

 **$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ISOTOPE RATIOS IN THE RIVER WATERS OF THE SOUTHERN URALS****D.V. Kiseleva** ¹✉, **E.S. Shagalov** ¹, **T.G. Okuneva** ¹, **N.G. Soloshenko** ¹, **A.D. Ryanskaya** ¹,
E.A. Pankrushina ¹, **S.V. Karpova**¹, **K.K. Urazova**¹, **A.R. Sidoruk**²

¹Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

²Ural Federal University, 19 Mira St, Ekaterinburg 620002, Russia

ABSTRACT. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios are widely used to identify strontium sources and study strontium behaviour in (bio)geochemical cycles. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in surface waters can reflect the average composition of bioavailable (i.e. available for further absorption by plants and animals) strontium in the catchment specific area. Based on those $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, the regional maps of the bioavailable strontium distribution (strontium isoscapes) can be compiled. A complex block structure characterizes the Ural mountain system. Individual parts (blocks) are composed of rocks of various ages, genesis and geochemical characteristics, which can radically change at a distance of several tens of kilometres. Such variability would be reflected in strontium isotopic ratios, thus making it possible to determine the local isotopic signatures of bioavailable strontium.

This work aimed to study $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the water in the rivers of the Southern Urals. We determined the contents and isotopic ratios of strontium in river water samples collected from the territories of the Orenburg and Chelyabinsk regions and the Republic of Bashkortostan in 2019–2020.

For the first time in the surface water of the rivers in the Southern Urals (Ural, Belaya, Tobol, Karagaily-Ayat, Sim, and others), the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios have been determined, and their variations have been analyzed. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values vary in the range 0.70666–0.71063 (average 0.70908) for the rivers of the Urals basin, 0.70749–0.71058 (average 0.70924) for the Kama-Volga basin, 0.70946–0.71176 (average 0.71071) for the Tobol basin. Such features of the strontium isotopic composition may be due to the influence of underlying rocks of the catchment area drained by river water. The data obtained can be used to identify the sources of strontium input into the water system during hydrological and environmental studies; to confirm the authenticity of food products of plant and animal origin; to carry out comparisons in the studies of the migration of ancient people and animals, as well as to determine the raw material areas for the production of vegetable and woollen textiles and wooden products in antiquity.

KEYWORDS: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; bioavailable strontium; river water; Southern Urals

FUNDING: The study is supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 20-09-00194) and performed within the state task of the IGG UB RAS AAAA-A18-118053090045-8 at the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-680).

SHORT COMMUNICATION

Received: December 7, 2021

Revised: December 20, 2021

Accepted: December 30, 2021

Correspondence: Daria V. Kiseleva, podarenka@mail.ru

FOR CITATION: Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Okuneva T.G., Soloshenko N.G., Ryanskaya A.D., Pankrushina E.A., Karpova S.V., Urazova K.K., Sidoruk A.R., 2022. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios in the River Waters of the Southern Urals. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0602. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0602

ИЗОТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ СТРОНЦИЯ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ В ВОДЕ РЯДА РЕК ЮЖНОГО УРАЛА

Д.В. Киселева¹, Е.С. Шагалов¹, Т.Г. Окунева¹, Н.Г. Солошенко¹, А.Д. Рянская¹,
Е.А. Панкрушина¹, С.В. Карпова¹, К.К. Уразова¹, А.Р. Сидорук²

¹Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

²Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

АННОТАЦИЯ. Изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ широко используются для выявления источников стронция и исследования его поведения в (био)геохимических циклах, а в поверхностных водах они могут отражать усредненный состав биодоступного (доступного для дальнейшего поглощения растениями и животными) стронция на конкретной территории водосбора, на основании чего могут быть составлены региональные карты распределения биодоступного стронция (Sr изоскейпы). Уральская горная система характеризуется блочной структурой, отдельные части (блоки) которой сложены разнообразными по возрасту, генезису и геохимическим особенностям горными породами, которые могут радикально изменяться на расстоянии нескольких десятков километров. Такая вариативность будет отражаться и в изотопных отношениях стронция, что позволит с достаточно высокой точностью определить локальные метки биодоступного стронция.

Целью работы являлось исследование изотопных отношений стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в воде ряда рек Южного Урала. В образцах речной воды, отобранных в 2019–2020 гг. с территорий Оренбургской и Челябинской областей и Республики Башкортостан, определены содержания (квадрупольная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) и изотопные отношения стронция (мультиколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и термоионизационная масс-спектрометрия после хроматографического выделения стронция).

