

Д.В. Киселева<sup>1</sup>, Е.С. Шагалов<sup>1,2</sup>, Т.Г. Окунева<sup>1</sup>,  
Н.Г. Солошенко<sup>1</sup>, А.Д. Рыбакова<sup>1,3</sup>, Е.А. Панкрушина<sup>1,3</sup>,  
А.Д. Рянская<sup>1</sup>, В.С. Игошева<sup>1,3</sup>, А.К. Фокина<sup>1</sup>, В.П. Федорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии  
им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
Kiseleva@igg.uran.ru

<sup>2</sup> – Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

## Распределение изотопов биодоступного стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Sr изоскейпы) на территориях Уральского региона, Причерноморья и Кавказа

D.V. Kiseleva<sup>1</sup>, E.S. Shagalov<sup>1,2</sup>, T.G. Okuneva<sup>1</sup>,  
N.G. Soloshenko<sup>1</sup>, A.D. Rybakova<sup>1,3</sup>, E.A. Pankrushina<sup>1,3</sup>,  
A.D. Ryanskaya<sup>1</sup>, V.S. Igosheva<sup>1,3</sup>, A.K. Fokina<sup>1</sup>, V.P. Fedorova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Zavaritsky Institute of Geology and  
Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> – Urals State Mining University, Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> – Urals Federal University, Yekaterinburg, Russia

## $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bioavailable strontium ratios (Sr isoscapes) of the Urals, Black Sea region and Caucasus

**Abstract.** Samples, which characterize bioavailable strontium (vegetation, soil, surface and underground water, as well as bone and dental remains of modern fauna, mollusk shells, and rocks), were collected as part of a project aiming to mapping isoscapes for various regions of the Russian Federation. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios are determined using MC-ICP-MS. The Sr isoscapes are constructed for the Urals, Black Sea region and Caucasus. The database on bioavailable strontium created on the basis of the analysis of this collection can be used to study the origin and mobility of groups and individuals in archeology, ecology, as well as to authenticate and identify counterfeit food products, and assess the scale of anthropogenic pollution of water resources.

Изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  демонстрируют уникальные закономерности вариаций на земной поверхности в зависимости от геологического возраста и литологии подстилающих пород, которые с различной степенью достоверности могут быть предсказаны и смоделированы [Bataille, Bowen, 2012; Bataille et al., 2020]. По мере взаимодействия горных пород с гидросферой, атмосферой и биосферой стронций из коренных пород переносится в другие поверхностные резервуары, такие как почвы и растения [Bataille et al., 2020].

В последние несколько десятилетий исследователи из различных областей науки широко используют потенциал изотопных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для отслеживания мобильности и/или географического происхождения биогенных образцов для решения новых вопросов в экологии и палеоэкологии, археологии, криминалистике, аутентификации пищевых продуктов [Bentley, 2006; Hobson et al., 2010]. Так, изотопы стронция являются надежным инструментом идентификации взаимодействий водных бассейнов и водоносных горизонтов в различных гидрологических системах (поверхностные, подземные воды) [Frost, Toner, 2004; Zieliński et al., 2018]. В экологических исследованиях изотопы стронция маркируют антропогенный вклад от минеральных удобрений, рудничных, промышленных сточных и муниципальных канализационных вод, а также жидкостей гидроразрыва [Zieliński et al., 2018]. Отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  позволяют подтверждать происхождение или выявлять контрафактную продукцию растительного и животного происхождения (сыр, вино, соки, кофе, оливковое масло и др.),

а также минеральную воду. В биологии и палеоэкологии изотопы стронция используются для изучения миграций современных и вымерших животных и птиц [Price et al., 2002], а в судебно-криминалистических исследованиях и экспертизе могут быть полезны при идентификации неопознанных трупов [Rauch et al., 2007].

Все эти приложения основаны на сравнении  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  исследуемого образца с изотопными отношениями стронция в его потенциальных источниках (фоновые или базовые линии). Стронций поступает из пород в воду или почву посредством процессов выветривания, оказываясь доступным для дальнейшего поглощения растениями и животными (биодоступным) [Frei, Frei, 2010]. Эти данные используются для выявления источников происхождения в гидрологических, аграрных и археологических исследованиях [Frei, Frei, 2010].

Для оценки  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  биодоступного стронция используется ряд материалов – зубные и костные ткани ископаемых и современных животных, поверхностная и подземная вода, почва, растительность, раковины моллюсков. Образцы современной фауны также могут служить оценкой локального биодоступного стронция, но они в совокупности с почвами и растительностью могут быть подвержены влиянию промышленной (антропогенной) деятельности, например, использование фосфатных или известковых удобрений может изменять изотопный состав стронция всей современной экосистемы [Maurer et al., 2012; Thomsen, Andreasen, 2019].

