

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ИМ. АК. А.Н. ЗАВАРИЦКОГО
Уральского Отделения Российской Академии наук

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИГГ УрО РАН
Д.г.у.н., проф. РАН
А.А. Зедгенизов



Г.

ОТЧЕТ

**«Изотопный анализ (Sr) костных останков домашних животных из раскопок
Березовского городища»**

(Договор № 02-23-Д-22 от «3» июля 2023 г.

с Бюджетным учреждением высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет» (БУ ВО «Сургутский государственный университет»)

Ответственный исполнитель НИР,
С.н.с. Киселева Д.В.

Екатеринбург 2023

РЕФЕРАТ

Объем отчета: 22 стр.

Ключевые слова: изотопы стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, биодоступный стронций, Березовское городище, МК-ИСП-МС

В отчете приводятся результаты изотопного анализа стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в 50 образцах биодоступного стронция (воды, растительности, почвенных вытяжек), а также в эмали зубов животных с территории раскопок Березовского городища. Описана методика пробоподготовки и изотопного анализа стронция, а также приведены метрологические характеристики используемой методики.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	4
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ	9
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	11
3. РЕЗУЛЬТАТЫ	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	20
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	21

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Биодоступный (bioavailable) стронций – стронций, прошедший цикл не только гидрохимических преобразований и выветривания, но и биопурификацию в живых организмах (растениях, животных).

Прокси (проху) – материалы, содержащие биодоступный стронций и характеризующие конкретный геохимический регион и используемые для построения базовых (фоновых) линий (зубная эмаль ископаемых и современных животных, речная вода, почва, растительность, раковины моллюсков).

Базовая линия биодоступного стронция (bioavailable strontium isotope baseline) – совокупность изотопных отношений стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в прокси.

Элюирование – извлечение вещества путем его вымывания подходящим растворителем - элюентом.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ИСП-МС - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

МК-МС-ИСП - мультиколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ОСЧ – особо чистый

PFA – перфторалкоксидный полимер

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) скелетных тканей позвоночных (зубов и костей) позволяет получать информацию о перемещениях и происхождении людей и животных в различных регионах мира (Ericson, 1985; Müller et al, 2003; Bentley, 2006; Price et al, 2017). Различные геологические породы имеют различные $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения в соответствии с долей Sr-содержащих минералов в своем составе и их геологическим возрастом. При выветривании подстилающих пород происходит выделение стронция из минералов с его последующим просачиванием через почву с поровыми водами и поступление в экосистему. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, характерное для конкретного региона проживания, остается неизменным при поступлении из подстилающих пород через почву и пищевую цепочку в костные (зубные) ткани человека и животных, при этом Sr замещает Ca в кристаллической решетке гидроскилапатита – основного минерального компонента зубов и костей мира (Ericson, 1985; Bentley, 2006). Для индивидов, которые употребляли местную пищу и воду, изотопные отношения Sr в костях и зубах будут отражать особенности региона, где они проживали во время формирования зубной эмали и костей. Эмаль формируется, в основном, в детстве и практически не подвергается перестройке после минерализации; соответственно, изотопные отношения Sr в эмали характеризуют место проживания индивида в детстве (при условии, что употреблялись в пищу местные продукты), а кость и дентин постоянно обновляются и встраивают Sr, характеризуя, таким образом, место проживания в течение последних нескольких десятилетий (опять же, при условии потребления местной пищи) (Price et al, 2002).

Для оценки мобильности древних популяций и идентификации неместных индивидов требуется проводить сравнение полученных в них изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с так называемой локальной меткой биодоступного стронция, характерной для каждого конкретного местонахождения. Следовательно, кроме получения собственно изотопных отношений в скелетных тканях, крайне актуальным является наличие базы данных по фоновым изотопным отношениям

стронция, характерным для изучаемого местонахождения или потенциального района происхождения индивида или артефакта.