Впервые в поверхностной воде ряда рек Южного Урала (Урал, Белая, Тобол, Карагайлы-Аят, Сим и др.) определены изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и проанализированы их вариации. Для рек бассейна р. Урал значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варьируются в диапазоне 0.70666–0.71063 (среднее 0.70908), для бассейна р. Кама – 0.70749–0.71058 (среднее 0.70924), для бассейна р. Тобол – 0.70946–0.71176 (среднее 0.71071). Подобные особенности изотопного состава стронция могут быть обусловлены типом подстилающих горных пород водосбора, дренируемых речной водой. Полученные данные могут быть использованы для выявления источников поступления стронция в водную систему при гидрологических и экологических исследованиях, для подтверждения аутентичности пищевых продуктов растительного и животного происхождения, для проведения сопоставлений при исследованиях миграций древних людей и животных, а также для определения сырьевых ареалов для производства растительного и шерстяного текстиля, деревянных изделий в древности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; биодоступный стронций; речная вода; Южный Урал

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-09-00194, в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № АААА-А18-118053090045-8 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиогенные изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ широко используются для выявления источников стронция и исследования его поведения в (био)геохимических циклах. Так, изотопы стронция являются надежным инструментом идентификации взаимодействия 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), 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].

Стронций поступает из пород в воду или почву посредством процессов выветривания, оказываясь доступным для дальнейшего поглощения растениями и животными (биодоступным) [Frei K.M., Frei R., 2010]. Для оценки $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ биодоступного стронция используется целый ряд материалов – зубные и костные ткани ископаемых и современных животных, поверхностная и подземная вода, почва, растительность, раковины

моллюсков. Эти данные используются для выявления источников происхождения в гидрологических, аграрных и археологических исследованиях [West et al., 2010; Frei K.M., Frei R., 2010].

Изотопные отношения стронция в поверхностных водах малых водотоков могут отражать усредненный состав биодоступного стронция на конкретной территории водосбора, в отличие от водотоков крупных рек, усредняющих изотопно-геохимические данные с больших площадей [Scharlotta, Weber, 2014]. Поскольку вода имеет четко идентифицируемое и подтвержденное происхождение и отражает фоновые величины биодоступного стронция с большей хронологической устойчивостью, она может давать более точную картину биодоступных геохимических трассеров в древности даже по сравнению с современной или археологической фауной [Scharlotta, Weber, 2014; Frei K.M., Frei R., 2010].

Уральский регион, протянувшийся между Восточно-Европейской и Западно-Сибирской равнинами, является уникальным комплексным геологическим, географическим, историческим и экономическим объектом. Основная часть региона – Уральская горная система – характеризуется блочной структурой, отдельные части (блоки) которой сложены разнообразными по возрасту, генезису и геохимическим особенностям горными породами, которые могут радикально изменяться на расстоянии нескольких десятков километров (например [Puchkov, 2000; и др.]). Такая вариативность будет отражаться и в изотопных отношениях стронция, что позволит с достаточно высокой точностью определить локальные метки биодоступного стронция.

Цель работы – исследование изотопных отношений стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в воде ряда рек Южного Урала (Урал, Белая, Сим, Тобол и др.).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы речной воды (15 шт.) были отобраны в июле – августе 2019 и 2020 гг. (рис. 1) на территориях Оренбургской и Челябинской областей и Республики Башкортостан. Для сопоставительных целей приведены данные по рекам Яндырка, Акмулла, Журумбай и Карагайлы-Аят, полученные ранее [Kiseleva et al., 2018]. Для рек по возможности опробовались основное русло и притоки. Координаты мест отбора зафиксированы GPS-датчиком мобильных телефонов. Образцы отбирали в полипропиленовые пробирки объемом 50 см^3 , консервировали 1 см^3 дважды перегнанной концентрированной азотной кислоты HNO_3 и запечатывали лентой фторопластового уплотнительного материала (ФУМ).

Измерения содержания стронция и изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ проведены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) в блоке чистых помещений (классы 6 и 7 ИСО). В отфильтрованных через фильтр «синяя лента» образцах воды проводили определение содержания стронция методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на

масс-спектрометре NexION 300S в режиме количественного анализа. Для градуировки масс-спектрометра использовался стандартный образец (Inorganic Ventures) с содержанием стронция 10 мкг/л . Индий (10 мкг/л) использовался в качестве элемента внутреннего стандарта. Исходя из полученных содержаний стронция, рассчитывали коэффициенты упаривания для хроматографического выделения стронция из воды. Хроматографическое выделение стронция на смоле SR (Triskem) проведено по одностадийной схеме [Kasyanova et al., 2019; Muynck et al., 2009].

Измерения изотопного состава стронция проводили на магнитосекторном мультиколлекторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) Neptune Plus и термоионизационном (ТИМС) Triton Plus. Для ТИМС стронций наносили в 1 мкл 3%-ной HNO_3 с активатором Ta_2O_5 на Re ленту-испаритель и проводили измерение в статическом режиме (90 циклов, 8 с интеграции, 30 с базовая линия). Коррекция на изотопное масс-фракционирование при измерении изотопного состава стронция проводилась нормированием по $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375209$ по экспоненциальному закону [Nier, 1938]. Значение изотопного стандарта Sr NIST 987 на время проведения исследований $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710257\pm 18$ (2 SD, N=8).

