прочность металлам и стабилизирующие их физические и химические свойства) используется криолит, содержащий 54,3 % фтора [16]. Одним из наиболее распространенных природных минералов, наряду с криолитом, является флюорит, или плавиковый шпат, содержащий 48,7 % фтора. Его также используют в металлургии алюминия и в керамическом производстве для получения эмалей и глазури, а в оптике – для изготовления линз и объективов, так как флюорит в противоположность обычному стеклу пропускает ультрафиолетовые лучи.

В Приморском крае находятся крупнейшие в мире месторождения флюорита (Вознесенское и Пограничное) с разведанными запасами более 50 млн т, на базе которых более полувека работает Ярославский ГОК, выпускающий флюоритовый концентрат с содержанием 92 % фтора.

Кроме названных источников загрязнения фтором окружающей среды, особенно почв, для России характерны выбросы предприятий по производству фосфорных удобрений. Сырьем для их изготовления служат апатиты, в которых содержится от 1,5 до 4 % фтора (в среднем 3,3 %), и фосфориты с содержанием фтора от 1,1 до 3,2 % для отечественных источников и до 6,3 % с учетом зарубежных [2, 4, 15].

Мировая практика производства удобрений свидетельствует о том, что разведанные запасы агросырья (фосфоритов и апатитов) для производства фосфорных удобрений крайне ограничены. Поэтому предварительная разведка и опережающий поиск фосфатного сырья всегда были актуальными. Особенно это касается России, переживающей экономические реформы и стагнацию многих отраслей промышленности, в том числе добывающей. Эти же проблемы характерны для Дальнего Востока, на территории которого разведаны большие по масштабам и уникальные по составу запасы фосфатного сырья.

Еще в 60-е годы минувшего столетия дальневосточными учеными-геологами были открыты и подробно описаны с оценкой запасов более десятка крупных месторождений апатитов и фосфоритов на территории Дальнего Востока. Наибольший интерес представляют фосфориты Удско-Шантарского района (Лагапское и другие месторождения) с прогнозными запасами фосфора около 1,8 млрд т (в расчете на  $P_2O_5$ ), а также Малого Хингана, Аянского и Юдомо-Майского бассейнов. Практически всем этим месторождениям свойственно низкое содержание фосфора (в среднем от 3 до 10 %). Однако в отношении минералогического и химического состава эти руды (кремнистые и кремнисто-карбонатные) считаются наиболее благоприятными для обогащения [1, 18].

Нами отмечена любопытная закономерность в содержании примесей фтора в разведенных фосфоритах, которая раньше не отмечалась, заключающаяся в том, что содержание в них фосфора и фтора меняется синхронно. К примеру, в пробах фосфоритовых руд Удско-Шантарского района и Малого Хингана фтора содержалось от 0,45 до 1,48 мг/кг. В то время как в сырье основных поставщиков фосфорных удобрений для РФ, а именно в фосфоритах Каратау, в среднем содержится 2,6 %, в Хибинских апатитах – от 2,8 до 3,1 % при среднем содержании в них фосфора 39,4 и 28,2 % соответственно. Другими словами, высокому содержанию фосфора в фосфоритах соответствует высокое содержание фтора и наоборот, что может облегчить, а, возможно, в некоторых случаях избежать процесса обесфторивания фосфатов при производстве фосфорных удобрений из местных фосфоритов. Такой связи не наблюдается для других сопутствующих фосфоритам элементов (Al, Fe, Mg, Na и др.). По-видимому, это объясняется неспецифической и прочной адсорбцией фтора глинами и фосфоритами, максимум которой наблюдается в слабокислой среде (рН 6–7) [16]. И как следствие при стандартной переработке апатитов и фосфоритов более 50 % фтора остается в удобрениях, а в аммофосе, который пользуется наибольшей популярностью на сегодняшний день, – до 66–73 % [16, 17].