При этом сравнение следует проводить с образцами, содержащими биодоступный стронций, то есть прошедший цикл не только гидрохимических преобразований и выветривания, но и биопурификацию в живых организмах (растениях, животных). Для этих целей используется целый ряд материалов – зубная эмаль ископаемых и современных животных, речная вода, почва, растительность, раковины моллюсков.

Вышеописанные материалы окружающей среды (проху, прокси) для оценки локальных базовых линий биодоступного стронция (bioavailable strontium isotope baseline) могут использоваться как по отдельности, так и в комбинации друг с другом (multi-proxy) (Ladegaard-Pedersen et al, 2020; Grimstead et al, 2017).

Актуальность такого подхода определена возможностью исследования изотопного состава изучаемых объектов на индивидуальном уровне (отдельные индивиды разных культур; серии однотипных изделий и т.д.) и проведения сопоставительного анализа полученных результатов в рамках самостоятельных культурных групп или традиций. Эти данные во многом расширят возможности исторических интерпретаций и позволят провести верификацию традиционных археологических культурных и географических моделей.

Изотопный анализ стронция методом мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) проведен в центре коллективного пользования «Геоаналитик» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН (ИГГ УрО РАН, лаборатория физических и химических методов исследования). Лаборатория аттестована в системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии «НАНОСЕРТИФИКА» (Аттестат признания компетентности испытательной лаборатории (центра) № РОСС RU.И750.НЖ01.21ИЛ38 от «22» июня 2023 г., действительный до «22» июня 2028 г.).

Анализы выполнены с использованием масс-спектрометров Neptune Plus и Triton Plus.

1. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Ниже приведено краткое описание образцов, представленных для проведения изотопного анализа стронция.

Таблица 1

Список образцов для проведения изотопного анализа стронция методом МК ИСП-МС

№пп	№зак
1	1 (1009 грызун)
2	2 (1009/7520)
3	3 (1009/7854)
4	4 (1009/6922)
5	5 (1009/10573)
6	6 (1009/10733)
7	7 (1009/11125)
8	8 (1009/20229)
9	9 (1009/20292)
10	10(1009/24356)
11	11(1009/24359)
12	1009 (трава) 12
13	1009 (трава) 13
14	14 (1578/569)
15	15 (1578/1835)
16	16(1578/12631)
17	17 (1578/572)
18	18 (1578/3081)
19	19 (1578/4580)
20	20 (1578/12236)
21	21 (1578/19331)
22	22 (1578/12478)
23	1578 (слой) 23
24	1578 (слой) 24
25	1578 (трава) 25
26	26 (1917/13695)
27	27 (1917/13908)
28	28 (1917/2358)
29	29 (1917/2627)
30	30 (1917/2897)
31	31 (1917/3511)

32	32 (1917/4799)
33	33 (1917/4965)
34	34 (1917/5116)
35	35 (1917/5256)
36	36 (1917/3914)
37	37 (1917/4422)
38	38 (1917/11246)
39	39 (1917/6190)
40	40 (1917/8421)
41	41 (1917/7892)
42	42 (1917/13541)
43	43 (1917/13617)
44	44 (1917/14751)
45	45 (1917/15096)
46	46 (1917/16393)
47	47 (1917/5712)
48	48 (1917/12809)
49	1917 (слой) (49)
50	1917 (трава) 50

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Реактивы

Все работы проводили в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН. В работе использовали следующие концентрированные кислоты: HBr (ACS reagent, Sigma Aldrich, Германия), HNO₃ и HCl (ОСЧ, Россия). Все кислоты были предварительно очищены дважды перегонкой при температуре ниже температуры кипения в перегонных установках (Savillex, США; Berghof, Германия). Разбавленные растворы кислот необходимой концентрации готовили смешиванием с деионизованной водой до достижения необходимой плотности, соответствующей указанной молярности. Деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см получали из установки Arium®pro (Sartorius, Германия).

На стадии хроматографического выделения стронция в качестве неподвижной фазы использовали хроматографическую смолу SR (Triskem, Франция), пре-кондиционированную в 5 мл 7 М HNO₃.