Для коррекции масс-дискриминации в МК-ИСП-МС использовали комбинацию бреккетинга и нормализации по экспоненциальному закону $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375209$ [Nier, 1938]. Результаты дополнительно корректировались методом бреккетинга с использованием изотопного стандарта карбоната стронция NIST SRM 987 на среднюю величину отклонения от референтного значения 0.710245 (согласно базе данных GeoReM, <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>) для каждых двух проб, взятых «в вилку» между измерениями NIST SRM 987. Для контроля измерений изотопного состава стронция изотопный стандарт NIST SRM 987 регулярно измерялся на протяжении длительного времени (в течение 2020 г.): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71025$, $2\text{SD}=0.00012$ (104 измерения в двух параллелях). Неопределенность в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (2σ) для NIST SRM-987 составила $\pm 0.003\%$.

Бланк по стронцию составил 0.4 нг , что является пренебрежимо малой величиной для оказания значимого влияния на результаты изотопного анализа при среднем содержании стронция в пробе 0.6 мкг .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания стронция (мг/л) и изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в исследованных пробах приведены в табл. 1.

Бассейн р. Урал. Река Урал берет начало на склонах вершины Круглая сопка хребта Уралтау в Учалинском районе Башкортостана, сложенного метаморфическими породами докембрийского возраста. До г. Магнитогорска р. Урал протекает по вулканогенно-осадочным толщам девонского возраста с большими вариациями радиогенных отношений – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $0.70368\text{--}0.72749$