Любые месторождения минералов и руд, содержащих фтор, характеризуются повышенным содержанием этого элемента в почвах, в грунтовых и поверхностных водах благодаря его высокой миграционной способности в литосфере, что может стать причиной эндемического заболевания населения флюорозом – болезнью, сопровождающейся нарушением обмена веществ в костных тканях (разрушение зубов, деформация скелета). При резком недостатке фтора в питьевой воде, ниже 0,5 мг/л, у человека возникает кариес, также сопровождающийся постепенным разрушением эмали зубов. Поэтому необходим контроль над содержанием фтора в почвах, на которых выращиваются культурные растения, и в природных водах, которые могут быть использованы в бытовых и других хозяйственных целях, например для полива. Для этого существуют предельно допустимые концентрации (ПДК) опасных веществ, химических элементов и их соединений. В отношении содержания общего (валового) фтора в почвах ПДК еще не определена (существует только ориентировочная ОДК, которая колеблется от 500 до 800 мг/кг почвы), поэтому степень загрязнения почв оценивается по содержанию водорастворимого фтора, которое не должно превышать 10 мг/кг. Для поверхностных вод, используемых в бытовых целях, включая грунтовые и сточные воды, ПДК не должна быть более 1,5 мг/л, а в воздухе рабочих помещений, где ведутся операции, связанные с переработкой фтористых продуктов, – не более 0,0005 мг/л (по HF) [15, 16].

В Приморском крае, по данным С.Р. Крайнова [10], грунтовые воды Вознесенского гидротермального флюоритового месторождения содержат фтора от 0,2 до 2,3 мг/л. В то время как воды пустынных ландшафтов, где были отмечены случаи заболевания флюорозом, содержали от 2 до 5 мг/л фтора [14]. В очагах флюороза явно выраженные симптомы этой болезни, сопровождающиеся потемнением эмали и последующим разрушением зубов, наблюдались в случаях, когда содержание фтора в питьевой воде превышало 1,5 мг/л, а в почвах (валовое) – более 500 мг/кг. При концентрации 2 мг/л (в почвах от 500 до 1000 мг/кг) флюороз был диагностирован у половины местного населения, а при содержании 3–5 мг/л (в почвах более 0,1 %, или 1000 мг/кг) – у 90 % [1, 5, 14].

Цель наших исследований заключается в определении и оценке степени загрязнения фтором основных пахотных почв юга Дальнего Востока при длительном применении удобрений, содержащих этот элемент в качестве примеси. До наших исследований вопросы миграции и загрязнения фтором пахотных почв Дальнего Востока не изучались.

### **Объекты и методы исследования**

Исследования проводились на территории Приморского края и Амурской области в опытах с длительным применением органических и минеральных удобрений.

В настоящее время эти опытные участки являются единственными объектами, где регулярно вносят удобрения в течение многих лет, в отличие от производственных площадей, и важным источником оценки биологических, биогеохимических и экологических параметров стабильности сельского хозяйства.

Объектами наших исследований послужили лугово-бурые оподзоленные почвы, отобранные на многолетнем стационарном полевом опытном участке Приморского научно-исследовательского института сельского хозяйства, и луговые черноземовидные почвы – со стационара Всероссийского научно-исследовательского института сои (ВНИИ сои). Эти почвы для своих регионов являются типичными как в генетическом, так и в агрохимическом отношении. Лугово-бурые почвы (табл. 1) занимают в пахотном фонде Приморья 34,5 %, а вместе с луговыми глеевыми почвами, близкими к лугово-бурым по генезису и плодородию, – 50,7 %. Луговые черноземовидные почвы (табл. 2) в Амурской области составляют 35,8 % от областного пахотного фонда, а вместе с лугово-бурыми – 65 % [9].

Таблица 1

**Физико-химические свойства лугово-бурых почв**

Вариант опыта	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	K <sub>2</sub> O, мг/кг	S	CaO, мг/кг	Гумус, %	pH <sub>сол</sub>	Удельная масса, г/см <sup>3</sup>	Глина, %	Ил, %
Контроль	5	105	14,7	270,4	3,05	5,0	2,50	49	7,0
НПК	13	85	16,1	279,6	3,30	4,4	2,60	44	11,3
НПК + навоз + известь	68	125	18,5	259,3	3,37	5,4	2,45	55	14,0

Примечание. Здесь и в табл. 2 S – сумма поглощенных оснований в мг-экв. на 100 г почвы.