2.2. Стандартные образцы

Контроль правильности и внутрилабораторной прецизионности всей аналитической процедуры осуществляли путем измерения изотопных отношений стронция в геологических (базальты BHVO-2, BCR-2 и BIR-1a, андезит AGV-2) и стандартных образцах биогенного апатита (NIST SRM 1400 и 1486), прошедших все стадии аналитической процедуры, включая разложение, хроматографию и масс-спектрометрическое измерение изотопных отношений:

2.3. Оборудование

Взвешивание проводили на аналитических весах AUW 1200 (Shimadzu, Япония) в комбинации с антистатической рамкой (Mettler Toledo, США). Для нагрева и упаривания растворов использовали регулируемые плитки ПРН-3050-2 производства ООО «НПП Томьаналит» (Россия) и ES-HF 3040 производства «Экротхим» (Россия).

Определение плотности при приготовлении растворов кислот проводили цифровым плотномером (Anton Paar, Германия).

Центрифугирование растворов образцов перед хроматографическим выделением стронция проводили на лабораторной центрифуге ЕВА 21 (Hettich, Германия).

Измерение изотопного состава стронция проводили на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Fischer Scientific, Германия).

2.4. Лабораторная посуда

В работе использовали лабораторную посуду, изготовленную из PFA (Savillex, США) или PTFE (Nalgene, США). Всю посуду предварительно нагревали в течение суток при 120°C в смеси HNO₃:HCl (1:3), затем нагревали в течение 3 суток в деионизованной воде (120°C), ежедневно меняя воду.

Для вскрытия образцов и сбора фракций очищенного стронция использовали круглодонные PFA виалы с закручивающейся крышкой объемом 7 см³ (Savillex, США). Для хроматографии использовались полипропиленовые хроматографические колонки (Triskem) с двумя 35 мкм полиэтиленовыми заглушками-фритами.

Для центрифугирования образцов применяли полипропиленовые микропробирки, объемом 1.5 см³ (Eppendorf, США).

2.5. Предварительная очистка

Образцы травы просушены на воздухе и измельчены в электромельнице. Образцы воды законсервированы концентрированной азотной кислотой и после фильтрования направлялись непосредственно на элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Ультразвуковая очистка зубных тканей животных с использованием уксусной кислоты от вмещающей породы, внешних загрязнений проведена следующим образом: фрагменты раковин помещали в полипропиленовые пробирки объемом 15 мл, заливали ультрачистой водой (10 мл), закрывали крышками и помещали в

ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой. Очистка состояла из трех 15-ти минутных циклов со сменой ультрачистой воды в пробирках. После этого пробирки заливали 5%-ной уксусной кислотой ОСЧ (1 мл 70 % CH_3COOH + ультрачистая вода до метки 15 мл). Пробирки с 5%-ной уксусной кислотой оставляли на ночь. Затем сливали CH_3COOH , тщательно промывали пробирки ультрачистой водой. Далее просушивали образцы в пробирках с открытой крышкой в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 часов.

Вскрытие

Образцы растительности предварительно очищали от внешних загрязнений. Для этого в кварцевые тигли помещали образцы растительности массой порядка 200 мг, добавляли 5-10 мл ультрачистой воды и помещали в ультразвуковую ванну, заполненную ультрачистой дистиллированной водой. Очистка состояла из трех 15-ти минутных циклов со сменой ультрачистой воды. После этого образцы в тиглях просушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 часов. Затем производили озоление в муфельной печи при 500°C в течение 12 часов. Растворение проводили открытым способом в 3 мл 14М HNO_3 с добавлением 1 мл 42М H_2O_2 на плитке при 150°C .

Просушенные образцы эмали растворяли открытым способом в 3 мл 14М HNO_3 с добавлением 1 мл 42М H_2O_2 на плитке при 150°C в течение нескольких часов до полного растворения. Затем раствор выпаривали до сухого остатка на плитке при 120°C . После этого осадок растворяли в 0.5 мл 7 М HNO_3 , помещали в микропробирки Eppendorf и центрифугировали при 6000 об/мин в течение 15 мин в лабораторной центрифуге EBA 21 (Hettich).