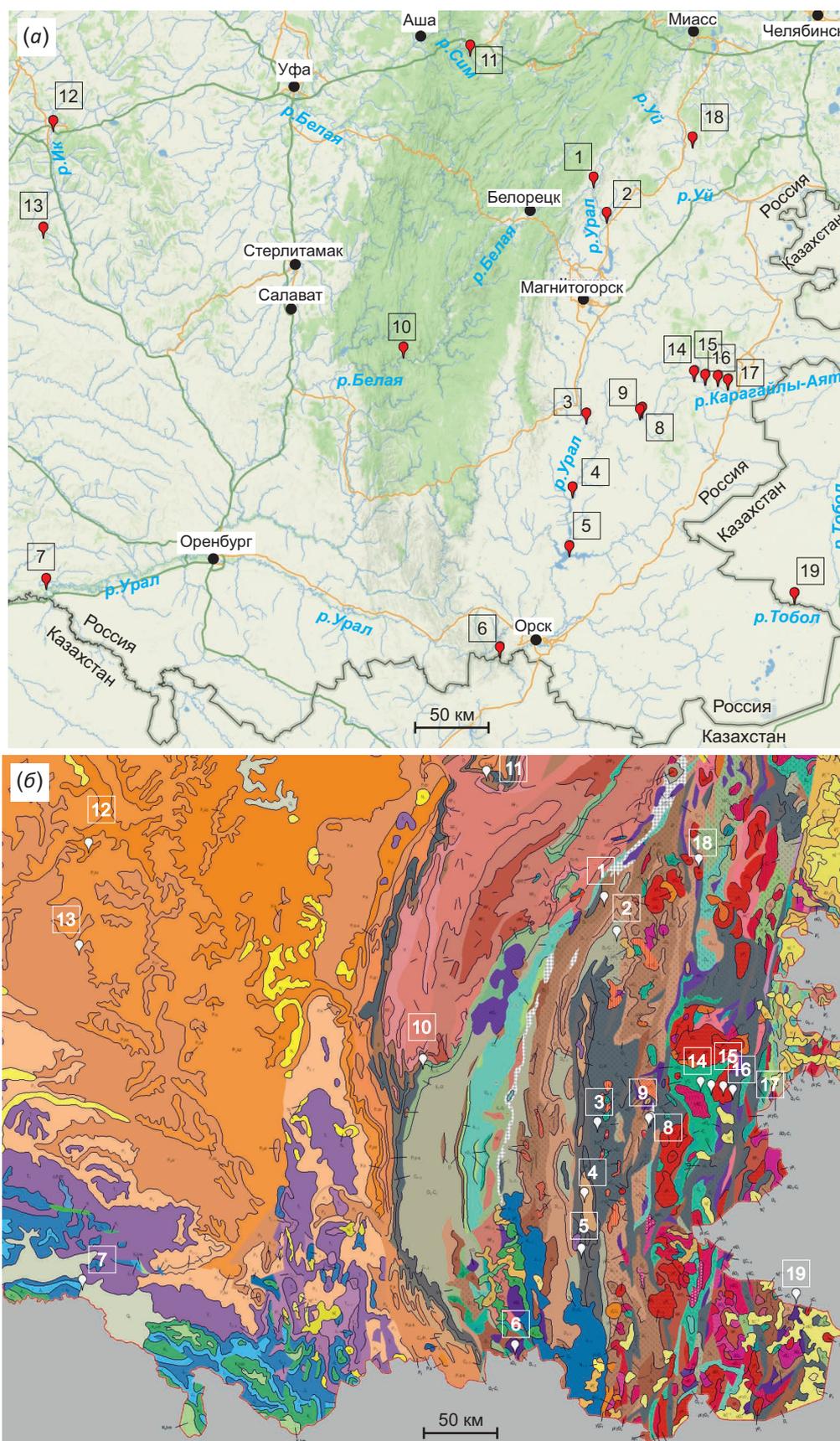


Рис. 1. Топографическая карта Южного Урала с речной системой (номера точек соответствуют порядковым номерам в табл. 1) (а) и фрагмент геологической карты Южного Урала (б) [Petrov, 2016]. Условные обозначения: <https://vsegei.ru/ru/info/atlas/geol>.

Fig. 1. Topographic map of the Southern Urals with river system (point numbers correspond to the serial numbers in Table 1) (a) and the fragment of the geological map of the Southern Urals (b) [Petrov, 2016]. For legend see <https://vsegei.ru/ru/info/atlas/geol>.

Таблица 1. Результаты определения содержания стронция (мг/л) и изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в исследованных пробах речной воды Южного Урала**Table 1.** Sr concentrations (mg/l) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in the studied samples of river water collected in the Southern Urals

№ пп	Шифр	Место отбора	Бассейн	Координаты, град.		Sr±U _{exp} , мг/л*	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ±SE, abs**
				Широта	Долгота		
1	М-1	р. Урал		54.095247	59.067524	0.24±0.04	0.71063±0.00001
2	ВУр-1	р. Урал		53.874372	59.204794	0.24±0.04	0.70955±0.00001
3	У-1	р. Урал		52.616366	58.987698	0.49±0.10	0.70878±0.00002
4	Пок-4	р. Урал, Ириклинское вдхр.		52.140260	58.845540	0.51±0.09	0.70915±0.00002
5	Иркл-5	р. Урал, Ириклинское вдхр.	р. Урал	51.762645	58.812380	0.40±0.07	0.70892±0.00001
6	Горю-3	р. Урал		51.100952	58.090813	0.47±0.09	0.70902±0.00001
7	УРА-1	р. Урал		51.548070	53.366710	0.70±0.13	0.70666±0.00002
8	Арк-1	р. Утяганка		52.650673	59.573681	1.20±0.22	0.70976±0.00001
9	Арк-6	р. Большая Караганка		52.642906	59.551382	1.00±0.18	0.70928±0.00001
10	Белая	р. Белая		53.033431	57.084380	0.20±0.04	0.71058±0.00004
11	Гамаза	р. Сим		54.899201	57.781213	0.10±0.02	0.70987±0.00001
12	Октяб-3	р. Ик	р. Кама	54.443611	53.437531	4.40±0.80	0.70749±0.00001
13	Покр-Абд-1	р. Булатовка		53.782846	53.329873	0.39±0.07	0.70903±0.00001
14	НП5-1	р. Яндырка		52.885362	60.118417	0.37±0.07	0.71095±0.00002
15	К-7-1	р. Акмулла		52.860785	60.229995	0.30±0.05	0.71111±0.00001
16	В5-1	р. Журумбай		52.855691	60.362146	0.11±0.02	0.71134±0.00001
17	В13-1	р. Карагайлы-Аят	р. Тобол	52.830321	60.468055	0.32±0.06	0.71176±0.00001
18	Иматка	р. Иматка, приток р. Уй		54.341544	60.098926	0.90±0.16	0.70946±0.00002
19	Тоб-3	р. Тобол		51.455075	61.158646	2.00±0.40	0.70965±0.00001

Примечание. *U_{exp} – расширенная неопределенность (expanded uncertainty), фактор охвата k=2, доверительная вероятность 95 %. **SE, abs – стандартная ошибка среднего значения единичного измерения (standard error of the mean).

Note. *U_{exp} – expanding uncertainty, coverage factor k=2, confidence probability 95 %. **SE, abs – standard error of the mean.

[Seravkin et al., 2003], а между Магнитогорском и Орском река вскрывает преимущественно вулканогенные и осадочные толщи каменноугольного периода, а в некоторых участках – вулканиты девона, обогащаясь стронцием с пониженным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношением. После г. Орска река резко поворачивает на запад и протекает в Губерлинских горах, сложенных гипербазитами среди вулканогенно-осадочных силурийско-девонских комплексов. Они имеют промежуточные значения концентраций стронция (0.47 мг/л) и изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (порядка 0.709). После впадения р. Киндерля на пути течения р. Урал развиты терригенно-осадочные толщи предуральского краевого прогиба нижнедевонско-нижнепермского возраста. В районе п. Беяевка в разрезе добавляются триасово-юрские отложения. Здесь река снова обогащается стронцием из карбонатсодержащих толщ с низким, вплоть до 0.70662, изотопным отношением. Незначительные вариации изотопного отношения и содержания стронция в воде р. Урал в пределах от г. Магнитогорска до г. Орска связаны с привнесением материала различающимися по геохимическому составу левыми и правыми притоками, берущими начало в различных геолого-геодинамических блоках Южного Урала (рис. 2, а).