Вышеописанные материалы окружающей среды (прокси) могут использоваться как по отдельности, так и в комбинации друг с другом для оценки локальных базовых линий биодоступного стронция [Grimstead et al., 2017; Ladegaard-Pedersen et al., 2020]. При этом отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в каждой конкретной пробе не является результатом процессов изотопного фракционирования, а отражает смешение изотопно-различных источников стронция [Bataille et al., 2020].

Итогом исследования таких прокси являются карты распределения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , или изоскейп (*isoscapes*, *iso* – *isotope*, *scape* – *landscape*), представляющих собой линии/области с известными изотопными отношениями биодоступного стронция на различных территориях.

В рамках работ по построению изоскейп для различных регионов Российской Федерации коллективом авторов ежегодно проводятся полевые экспедиции, осуществлен сбор образцов, характеризующий биодоступный стронций (растительность, почва, поверхностная и подземная вода, а также костные и зубные остатки современной фауны, раковины моллюсков, горные породы) на территориях Курганской, Свердловской, Оренбургской и Ростовской областей, Пермского края. Начат сбор образцов в отдельных районах Челябинской, Тюменской, Омской областей и республики Башкортостан. В инициативном порядке участниками научного коллектива собраны образцы с Полярного Урала (Салехард, Шурышкарский район, Ямало-Ненецкий автономный округ), Камчатки (отдельные районы). На территории российского Причерноморья и западного Кавказа (Краснодарский край, Ставропольский край, республики Крым и Адыгея, КЧР, КБР). Получено несколько пересечений через западную часть Кавказских гор.

Пробоподготовка и анализ микроэлементного и изотопного состава стронция проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). На всех стадиях анализа использовалась ультрачистая деионизованная вода из установки Arrium®pro (Sartorius) ( $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Кислоты марки ОСЧ ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ) предварительно дважды очищались методом дистилляции при температуре, не доходящей до точки кипения (*sub-boiling distillation*), в системах очистки (Savillex, Berghof). Лабораторная посуда и материалы, соприкасающиеся с реагентами и образцами, изготовлены из PFA (ПФА, перфторалкоксидный полимер) (Savillex, США), PTFE (ПТФЭ, политетрафторэтилен), полипропилена и кварца. Для хроматографии использовались полипропиленовые

хроматографические колонки (Triskem) с двумя 35 мкм полиэтиленовыми заглушками-фри-тами, заполненные смолой SR (100–200 меш, Triskem). Измерения изотопного состава стронция проводили из 3 %-го азотнокислого раствора на магнитосекторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) с двойной фокусирующей Neptune Plus (Thermo Fischer) с автоматической системой ввода образцов ASX 110 FR (Teledyne CETAC) с PFA микропотоковым распылителем (50 мкл/мин) и кварцевой распылительной камерой. Для коррекции масс-дискриминации использовали комбинацию бреккетинга и нормализации по экспоненциальному закону  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ . Результаты дополнительно корректировались методом бреккетинга с использованием изотопного стандарта карбоната стронция NIST SRM 987.

С использованием программного обеспечения Surfer построены карты распределений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  на территориях исследованных регионов России. Для интерполяции первичной карты вариаций изотопов стронция использован метод кригинга (кригинг с неизвестным средним) с линейной вариограммой. Подобная коллекция образцов биодоступного стронция по широте охвата территорий является уникальной для Российской Федерации. Созданная на основе анализа такой коллекции база данных по биодоступному стронцию может быть использована для исследования происхождения и мобильности групп и отдельных индивидов в археологии, экологии, а также для аутентификации и выявления фальсификатов пищевых продуктов, оценки масштабов антропогенного загрязнения водных ресурсов.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 22-18-00593.*

## Литература

*Bataille C.P., Bowen G.J.* Mapping  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variations in bedrock and water for large scale provenance studies // *Chemical Geology*. 2012. Vol. 304–305. P. 39–52.

*Bataille C.P., Crowley B.E., Wooller M.J., Bowen G.J.* Advances in global bioavailable strontium isoscapes // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2020. Vol. 555. 109849.

*Bentley R.A.* Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: a review // *Journal of Archaeological Method and Theory*. 2006. Vol. 13. P. 135–187.