Таблица 2

**Физико-химические свойства лугово-черноземовидных почв**

Вариант опыта	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	K <sub>2</sub> O, мг/кг	S	CaO, мг/кг	Гумус, %	pH <sub>сол</sub>	Удельная масса, г/см <sup>3</sup>
Контроль	21	175,2	19,9	396,6	4	5,1	2,36
NP	23	156,3	22,5	421,8	3,8	5	2,42
NP+навоз	27	178,5	23,4	422,6	4,2	5,1	2,15

Почвенные образцы отбирали с пахотного горизонта, поскольку накопление подвижного, т.е. растворимого в природных растворителях, главным образом в воде, фтора в основном происходит в верхнем слое почвы, и на глубине более 20 см его содержание снижается в 1,5–3 раза. Вероятно, это связано с присутствием в нижележащих горизонтах карбонатов кальция, которые связывают фториды в труднорастворимые комплексы CaF<sub>2</sub> [7].

Основные физико-химические свойства почв, на которых были проведены наши исследования, приведены в табл. 1 и 2. Представленные данные свидетельствуют о том, что почвы резко различаются по плодородию, и в первую очередь по запасам питательных элементов (P, K, Ca) и по сумме поглощенных оснований. Кислотность оказалась примерно одинаковой, а содержание гумуса, как и основных питательных элементов, выше в луговой черноземовидной почве, которая считается наиболее плодородной на Дальнем Востоке.

Схема опыта включала различные варианты, из которых мы выбрали наиболее контрастные: 1) контроль (без удобрений), 2) минеральные удобрения (повышенная доза): НПК – на лугово-бурых почвах, NP – на лугово-черноземовидных; 3) органо-минеральные удобрения: НПК + навоз + известь на лугово-бурых почвах и NP + навоз

на лугово-черноземовидных. Удобрения вносили ежегодно перед посевом сельскохозяйственных культур, навоз и известь всего один раз в конце ротации севооборота (через 5 лет в Амурской области и через 9 лет в Приморье).

Из минеральных удобрений в опыте вносили следующие виды: азотные – аммиачную селитру ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и мочевины или карбамид [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ ], с содержанием азота соответственно 34 и 46 %; фосфорные – суперфосфат двойной с содержанием фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 48 % и хлористый калий с содержанием калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 60 %. Дозы: на лугово-черноземовидных было внесено за ротацию севооборота (5 лет) N – 210, P – 240 кг по действующему началу (д. н.) на 1 га, навоза 24 т/га. На лугово-бурых за одну ротацию севооборота (9 лет) внесено соответственно N – 300, P – 240, K – 150 кг/га, навоза 40 т/га, извести 5,2 т/га. В опыте на стационаре ВНИИ сои калийные удобрения и известь не использовались, поскольку многолетняя практика показала, что на лугово-черноземовидных почвах они неэффективны [11].

Опыт в Приморском крае был заложен в 1941 г. А.Т. Грицуном, и к моменту наших исследований удобрения применялись в течение 74 лет. За это время в интересующих нас вариантах было внесено: навоза 220 т/га, извести 22 т/га и минеральных удобрений: N – 2531, P – 2600, K – 1975 кг/га. Опыт с длительным применением минеральных и органических удобрений в Амурской области был заложен в 1962 г. В.Т. Куркаевым. За 53 года в соответствующих вариантах было внесено 240 т/га навоза и минеральных удобрений: N – 1150, P – 1650 кг/га (по д. н.). Опыты закладывались в трехкратной повторности, с каждой из которых отбирался смешанный образец почвы на глубину пахотного горизонта. Площадь делянки 150 м<sup>2</sup>.

Валовые формы фтора определяли рентгенфлуоресцентным методом, водорастворимый фтор – методом капиллярного электрофореза. Статистическую обработку результатов анализа осуществляли стандартными методами дисперсионного анализа по Б.А. Доспехову [6].

## Результаты исследований и их обсуждение

В 80-е годы минувшего столетия при регулярном применении среднестатистических доз фосфорных удобрений в почвы Дальнего Востока за 1 год поступало от 1,4 до 2,6 кг/га фтора [4]. В последующие годы по разным причинам (в основном рост транспортных и иных расходов, сказавшихся на стоимости удобрений) их применение стало нерентабельным. Поэтому начиная с конца 80-х годов минеральные удобрения в земледелии Дальнего Востока практически не применяются или применяются в ограниченных масштабах, что, безусловно, сказалось на урожаях возделываемых культур, и в том числе на поступлении фтора в пахотные почвы. Отрицательное действие фтора помимо его токсичности проявляется в том, что в больших количествах он может, особенно в известкованных или карбонатных почвах, соединяться с кальцием и прочно связывать фосфор по типу связей, существующих в апатите, из которого, как известно, большинство растений не могут извлекать фосфор. Этим, по-видимому, можно объяснить малую доступность фосфора в так называемых зафосфаченных почвах [2].