Реки Большая Караганка (в верховье р. Караганка) и Утяганка (левый приток) относятся к речному

бассейну реки Урал, протекают в Челябинской области через осадочные породы раннекаменноугольного возраста и вулканогенные и вулканогенно-осадочные комплексы позднего девона. Истоки рек приурочены к территории Суондукского тоналитового массива. На возвышенном мысу, образованном слиянием рек Большая Караганка и Утяганка, находится археологический памятник Аркаим – укрепленное поселение эпохи средней бронзы. Вода этих рек характеризуются довольно высоким содержанием стронция (1.0–1.2 мг/л) и изотопными отношениями 0.70928–0.70976. Из рис. 2, а, видно, что они вносят большой вклад в повышение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения и содержания стронция при впадении в р. Урал выше устья Ириклинского водохранилища.

Бассейн р. Кама. Белая – река на Южном Урале и в Предуралье; левый и самый крупный приток р. Камы. Протекает по территории Башкортостана и по его границе с Татарстаном. Исток находится в болотах к востоку от горы Иремель, сложенной среднерифейскими породами авзянской свиты Башкирского антиклинория. Протекая в юго-юго-западном направлении по достаточно узкой полосе серменевской и бельской свит силурийско-девонского возраста, р. Белая вбирает реки Башкирского антиклинория, Кракинского гипербазитового аллохтона, восточного крыла Зилаирской синформы и западного крыла Уралтауской

антиформы. Делая плавный поворот на запад, обтекающая комплексы Башкирского антиклинория ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.73338–0.88367 [Gorokhov et al., 2019; авторские данные]) в районе п. Ира, река разворачивается на север. Ниже впадения правого притока р. Нугуш, по мере выхода на равнину, долина постепенно расширяется; после впадения р. Уфы р. Белая представляет собой типично равнинную реку. Здесь она течет по различным пермским отложениям.

Река Белая опробована в ее южной части в районе карстовой пещеры Шульган-Таш – широкоизвестного объекта карстоведческих и археологических исследований благодаря наскальным рисункам первобытного человека эпохи палеолита. Пещера заложена в толще пелитоморфных серых известняков верхнего девона и нижнего карбона ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70873–0.71034 [Kiseleva et al., 2020]).

Река Сим (правый приток р. Белой) протекает по территории Челябинской области и Республики Башкортостан. Она берет свое начало и большей частью течет по осадочным протерозойским толщам ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.705–0.712 (карбонатные толщи), некоторые минеральные фазы (глауконит) имеют изотопное отношение до 2–4 [Kuznetsov et al., 2006; Zaitseva et al., 2008]), местами пересекая неширокие толщи верхнедевонско-нижнепермского возраста. После г. Аша река течет по широкой долине, заполненной неоген-четвертичными отложениями, подстилающейся пермскими толщами с «островами» нижнетриасовых пород. Игнатиевская пещера – памятник природы и культуры мирового значения, расположена в скальном правом берегу р. Сим, залегает в доломитизированных известняках фаменского яруса верхнего девона ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70812–0.71109, авторские данные).

Несмотря на то, что образцы из рек Белая и Сим отбирались в районах распространения карбонатных толщ девона – карбона, они несут в себе существенные метки от древних докембрийских толщ ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ более 0.710, рис. 2, б).

Река Ик и ее приток р. Булатовка (через левый приток р. Тирус) – река в Башкортостане, Татарстане и Оренбургской области, левый приток р. Камы. Протекает в пределах Бугульминско-Белебеевской возвышенности, в основном вскрывает отложения казанского яруса верхнепермского периода (значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70727–0.70745, авторские данные). По содержанию стронция и его изотопному отношению реки довольно контрастны (4.4 мг/л Sr при $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношении 0.70749 для р. Ик и 0.39 мг/л Sr при $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношении 0.70903 для р. Булатовка).

