

УДК 57.084.2:577.118:546.06

Поглощение химических элементов корой сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi)

Г. М. СКУРИДИН¹, О. В. ЧАНКИНА², А. А. ЛЕГКОДЫМОВ³, Н. В. БАГИНСКАЯ¹, К. П. КУЦЕНОГИЙ²¹Институт цитологии и генетики Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 10, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: skuridin@bionet.nsc.ru

²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)³Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 11, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 14.07.14; после доработки 20.11.14)

Аннотация

Исследован элементный состав коры сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi), произрастающей в эндемичных условиях Западной Сибири. Методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) определено одновременное количественное содержание K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb в коре и в почве. Установлены коэффициенты биологического поглощения этих элементов. Выявлены видовые особенности поглощения элементов корой сибирской облепихи: повышенная относительно земной фитомассы аккумуляция жизненно необходимых железа, молибдена, хрома и элементов с неустановленной биологической ролью – ниобия, титана и циркония. Показано, что кора сибирской облепихи может служить источником жизненно необходимого хрома в виде легко усваиваемой биогенной формы. Установлено, что кора сибирской облепихи не концентрирует токсичные химические элементы свинец и мышьяк.

Ключевые слова: элементный состав, синхротронное излучение, кора облепихи

ВВЕДЕНИЕ

Кора облепихи уже более полувека привлекает внимание фармакологов благодаря высокой биологической активности, обусловленной ее уникальным химическим составом. Экстракты из коры облепихи проявляют противоязвенную и обезболивающую активность в экспериментах на животных, тормозят рост злокачественных опухолей [1, 2]. Эффективность экстрактов коры связывают с высоким содержанием серотонина, урсоловой кислоты, кумаринов и других биологически активных веществ (БАВ) [3]. Известно, что многие БАВ представляют собой органоминеральные комп-

лексы [4, 5]. Современный рацион питания жителей городов представлен рафинированными продуктами, из которых удалена большая часть БАВ, чем обусловлен хронический дефицит многих жизненно необходимых микроэлементов [5]. Для его компенсации применяются пищевые добавки, в состав которых, как правило, включены микроэлементы в виде простых неорганических соединений. Однако зачастую они малоэффективны из-за слабой ассимиляции человеческим организмом. Более того, некоторые элементы, поступающие в организм в неорганической форме, например хром, никель, кобальт, мышьяк, высокотоксичны, вплоть до мутагенного и канце-

рогенного действия [4, 5]. В связи с этим актуален поиск источников эффективных и безвредных биогенных соединений микроэлементов.

Установлено, что плоды сибирской облепихи могут служить естественным источником биогенных форм эссенциального хрома (примерно 20 % ежесуточной потребности в 100 г плодов) [6]. Листья облепихи богаты хромом (10 г сухой массы обеспечивают 40 % суточной потребности), марганцем (до 70 %) и железом (до 20 %) [7]. Кора облепихи в этом отношении совершенно не исследована.

Цель нашего исследования – определение полного минерального состава коры сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi), выявление закономерностей поглощения элементов корой и оценка удовлетворения этим природным источником потребностей человеческого организма в жизненно необходимых элементах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовали кору облепихи четырех сортов селекции ИЦиГ СО РАН, созданных на основе генофонда алтайских популяций *Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi: Зарница, Зырянка, Красный факел и Сибирский румянец [8]. С трех растений каждого сорта, произрастающих на общей делянке, отбирали одновременно средние пробы коры в фазе полной зрелости плодов. Кору обезвоживали в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы и размалывали на мельнице пропеллерного типа (10 000 мин⁻¹) в течение 30 с. Далее пробы просеивали через сито с размером ячеек 0.5 × 0.5 мм, а отсев использовали для определения элементного состава.

Одновременно отбирали средние пробы почвы массой 300–500 г непосредственно из-под каждого из исследуемых растений с глубины наибольшей плотности ризосферы (10–15 см ниже слоя органической подстилки, почвенный горизонт А1–А2). Тип почвы – серая лесная, рН 5.5. Почву обезвоживали при 105 °С до постоянной массы и просеивали через сито с размером ячеек 0.5 × 0.5 мм. Во избежание абразивного заноса элементов с металлического ножа мельницы пробы почвы

дополнительно не измельчали. Отсев использовали для анализа.

Порошкообразная масса образца в специально сконструированной пресс-форме формировалась в таблетку массой 30 мг и диаметром 1.0 см. Образец помещали во фторопластовые кольца между двумя химически чистыми пленками толщиной 5 мкм.

Элементный состав коры и почвы определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Измерения проводили на станции элементного анализа в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН на накопителе электронов ВЭПП-3 по методике, описанной в работе [9].