В годы наших исследований (2009–2012) концентрация валовых форм фтора в лугово-черноземовидных почвах варьировала на уровне 293–310 мг/кг (табл. 3). Это несколько выше, чем в лугово-бурых оподзоленных, где средняя концентрация этого элемента составила 270–285 мг/кг. Данное явление можно объяснить более высоким содержанием щелочно-земельных элементов (Ca, Ba, Mg) в лугово-черноземовидной почве, с которыми фтор образует прочные и труднорастворимые соединения. Внесение минеральных удобрений практически не отразилось на содержании валового фтора относительно фона, в то время как дополнительное внесение навоза и извести увеличило концентрацию этой формы элемента на 5–10 % по сравнению с контролем. С точки зрения экологии это является

положительным фактом, поскольку образование труднорастворимых и комплексных соединений снижает степень токсического воздействия фтора на почву и произрастающие сельскохозяйственные культуры.

Как мы уже отмечали выше, ПДК для валового F в почве до настоящего времени официально еще не утверждена. По литературным данным, допустимый уровень содержания валовых форм F в почвах составляет 500–600 мг/кг, критический – 600–1000 мг/кг, недопустимый – более 1000 мг/кг [16]. В соответствии с этим количество элемента в исследованных нами почвах находится в пределах фона (кларк для почв России составляет, по А.П. Виноградову, 200 мг/кг, для почв зарубежных государств, по данным разных авторов, он колеблется от 180 до 625 мг/кг). Поэтому содержание валового фтора в пахотных почвах юга Дальнего Востока не превышает предельных концентраций и вполне соответствует допустимому уровню (табл. 3).

Таблица 3

**Содержание валовых и водорастворимых форм фтора в пахотном слое лугово-бурых и лугово-черноземовидных почв (в среднем за 2009–2012 гг.), мг/кг**

Форма фтора	Лугово-бурая			Лугово-черноземовидная		
	Контроль	НPK	НPK+навоз+известь	Контроль	NP	NP+навоз
Валовая	270	283	274	293	310	295
Водорастворимая	0,64	1,15	1,63	0,36	1,30	0,77

Согласно литературным данным, при систематическом внесении суперфосфата или аммофоса, особенно в повышенных дозах, этот элемент способен накапливаться в почве в больших количествах и отрицательно влиять на их плодородие, и в первую очередь на величину урожая и его качество [5, 16, 17].

Известно, что при использовании фосфорных удобрений содержащийся в них водорастворимый фтор слабо мигрирует по почвенному профилю, концентрируясь в основном в пахотном горизонте [13, 16]. Основной причиной фиксации фтора почвой непосредственно в зоне внесения удобрений является его высокая химическая активность, благодаря которой он прочно связывается кальцием, магнием или фосфором. Большая часть этих элементов депонируется в илистой и глинистой фракциях. В связи с этим следует выделить следующие слаборастворимые комплексы: флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), селланит ( $\text{MgF}_2$ ), т.е. фториды щелочноземельных металлов, а также фториды алюминия и железа [8].

В ходе исследований было выявлено, что используемые в опытах системы удобрений способствовали увеличению не только валовых форм фтора, но и водорастворимых. Особенно отчетливо это заметно на вариантах с использованием органоминеральных удобрений, где концентрация этого элемента превосходит таковую в контроле в несколько раз (табл. 3).

Причиной данного явления мог послужить ряд обстоятельств. Известно, что фтор активно накапливается в глинистой и илистой фракциях почвы (до 70 %), в то время как в песчаной фракции его среднее содержание низкое и составляет 0,2–4 % от общего количества элемента [12]. В исследуемых лугово-бурых почвах максимальный процент илистых и глинистых частиц отмечен в вариантах с длительным внесением органоминеральных удобрений и извести. Коэффициент корреляции между содержанием водорастворимого фтора и количеством глины в почве равен 0,8, а с количеством ила – 0,7.