Бассейн р. Тобол. Тобол – река в Казахстане и России, левый и самый многоводный приток р. Иртыш, протекает над глубинным разломом земной коры и разграничивает Курганский синклиорий и Тоболо-Убаганское поднятие. В верховье течет на юго-восток вдоль границы с Казахстаном, в районе заброшенного поселка Приречный (Казахстан) резко меняет направление на северо-северо-восточное. В Россию вновь

втекает в районе п. Усть-Уйское (Курганская область), где сливается с р. Уй. Территория водосбора представляет собой довольно плоскую часть Урало-Тобольского плато, закрытую неоген-четвертичными глинами (преимущественно озерными), с небольшими «окнами» – мульдами, выполненными корами выветривания по палеозойским породам акаргино-буруктальского дунит-гарцбургитового, барамбаевского диорит-плагиогранитного и шалкарского гранитного комплексов,

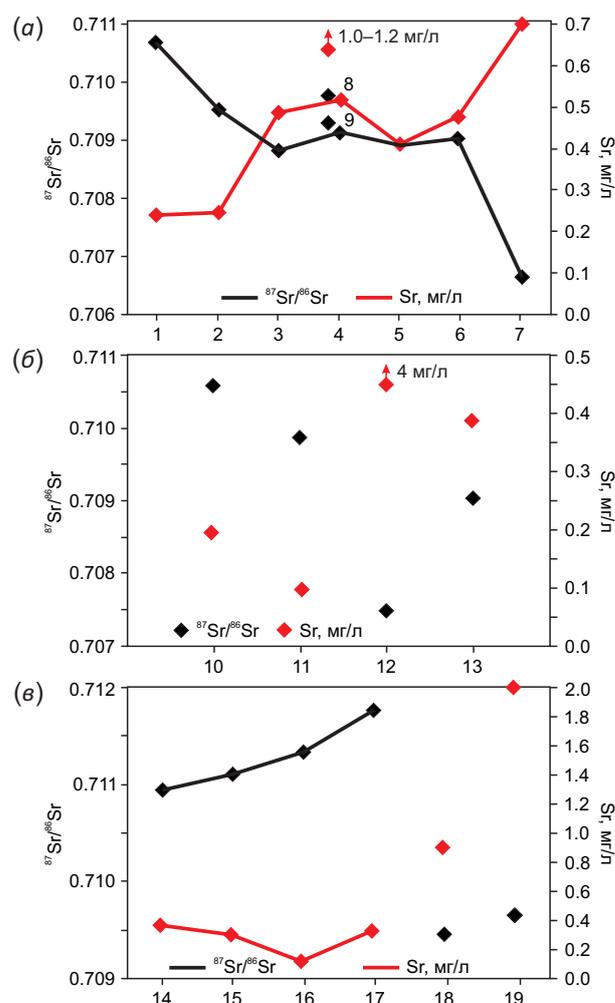


Рис. 2. Вариации содержаний стронция (мг/л) и отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в водах рек, относящихся к бассейнам р. Урал (а), Кама (б), Тобол (в).

Номера по оси абсцисс (и на графике а) соответствуют номерам в табл. 1. Соединенные точки соответствуют течению реки от истока к устью. Положение точек 8 и 9 (р. Большая Караганка и ее приток р. Утяганка) соответствует их географическому месту впадения в р. Урал между точками 3 и 4 (см. рис. 1, а).

Fig. 2. Sr contents (mg/l) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the river water related to the Ural (a), Kama (b) and Tobol (c) basins.

Numbers in the horizontal axis correspond to the numbers in Table 1. The points connected by lines indicate the river flow from source to mouth. The position of points 8 and 9 (Bolshaya Karaganka River and its tributary, Utyaganka River) corresponds to their geographical place of confluence with the Ural River between points 3 and 4 (see Fig. 1, a).

а также терригенными породами осадочных толщ позднего девона и акаргинской вулканогенной толщи раннего карбона. Значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при повышенных содержаниях стронция до 2 мг/л могут быть связаны с породами чехла Западно-Сибирской плиты.

Река Карагайлы-Аят (в верховье Акмулла) протекает на юге Челябинской области России и Костанайской области Казахстана. В бассейне р. Карагайлы-Аят располагаются несколько десятков археологических объектов разного времени – укрепленные поселения Каменный Амбар и Коноплянка (XXI–XVII вв. до н.э.), могильник Неплюевский (XIX–XVI вв. до н.э.), Журумбай, Елизаветпольское-20 и др. Река берет начало в Джабык-Карагайском бору северо-западнее села Акмулла (Карталинский район Челябинской области) среди гранитоидов Джабык-Карагайского массива. Течет сначала на юг по кремнистым осадочным толщам рыминской свиты раннего ордовика, затем поворачивает на восток, протекая по вулканогенно-осадочным породам брединской свиты, вулканитам акаргинской толщи и осадкам еткульской толщи раннего карбона (турнейский и визейский ярусы). Принимает ряд притоков: р. Журумбай (левый приток), р. Яндырка (правый приток), берущих свое начало среди гранитоидов Варшавского и Неплюевского массивов соответственно. Частично в зону водосбора попадают Южно-Варшавский и Карагайский ультрамафитовые массивы. Высокие радиогенные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в исследованных реках (рис. 2, в) могут быть обусловлены высокими изотопными отношениями стронция в породах, корях выветривания и почвах в пределах водосбора исследуемых рек: граните Варшавского массива (0.71564), граните Неплюевского массива (0.80755) и кварцитосланце из района д. Коноплянка (0.75355) [Kiseleva et al., 2018].