*Frei K.M., Frei R.* The geographic distribution of strontium isotopes in Danish surface waters – A base for provenance studies in archaeology, hydrology and agriculture // *Applied Geochemistry*. 2010. Vol. 26. P. 326–340.

*Frost C.D., Toner R.N.* Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing // *Ground Water*. 2004. Vol. 42. P. 418–432.

*Grimstead D.N., Nugent S., Whipple J.* Why A standardization of strontium isotope baseline environmental data is needed and recommendations for methodology // *Advances in Archaeological Practice*. 2017. Vol. 5. P. 184–195.

*Hobson K.A., Barnett-Johnson R., Cerling T.* Using isoscapes to track animal migration / In: *Isoscapes: Understanding Movement, Pattern, and Process on Earth through Isotope Mapping*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2010. P. 273–298.

*Ladegaard-Pedersen P., Achilleos M., Dörflinger G. et al.* A strontium isotope baseline of Cyprus. Assessing the use of soil leachates, plants, groundwater and surface water as proxies for the local range of bioavailable strontium isotope composition // *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 708. 134714.

*Maurer A.-F., Galer S.J.G., Knipper C. et al.* Bioavailable  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in different environmental samples: Effects of anthropogenic contamination and implications for isoscapes in past migration studies // *Science of The Total Environment*. 2012. Vol. 433. P. 216–229.

*Price T.D., Burton J.H., Bentley R.A.* The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration // *Archaeometry*. 2002. Vol. 44. P. 117–136.

*Rauch E., Rummel S., Lehn C., Buttner A.* Origin assignment of unidentified corpses by use of stable isotope ratios of light (bio-) and heavy (geo-) elements – a case report // *Forensic Science International*. 2007. Vol. 168. P. 215–218.

Thomsen E., Andreassen R. Agricultural lime disturbs natural strontium isotope variations: Implications for provenance and migration studies // Science Advances. 2019. Vol. 5. eaav8083.

Zieliński M., Dopieralska J., Belka Z. et al. Strontium isotope identification of water mixing and recharge sources in a river system (Oder River, central Europe): A quantitative approach // Hydrological Processes. 2018. Vol. 32. P. 2597–2611.

*А.А. Глухова<sup>1</sup>, Д.В. Киселева<sup>1,2</sup>, М.С. Глухов<sup>2,3</sup>,  
Т.Г. Окунева<sup>2</sup>, А.Д. Рыбакова<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup> – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия  
linaa\_andreevna@mail.ru*

*<sup>2</sup> – Институт геологии и геохимии*

*им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

*<sup>3</sup> – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*

### **Применение изотопных и микроэлементных методов анализа в геоэкологических исследованиях продуктов пчеловодства и биомониторинге окружающей среды**

*А.А. Glukhova<sup>1</sup>, D.V. Kiseleva<sup>1,2</sup>, M.S. Glukhov<sup>2,3</sup>,  
T.G. Okuneva<sup>2</sup>, A.D. Rybakova<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup> – Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

*<sup>2</sup> – Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

*<sup>3</sup> – Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia*

### **Application of isotopic and microelement analyses in geocological studies of apicultural products and environmental biomonitoring**

**Abstract.** The microelement composition and isotopic ratios (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) of bee tissues and apicultural products from the Perm krai, Republic of Bashkortostan, and Krasnodar krai are studied. The statistical data allow the classification of meads.

В последние годы подтверждение аутентичности и возможность отслеживания происхождения пищевых продуктов стали ключевыми требованиями для потребителей и производителей в масштабах всей планеты. Исторически продукты питания были привязаны к конкретным географическим регионам, но эти связи со временем утрачивались, главным образом, из-за процессов глобализации в пищевой промышленности. В свете увеличения глобальной торговли регулирование производства пищевых продуктов становится более значимым, и, следовательно, возникает повышенная потребность в создании новых методов и стратегий, способных выявлять происхождение продуктов питания, их источники или системы сельского хозяйства [Vagóni et al., 2015; Панасюк и др., 2023].

Мед и другие продукты пчеловодства, обладая высокой стоимостью, привлекают внимание в контексте оценки их подлинности, включая географическое происхождение и цветочные источники. Химический состав меда обычно связан с его ботаническим происхождением и в меньшей степени, с географическим регионом сбора, т. к. окружающая среда (например, почва и климат) определяет растительность, благоприятную для производства меда [Zhou et al., 2018; Magdas et al., 2021; Панасюк и др., 2023]. Мед содержит от 0.04 до 0.2 мас. % различных микроэлементов. Состав почвы, обусловленный геохимическими и геологическими особенностями, такими как региональная геология и климатические изменения, оказывает