2.6. Хроматографическое выделение стронция

Для хроматографического выделения стронция использовалась одностадийная схема, адаптированная из (Muynck et al, 2009) и детально описанная в работе (Kasyanova et al, 2019). Смола SR (100–200 меш, Triskem) загружалась на предварительно очищенные колонки со следующими параметрами слоя: $D=0.7$ см, $h=3$ см, $V=1.15$ мл. Элюирование осуществлялось в соответствии с (Streletskaya et al, 2017) согласно протоколу, адаптированному из (Horwitz et al, 1992), который включал

стадию пре-кондиционирования смолы 5 мл 7 М HNO₃ с последующим элюированием матрицы в следующей последовательности: 1 мл 7 М HNO₃, 4 мл 7 М HNO₃ и 2 мл 0.05 М HNO₃. Элюирование стронция проводилось с использованием 3 мл 0.05 М HNO₃. После этого полученный раствор выпаривали до сухих солей и растворяли в 3 мл 3% HNO₃ (v/v) для изотопного анализа.

2.7. Измерение изотопных отношений

Измерения изотопного состава стронция проводили из 3%-го азотнокислого раствора на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) с двойной фокусировкой 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.

Каждый цикл измерений состоял из 91 повтора, измеренного при 8 с времени интегрирования и 30 с измерения фона перед каждым блоком из 13 отношений. Коррекция холостого опыта проводилась с использованием 3% (v/v) раствора HNO₃ с измерением цикла из 20 повторов при 8 с времени интегрирования. Операционные параметры масс-спектрометра и конфигурация коллекторов Фарадея приведены в таблице 2.

Таблица 2

Операционные параметры Neptune Plus и ASX 110 FR при измерении изотопов Sr

Операционный параметр		Конфигурация коллекторов Фарадея	
Ar плазмообразующий	15 л/мин	L4	⁸² Kr
Ar вспомогательный	1 л/мин	L3	⁸³ Kr
Ar пробоподающий	1.08 л/мин	L2	⁸⁴ Sr

Расход распылителя	50 мкл/мин	L1	^{85}Rb
РЧ Мощность	1200 Вт	C	^{86}Sr
Время отмывки	60 с	H1	^{87}Sr
Время забора образца	50 с	H2	^{88}Sr
Чувствительность по ^{88}Sr	20 В/ppm		

Для коррекции масс-дискриминации использовали комбинацию бреккетинга и нормализации по экспоненциальному закону $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ (Nier, 1938). Коррекция изобарных наложений ^{86}Kr и ^{87}Rb проводилась с учетом отношений $^{83}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}=0.664162$, $^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}=0.201579$ и $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}=0.386$ (также нормализованных). После этого 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 каждой двух проб, взятых «в вилку» между измерениями NIST SRM 987.

2.8. Обработка результатов

Результат измерения представляли в виде $X \pm 2SD$, где SD – standard deviation, стандартное отклонение результатов анализа, рассчитанное на основе данных измерения изотопных отношений стронция на период выполнения измерений в геологических (базальты BHVO-2, BCR-2 и BIR-1a, андезит AGV-2) и стандартных образцах биогенного апатита (NIST SRM 1400 и 1486), прошедших все стадии аналитической процедуры, включая разложение, хроматографию и масс-спектрометрическое измерение изотопных отношений.

Для контроля измерений изотопного состава стронция изотопный стандарт NIST SRM 987 регулярно измерялся на протяжении длительного времени (в течение 2021 года): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$, $2SD=0.00012$ (104 измерения в 2х

параллелях). Неопределенность в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (2σ) для NIST SRM-987 составила ± 0.003 %.