Спектр характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения (SXFR) получали под воздействием электронов с энергией 23 кэВ. Показания регистратора фотонов обрабатывали с использованием пакета программ обработки сложных РФА-спектров AXIL (QXAS, МАГАТЭ). Предел обнаружения метода при многоэлементном анализе составляет 10⁻¹⁰ г/г [10]. Концентрацию элементов определяли методом внешнего стандарта. В качестве внешних стандартов, как наиболее близких по составу к определяемым образцам, использованы российские стандарты злаковой травосмеси (СОРМ1 ГСО 8242–2003) для растительных тканей и байкальского ила (БИЛ-1 ГСО 7126–94) для почвенных образцов.

Исследовали количественное содержание 22 химических элементов: К, Са, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb. Для каждого сорта проводили отдельный анализ средней пробы коры и пробы почвы, а затем вычисляли коэффициент биологического поглощения (КБП) элементов. Далее результаты по сортам объединяли и вычисляли среднюю концентрацию и средний КБП по общей выборке сортов. Полученные данные представлены в виде среднего и стандартной ошибки среднего ($M \pm m$).

Для выявления видовых особенностей накопления отдельных элементов корой биологического вида *Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi в качестве эталона использовали известные литературные данные по концентрации элементов в усредненной почве

земной поверхности и фитомассе наземных растений [11–13], по которым вычисляли КБП земной фитомассы.

Коэффициент биологического поглощения (КБП_А) определяется как соотношение концентраций [11]:

$$\text{КБП}_A = C_{A/0} / C_{A/п} \cdot 100 \%$$

где А – химический элемент; $C_{A/0}$ – концентрация элемента в сухом веществе коры; $C_{A/п}$ – концентрация элемента в почве.

Уровень обеспечения потребностей человеческого организма в микроэлементах определяли по официальным нормам физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения РФ [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с исключительно высокой вариацией содержания в литосфере, исследуемые элементы разделены на три группы:

- 1) группа А – концентрация элемента в земной литосфере более 100 мкг/г;
- 2) группа В – от 10 до 100 мкг/г;
- 3) группа С – менее 10 мкг/г.

В табл. 1 приведены сравнительные результаты анализа концентрации элементов в сухом веществе коры облепихи и в почве. Для сравнения показана средняя концентрация элементов в почве и фитомассе Земли [11–13].

ТАБЛИЦА 1

Концентрация элементов групп А, В и С в коре облепихи, коэффициенты биологического поглощения коры (КБП_к), наземной фитомассы (КБП_ф) и суточная потребность (СП) человека, покрываемая 10 г сухой коры облепихи

Элементы	Земная почва,	Погрешность ^а ,	Почва ИЦиГ ^б ,	КБП _ф , %	Кора		
	м. д. [12]				%	мкг/г	КБП _к , %
Группа А							
Fe	40 000	10	23525±938	0.35	110±13	0.46±0.04	100
K	14 000	10	15462±907	100	5090±1152	34.2±9.2	20
Ca	15 000	10	13033±946	120	3522±314	27.2±1.8	35
Ti	5000	10	4623±276	0.02	9.18±1.30	0.19±0.02	Н. о.
Mn	1000	10	772±30	63	18.5±1.9	2.38±0.27	95
Zr	400	5	348±88	0.2	4.96±0.84	1.33±0.23	Н. о.
Sr	250	5	171±5	10	21.2±1.2	12.1±0.4	Н. о.
Группа В							
Zn	90	20	45.5±0.9	111	10.6±1.0	23.2±2.7	0.9
V	90	30	87.3±9.4	1.8	0.18±0.05	0.20±0.04	Н. о.
Cr	70	30	65.5±6.9	0.3	2.98±0.55	4.61±0.78	59
Ni	50	30	42.5±2.4	6.0	1.40±0.18	3.23±0.35	Н. о.
Rb	35	15	60.0±3.3	5.7	4.75±0.62	8.0±1.3	Н. о.
Cu	30	20	20.0±1.1	4.7	2.45±0.09	12.4±0.8	2.5
Y	30	15	23.3±1.2	2.0	0.36±0.16	1.57±0.67	Н. о.
Pb	12	30	11.3±0.1	2.3	0.71±0.19	6.28±1.67	Н. о.
Nb	10	15	11.0±1.3	0.2	0.23±0.03	2.15±0.41	Н. о.
Группа С							
Sc	7.0	30	4.75±1.65	0.11	0.005±0.001	0.27±0.18	Н. о.
Co	8.0	20	9.75±0.25	6.3	0.022±0.003	0.22±0.03	2.2
As	6.0	30	6.28±0.46	3.3	0.057±0.03	0.91±0.42	Н. о.
Se	0.4	30	1.53±0.62	5.0	0.13±0.03	8.5±2.1	1.8
Br	1.0	30	4.38±0.61	1.5	6.84±1.75	15.1±3.2	Н. о.
Mo	1.2	30	0.56±0.13	7.5	0.74±0.10	14.9±2.8	1.1

Примечание. Н. о. – суточная потребность не определена.