Почвы исследуемых вариантов различались по агрохимическим параметрам, особенно по уровню накопления гумуса, содержанию обменного фосфора и калия. Концентрация калия в почвенном растворе пахотного слоя в варианте с использованием минеральных удобрений составляет 85 мг/кг, в варианте с органоминеральными удобрениями и известью – 125 мг/кг. Известно, что фториды щелочных металлов, к которым относятся K, Li и Na, в отличие от фторидов Ca, Ba и Mg, хорошо растворимы в воде, что увеличивает их миграционную способность в почве. В вариантах с повышенным уровнем калия интенсивность образования его соединений с фтором возрастала, что привело к увеличению

содержания подвижных фторид-ионов. В литературе также встречаются сведения о тесной связи водорастворимого фтора с уровнем обменного калия в почвах [19]. Также обнаружена корреляция водорастворимого фтора с гумусом и суммой поглощенных оснований при высоких уровнях значимости.

### Заключение

Таким образом, длительное и систематическое использование удобрений в опытах Приморского и Амурского стационаров не привело к повышению концентрации водорастворимого фтора в почвах до токсичного уровня. Несмотря на то что содержание этого элемента в почве удобряемых вариантов существенно возросло по сравнению с контролем, тем не менее оно оказалось ниже ПДК (10 мг/кг). Причиной этого могла служить слабая растворимость большинства почвенных минералов и других соединений, содержащих фтор, и как следствие – его слабая миграционная способность в почвенном профиле [19].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Блисковский В.З., Журавлева Э.К. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд Удско-Шантарского бассейна // Фосфориты Дальнего Востока. Владивосток, 1980. С. 111–116.
2. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. Киев: Наук. думка, 1969. 516 с.
3. Гапонюк Э.И., Кузнецова М.В. Влияние фтористого натрия на свойства почвы и развитие некоторых сельскохозяйственных культур // Гигиена и санитария. 1984. № 6. С. 77–79.
4. Голов В.И., Каменщикова Н.М. Фтор в основных компонентах ландшафтов, подверженных промышленным выбросам // Микроэлементы в антропогенных ландшафтах Дальнего Востока. Владивосток, 1985. С. 4–14.
5. Донских И.В. Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор) // Бюл. ВСЦН СО РАМН. 2013. № 3 (91). Ч. 2. С. 179–185.
6. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Колос, 1968. 336 с.
7. Конарбаева Г.А., Якименко В.Н. Изменение содержания галогенов в системе почва–растение в условиях агроценозов // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2014. № 3. С. 23–35.
8. Конарбаева Г.А., Якименко В.Н. Содержание и распределение галогенов в почвенном профиле естественных и антропогенных экосистем юга Западной Сибири // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2012. № 4. С. 21–35.
9. Костенков Н.М., Озобихин В.И. Почвы и почвенные ресурсы юга Дальнего Востока // Почвоведение. 2006. № 5. С. 517–520.
10. Крайнов С.Р. Геохимия фтора в подземных водах районов его месторождений // Геохимия редких элементов подземных вод. М.: Недра, 1973. С. 240–269.
11. Куркаев В.Т. Применение удобрений в Приамурье. Благовещенск: Хабар. кн. изд-во, 1965. 72 с.
12. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 1998. 287 с.
13. Минеев В.Г., Грачева М.К., Ефремов В.Ф. и др. Фтор в почвах и корнеплодах кормовой свеклы // Химия в сельском хозяйстве. 1987. № 2. С. 45–47.
14. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.
15. Соколовский А.М., Яшке А.Л. Технология минеральных удобрений и кислот. М.: Химия, 1979. 384 с.
16. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва–растение. Красноярск, 2012. 146 с.
17. Шелепова О.В., Потатуева Ю.А. Агроэкологическое значение фтора // Агрохимия. 2003. № 9. С. 78–87.
18. Школьник Э.Л., Зимин С.С., Ленников А.М., Кручинин Г.С. Особенности геологического размещения фосфоритов и апатитов Дальнего Востока // Фосфориты Дальнего Востока. Владивосток, 1980. С. 5–14.
19. Якименко В.Н., Конарбаева Г.А. Влияние длительного применения хлористого калия совместно с азотно-фосфорными удобрениями на содержание галогенов и подвижных форм микроэлементов в профиле почвы агроценоза // Агрохимия. 2012. № 12. С. 53–60.