Иматка – небольшой (21 км) левый приток р. Уй в Челябинской области, левого притока р. Тобол. Иматка берет начало среди силурийско-раннедевонских кремнистых терригенных осадков булатовской толщи. Затем она пересекает Вандышевский гранитный массив, на юге которого впадает в р. Уй. На рис. 2, в, она характеризуется относительно низкими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при повышенных содержаниях стронция, что может быть связано с мантийной природой Вандышевского массива ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.705497–0.707966 для однотипного и одновременного Степнинского массива [Bea et al., 2005]), в отличие от гранитоидов Варшавского и Неплюевского массивов ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70670–0.71625, которые имеют повышенную континентальную составляющую [Tevelev et al., 2006; State Geological Map..., 2018]).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в поверхностной воде ряда рек Южного Урала (реки Урал, Белая, Тобол, Карагайлы-Аят, Сим и др.) и дренируемых ими породах водосбора (карбонатные толщи по берегам рек Белая, Сим и пермских песчаников Бугульминско-Белебеевской возвышенности)

определены изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и проанализированы их вариации. Для рек бассейна р. Урал значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варьируются в диапазоне 0.70666–0.71063 (среднее 0.70908), для бассейна р. Камы – 0.70749–0.71058 (среднее 0.70924), для бассейна р. Тобол – 0.70946–0.71176 (среднее 0.71071). На примере крупной р. Урал, пересекающей множество геолого-геохимически разнообразных структур, показаны вариации значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношений в широком диапазоне и сильное влияние бассейна водосбора. В пределах Оренбургской и Челябинской областей намечается тренд увеличения среднего значения отношений изотопов стронция в речной воде с запада на восток. Подобные вариации обусловлены типом подстилающих горных пород водосбора, дренируемых речной водой. Полученные данные могут быть использованы для выявления источников поступления стронция в водную систему при гидрологических и экологических исследованиях, для подтверждения аутентичности пищевых продуктов растительного и животного происхождения, для проведения сопоставлений при исследованиях миграций древних людей и животных, а также для определения сырьевых ареалов для производства растительного и шерстяного текстиля, деревянных изделий в древности.

5. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

6. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Bea F, Fershtater G.B., Montero P., Smirnov V.N., Molina J.F., 2005. Deformation-Driven Differentiation of Granite Magma: The Stepninsk Pluton of the Uralides, Russia. *Lithos* 81, 209–233. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.10.004>.
- Frei K.M., Frei R., 2010. The Geographic Distribution of Strontium Isotopes in Danish Surface Waters – A Base for Provenance Studies in Archaeology, Hydrology and Agriculture. *Applied Geochemistry* 26 (3), 326–340. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.12.006>.
- Frost C.D., Toner R.N., 2004. Strontium Isotopic Identification of Water-Rock Interaction and Ground Water Mixing. *Ground Water* 42 (3), 418–432. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02689.x>.
- Gorokhov I.M., Zaitseva T.S., Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Arakelyants M.M., Kovach V.P., Konstantinova G.V., Turchenko T.L., Vasilyeva I.M., 2019. Isotope Systematics and

Age of Authigenic Minerals in Shales of the Upper Riphean Inzer Formation, South Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation* 27, 133–158. <https://doi.org/10.1134/S0869593819020035>.

Kasyanova A.V., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V., 2019. A Method for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio Determination in Biogenic Apatite by MC-ICP-MS Using the SSB Technique. *AIP Conference Proceedings* 2174, 020028. <https://doi.org/10.1063/1.5134179>.

Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Chervyatsova O.Ya., Okuneva T.G., Soloshenko N.G., 2020. Sr Isotope Ratios in the Water-Rock System of the Shulgan-Tash (Kapova) Cave. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the GI KSC RAS* 17, 260–264 (in Russian) [Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Червяцова О.Я., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г. Изотопные отношения стронция в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш (Капова) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 260–264]. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.049>.

Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Zaitseva M.V., Streletskaya M.V., Karpova S.V., 2018. Isotope-Geochemical (Sr, Pb) Study of the Section of the Soil and Plant Layer in the Area of Archaeological Sites of the Bronze Age in the Southern Urals. *Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy* 10, 37–41 (in Russian) [Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Зайцева М.В., Стрелецкая М.В., Карпова С.В. Изотопно-геохимическое (Sr, Pb) исследование разреза почвенно-растительного слоя в районе археологических памятников эпохи бронзы на Южном Урале // Геоархеология и археологическая минералогия. 2018. Т. 5. С. 37–41].

Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M., Semikhatov M.A., Kislova I.V., Maslov A.V., Krupenin M.T., Prasolov E.M., 2006. New Data on Sr- and C-Isotopic Chemostratigraphy of the Upper Riphean Type Section (Southern Urals). *Stratigraphy and Geological Correlation* 14, 602–628. <https://doi.org/10.1134/S0869593806060025>.

Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F., 2009. Systematic Evaluation of a Strontium-Specific Extraction Chromatographic Resin for Obtaining a Purified Sr Fraction with Quantitative Recovery from Complex and Ca-Rich Matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 1498–1510. <https://doi.org/10.1039/B908645E>.

Nier A.O., 1938. The Isotopic Constitution of Strontium, Barium, Bismuth, Thallium and Mercury. *Physical Review* 54 (4), 275–278. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.275>.

Petrov O.V. (Ed.), 2016. *Geological Map of Russia and Adjacent Water Areas. Scale 1:2500000. VSEGEI Publishing House, Saint Petersburg (in Russian)* [Геологическая карта России и прилегающих акваторий. Масштаб 1:2500000 / Ред. О.В. Петров. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2016].

Price T.D., Burton J.H., Bentley R.A., 2002. The Characterization of Biologically Available Strontium Isotope Ratios for the Study of Prehistoric Migration. *Archaeometry* 44 (1), 117–136. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00047>.

Puchkov V.N., 2000. Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals. *Gilem, Ufa*, 146 p. (in Russian) [Пучков В.Н.

Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Гилем, 2000. 146 с.].

Rauch E., Rummel S., Lehn C., Buttner A., 2007. Origin Assignment of Unidentified Corpses by Use of Stable Isotope Ratios of Light (Bio-) and Heavy (Geo-) Elements – A Case Report. *Forensic Science International* 168 (2–3), 215–218. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.02.011>.

Scharlotta I., Weber A., 2014. Mobility of Middle Holocene Foragers in the Cis-Baikal Region, Siberia: Individual Life History Approach, Strontium Ratios, Rare Earth and Trace Elements. *Quaternary International* 348, 37–65. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.03.040>.

Seravkin I.B., Kosarev A.M., Gorozhanin V.M., 2003. Rb and Sr Isotopic Ratios and Radiologic Age of the Volcanogenic Complexes of the Baimak-Buribai (D1EMS), Irendyk (D1-D2e) and Karamalytash (D2e) Suites. *Geological Collection* 3, 141–151 (in Russian) [Серавкин И.Б., Косарев А.М., Горожанин В.М. Изотопные отношения Rb и Sr и радиологический возраст вулканогенных комплексов баймак-бурибаевской (D1EMS), ирендыкской (D1-D2e) и карамалыташской (D2e) свит // Геологический сборник. № 3. 2003. С. 141–151].

State Geological Map of the Russian Federation, 2018. South Urals Series. Scale 1:200000. Sheet N-41-XXV (Kartaly). Explanatory Note. Moscow Branch of VSEGEI, Moscow, 175 p. (In Russian). [Государственная геологическая карта Российской Федерации. Серия Южно-Уральская. Масштаб 1:200000. Лист N-41-XXV (Карталы): Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ, 2018. 175 с.].

Tevelev A.V., Kosheleva I.A., Popov V.S., Kuznetsov I.E., Osipova T.A., Pravikova N.V., Vostretsova E.S., Gustova A.S., 2006. Paleozooids of the Eastern Ural/Trans-Ural Junction. A.M. Nikishin (Ed.), *Proceedings of the Laboratory of Orogeny. Iss. 4. MSU Publishing House, Moscow*, 300 p. (in Russian) [Тевелев А.В., Кошелева И.А., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Вострецова Е.С., Густова А.С. Палеозоиды зоны сочленения Восточного Урала и Зауралья // Труды лаборатории геологии складчатых поясов / Ред. А.М. Никишин. М.: Изд-во МГУ, 2006. Вып. 4. 300 с.].

West J.B., Bowen G.J., Dawson T.E., Tu K.P. (Eds), 2010. *Isoscapes: Understanding Movement, Pattern, and Process on Earth through Isotope Mapping. Springer*, 478 p. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3354-3>.

Zaitseva T.S., Gorokhov I.M., Ivanovskaya T.A., Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Mel'nikov N.N., Arakelyants M.M., Yakovleva O.V., 2008. Mössbauer Characteristics, Mineralogy and Isotopic Age (Rb-Sr, K-Ar) of Upper Riphean Glauconites from the UK Formation, the Southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation* 16, 227–247. <https://doi.org/10.1134/S0869593808030015>.

Zieliński M., Dopieralska J., Belka Z., Walczak A., Siepak M., Jakubowicz M., 2018. Strontium Isotope Identification of Water Mixing and Recharge Sources in a River System (Oder River, Central Europe): A Quantitative Approach. *Hydrological Processes* 32 (16), 2597–2611. <https://doi.org/10.1002/hyp.13220>.