^а Допускаемая относительная погрешность метода РФА-СИ при данной концентрации элемента в земной почве [9].

^б Приведены средние значения±стандартная ошибка среднего ($M\pm m$).

Элементы группы А

Железо. По сравнению с другими химическими элементами кора облепихи содержит железо в относительно высокой концентрации (более 100 мкг/г), что обусловлено его широким участием в осуществлении фотосинтеза и многих других метаболических функций зеленых растений [15]. Уровень его поглощения находится под метаболическим контролем ($КБП_{Fe} < 0.5 \%$), благодаря чему в тканях зеленых растений поддерживается оптимальное содержание железа – в пределах 50–300 мкг/г [15, с. 78]. Сухая кора облепихи в количестве 10 г удовлетворяет 11 % суточной потребности человеческого организма в этом важнейшем из микроэлементов.

Калий и кальций аккумулируются корой с $КБП \approx 30 \%$, что существенно ниже по сравнению с $КБП$ этих элементов у листьев сибирской облепихи (168 %) и у земной фитомассы (120 %) [7, 13].

Титан. При довольно высоком содержании в почве (примерно 5000 мкг/г) его концентрация в земных растениях, как правило, незначительна и не превышает 1 мкг/г [13]. Однако концентрация титана в коре сибирской облепихи (более 9 мкг/г) выше его концентрации в плодах (4.8 мкг/г) и листьях (6.7 мкг/г) [6, 7]. Элемент признан нетоксичным, его биологическая роль еще не установлена. Титан наряду с железом, марганцем, хромом и др. относится к переходным элементам, поэтому может участвовать в качестве ферментного кофактора метаболических процессов [15, 16].

Марганец. Общее поступление этого эссенциального элемента в кору облепихи слабое ($КБП_{Mn} \leq 2.4 \%$) и сопоставимо с его поглощением плодами (2.2 %) [6]. Это существенно ниже по сравнению с $КБП_{Mn}$ для листьев (16.7 %) и земной фитомассы (63 %) [7, 12].

Цирконий в коре облепихи содержится в количестве примерно 5 мкг/г. Аккумуляция этого элемента корой приблизительно в 6 раз превышает показатель земной фитомассы и близка по величине к его поглощению листьями [7]. Биологическая роль циркония официально не установлена, но его относительно высокая концентрация в плодах и листьях облепихи [6, 7], а также в лишайниках и

мхах [12] свидетельствует о метаболическом контроле и повышенной потребности этих видов растений в этом химическом элементе.

Стронций – биологический конкурент кальция из-за большого сходства химических свойств. Интенсивность его накопления в коре облепихи близка по величине к среднему показателю земной фитомассы и основных пищевых культур Европы [12, 17].

Элементы группы В

Цинк. Характеризуется относительно высоким поглощением земной фитомассой (почти 100 %) [12], тогда как надземные органы облепихи поглощают этот эссенциальный элемент гораздо слабее (на уровне 20–40 %) [6, 7]. Цинк относится к биологически подвижным элементам, поэтому в разных тканях растения колебания его концентрации незначительны, несмотря на заметные межвидовые различия по этому показателю [17].

Ванадий. Наземные растения поглощают его очень слабо: $КБП_V$ фитомассы не превышает 2 %, что связано с его высокой фитотоксичностью для большинства видов растений [17]. Кора облепихи поглощает ванадий из почвы на порядок меньше по сравнению с фитомассой (на уровне 0.2 %). Столь же низкий уровень поглощения ванадия облепихой обнаружен нами для плодов [6] и листьев [7].

Хром. Будучи компонентом органоминеральных соединений, этот эссенциальный элемент участвует в регуляции метаболизма глюкозы и холестерина у человека и животных [18]. Дефицит хрома в составе так называемого фактора толерантности к глюкозе (GTF) наблюдается при питании рафинированными продуктами и различного рода стрессах, способствует возникновению ряда “болезней цивилизации”, например диабета, атеросклероза и др. [5]. Его концентрация в тканях разных видов растений сильно варьирует. Большинство видов наземных растений поглощают хром слабо (в среднем $КБП_{Cr} = 0.3 \%$), за исключением некоторых бобовых, например фасоли [17]. Кора облепихи накапливает хром в концентрации примерно 3 мкг/г, что в 15 раз превышает его среднюю концентрацию в фитомассе Земли и в 3 раза – концентрацию в морских водорослях [12]. С учетом того, что

листья и плоды облепихи характеризуются также относительно высоким коэффициентом поглощения хрома [6, 7], облепиха и продукты ее переработки представляют интерес как естественный источник биогенной формы этого жизненно необходимого элемента.

Никель. Благодаря переменной валентности, никель играет роль кофактора ряда ферментов, преимущественно в составе уреазы, которая обеспечивает нитрификацию и минерализацию соединений азота [15]. В этой связи он незаменим для всех растительных организмов. Колебания концентрации никеля в коре, листьях и плодах облепихи незначительны – в пределах 1.4–1.7 мкг/г [6, 7].

Медь. Естественная концентрация этого необходимого для всех живых организмов элемента при отсутствии загрязнения почвы промышленными выбросами в большинстве наземных растений невысокая (2–10 мкг/г) [17]. Кора, листья и плоды облепихи также характеризуются слабой интенсивностью поглощения меди, а ее содержание в этих объектах практически одинаковое [6, 7].

Рубидий. Этот щелочной элемент по химическим свойствам сходен с калием, однако не может его заменить в процессах метаболизма. Вследствие этого поглощение рубидия растениями не столь активно и в среднем составляет примерно 60 %, сильно варьируя у разных групп растений [17]. Кора облепихи поглощает его существенно слабее (8 %). Столь же низкий показатель его поглощения характерен для листьев и плодов облепихи [6, 7]. Потребность животных и растений в рубидии не выявлена.

Иттрий. Элемент характеризуется в целом относительно слабым биологическим поглощением. Кора облепихи накапливает его с той же интенсивностью, что листья и плоды [6, 7]. Биологическая роль иттрия еще не установлена, но случаи его избирательного накопления наблюдаются для некоторых видов голосеменных растений [12].

Свинец аккумулируется растениями в зависимости от почвенной концентрации. Фитомасса поглощает его с интенсивностью, в среднем равной 23 % от почвенного содержания. Особенно высокая концентрация свинца наблюдается в тканях растений, произрастающих в экологически неблагоприятных районах [17]. Кора сибирской об-

лепихи поглощает его существенно слабее ($КБП_{Pb} = 6.3 \%$), что характерно также для плодов (2.1 %) и листьев (7.1 %) облепихи [6, 7]. Отметим, что этот элемент признан приоритетным загрязнителем среды с твердо установленным токсичным эффектом. Однако имеются доказательства того, что в микроколичествах (для крыс – не более 0.5 мкг/г в пище) он необходим для обеспечения нормального уровня гемоглобина в крови и общего развития в эмбриогенезе организмов животных [5].

Ниобий. Элемент содержится в земных почвах в невысокой концентрации (примерно 10 мкг/г). Его поглощение растениями в среднем составляет 0.2 % от почвенного содержания [11], но кора, листья и плоды облепихи [6, 7] демонстрируют заметно повышенный уровень поглощения этого элемента – более 2 %. Биологическая роль ниобия практически не исследована, однако обнаружено, что некоторые высшие растения, в частности иванчай (*Chamaenerum angustifolium* L.) и княженика (*Rubus arcticus* L.), обладают способностью к его аккумуляции [19].

Элементы группы С

Бром. Для всех наземных растений характерен эффект его избыточного поглощения из почвы: средний $КБП_{Br}$ фитомассы составляет порядка 150 % [13]. Кора, плоды и листья облепихи в этом плане не исключение [6, 7]. Ежедневная потребность человека в бrome не установлена.

Кобальт. Интенсивность поглощения и концентрация этого важного микроэлемента для разных видов растений сильно варьирует – от 0.01 мкг/г в сухих травах на пастбищах до 200 мкг/г в овощах и фруктах [17]. Кора, как и другие наземные органы облепихи, очень слабо поглощает почвенный кобальт, а его концентрация в этих органах по величине близка к следовой [6, 7].

Молибден. Известно, что облигатная физиологическая потребность растений в молибдене обусловлена вовлеченностью этого элемента в процессы азотфиксации в качестве кофактора ряда ключевых ферментов [15]. При этом его содержание в наземных органах пищевых растений, за исключением бобовых и крестоцветных, очень низкое – в пределах

0.04–0.25 мкг/г [17]. Концентрация молибдена в коре облепихи (0.74 мкг/г) значительно превышает его содержание в листьях (0.07 мкг/г) и плодах (0.25 мкг/г) [6, 7], а КБП_{Мо} коры вдвое превосходит средний показатель земной фитомассы. Он признан жизненно необходимым и для животных организмов, так как входит в состав ксантинооксидазы, альдегидоксидазы и сульфитоксидазы [5]. Сухая кора сибирской облепихи в количестве 10 г обеспечивает более 10 % суточной потребности человека [14].

Селен. Почвы Сибири, включая почву экспериментального участка, обеднены этим элементом. Кроме того, облепиха поглощает его существенно слабее фитомассы, поэтому его концентрация в коре сибирской облепихи, а также в листьях и плодах очень низкая (0.13–0.20 мкг/г) [6, 7].

Скандий и мышьяк характеризуются очень слабой интенсивностью поглощения растениями. Концентрация их в коре облепихи столь мала (0.005–0.06 мкг/г), что находится на нижнем пределе обнаружения этих элементов методом РФА-СИ. Установлено, что мышьяк необходим для осуществления ряда важных функций у животных [5]. Ежедневная потребность человека в мышьяке и скандии не определена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФА-СИ впервые изучен элементный состав коры сибирской облепихи (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *mongolica* Rousi) и получены данные по количественному содержанию 22 химических элементов: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb. Выявлена также интенсивность биологического поглощения этих элементов облепихой из почвы.

Показано, что кора сибирской облепихи характеризуется избирательностью в накоплении разных элементов. Наблюдается избыточное накопление брома относительно его почвенного содержания, что сопоставимо с показателем усредненной земной фитомассы. Обнаружены особенности накопления отдельных элементов: высокая аккумуляция хрома, ниобия, титана и циркония, тогда как поглощение кобальта и марганца многократно ниже

уровня средней фитомассы. При этом кора, как и другие надземные органы облепихи [6, 7], не накапливает токсичные свинец и мышьяк.

Кора сибирской облепихи может служить хорошим источником жизненно необходимого хрома в биогенной, легко усваиваемой форме: 10 г сухой коры обеспечивают примерно 60 % суточной потребности в этом элементе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Амосова Е. Н. Антиметастатическая активность препаратов природного происхождения: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2007. 50 с.
- 2 Гольдберг Е. Д., Амосова Е. Н., Зуева Е. П., Разина Т. Г., Крылова С. Г., Рейхарт Д. В. // Бюлл. экспер. биологии и медицины. 2004. Т. 138, № 9. С. 324–332.
- 3 Турецкова В. Ф. Теоретическое и экспериментальное обоснование рационального использования коры и побегов облепихи крушиновидной и коры осины обыкновенной: Автореф. дис. ... д-ра фарм. наук. Пермь, 2001. 43 с.
- 4 Ловкова М. Я., Рабинович А. М., Пономарева С. М., Бузук Г. Н., Соколова С. М. Почему растения лечат. М.: Наука, 1989. С. 24–36.
- 5 Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
- 6 Скуридин Г. М., Чанкина О. В., Легкодымов А. А., Багинская Н. В., Креймер В. К., Куценогий К. П. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 1. С. 1–8.
- 7 Скуридин Г. М., Чанкина О. В., Легкодымов А. А., Багинская Н. В., Куценогий К. П. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 1. С. 1–5.
- 8 Шапов Н. С., Белых А. М. // Сб. "Облепиха в лесостепи Приобья". Новосибирск: СО РАСХН, СО РАН, 1999. С. 50–55.
- 9 Дарьин А. В., Ракшун Я. В. // Науч. вестн. НГТУ. 2013. № 2(51). С. 112–118.
- 10 Паспорт станции локального и сканирующего рентгенофлуоресцентного элементного анализа ЦКП СЦСТИ. URL: <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/stations/passport/3/>
- 11 Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. С. 702.
- 12 Bowen H. J. M. Trace Elements in Biochemistry. London-N. Y.: Acad. Press, 1966. P. 274.
- 13 Ковальский В. В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. С. 299.
- 14 Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации МР 2.3.1.2432–08 от 18 декабря 2008. М., 2008. С. 14–16.
- 15 Битюцкий Н. Б. Необходимые микроэлементы растений. М.: Наука, 2005. 256 с.
- 16 Ленинджер А. Л. Основы биохимии. Т. 1. М.: Мир, 1985. С. 295–296.
- 17 Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
- 18 Schroeder H. A., Buckman J., Tipton I. H. // J. Chron. Dis. 1962. Vol. 15. P. 941–964.
- 19 Тютютина Н. А., Алесковский В. Б., Васильев П. И. // Геохимия. 1959. № 6. С. 550–554.