Часто в литературных источниках приводится другой показатель точности результата анализа, стандартная ошибка среднего значения единичного измерения (standard error of the mean, SE), рассчитываемая ПО оборудования по количеству интеграций измерения одного образца. Для удобства эти данные также были приведены.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В Таблице 3 приведены результаты анализа изотопного состава свинца в стандартных образцах базальтов BHVO-2, BCR-2 и BIR-1a, андезита AGV-2 и стандартных образцах биогенного апатита (NIST SRM 1400 и 1486), на период выполнения измерений, которые свидетельствуют об отсутствии систематических погрешностей при проведении анализа этих образцов.

Таблица 3

Результаты изотопного анализа свинца методом МК ИСП-МС в стандартных базальтах BHVO-2, BCR-2 и BIR-1a, андезита AGV-2 и в стандартных образцах биогенного апатита (NIST SRM 1400 и 1486)

Образец	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\text{SD, abs}$
BHVO-2	0.70349 ± 0.00005
AGV-2	0.70403 ± 0.00011
BCR-2	0.70507 ± 0.00020
BIR-1a	0.70310 ± 0.00033
NIST SRM 1400	0.71318 ± 0.00026
NIST SRM 1486	0.70933 ± 0.00022

В Таблице 4 приведены измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в исследованных образцах.

Таблица 4

Результаты измерения изотопного состава стронция в исследованных образцах

№пп	№лаб	№зак	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE, abs
1	23-1433	1 (1009 Грызун)	0,708872	0,000005
2	23-1434	2 (1009/7520)	0,709232	0,000005
3	23-1435	3 (1009/7854)	0,708698	0,000006

4	23-1436	4 (1009/6922)	0,708350	0,000006
5	23-1437	5 (1009/10573)	0,708857	0,000005
6	23-1438	6 (1009/10733)	0,709559	0,000004
7	23-1439	7 (1009/11125)	0,709927	0,000005
8	23-1440	8 (1009/20229)	0,709075	0,000006
9	23-1441	9 (1009/20292)	0,709831	0,000006
10	23-2061	10(1009/24356)	0,709272	0,000006
11	23-2062	11(1009/24359)	0,709214	0,000006
12	23-1479	1009 (трава) 12	0,709398	0,000005
13	23-1480	1009 (трава) 13	0,709240	0,000006
14	23-1442	14 (1578/569)	0,709542	0,000005
15	23-1443	15 (1578/1835)	0,709768	0,000006
16	23-2063	16(1578/12631)	0,709455	0,000006
17	23-1444	17 (1578/572)	0,708030	0,000005
18	23-1445	18 (1578/3081)	0,710962	0,000007
19	23-1446	19 (1578/4580)	0,710492	0,000004
20	23-1447	20 (1578/12236)	0,712398	0,000004
21	23-1448	21 (1578/19331)	0,709414	0,000004
22	23-1449	22 (1578/12478)	0,708563	0,000004
23	23-1476	1578 (слой) 23	0,709483	0,000007
24	23-1477	1578 (слой) 24	0,709043	0,000007
25	23-1478	1578 (трава) 25	0,709539	0,000007
26	23-1450	26 (1917/13695)	0,709553	0,000006
27	23-1451	27 (1917/13908)	0,709361	0,000004
28	23-1452	28 (1917/2358)	0,709918	0,000009
29	23-1453	29 (1917/2627)	0,709739	0,000006
30	23-1454	30 (1917/2897)	0,709762	0,000006
31	23-1455	31 (1917/3511)	0,709912	0,000007
32	23-1456	32 (1917/4799)	0,709732	0,000005
33	23-1457	33 (1917/4965)	0,709852	0,000006
34	23-1458	34 (1917/5116)	0,709890	0,000006
35	23-1459	35 (1917/5256)	0,709641	0,000005
36	23-1460	36 (1917/3914)	0,710112	0,000004
37	23-1461	37 (1917/4422)	0,709776	0,000005
38	23-1462	38 (1917/11246)	0,710210	0,000019
39	23-1463	39 (1917/6190)	0,709890	0,000013
40	23-1464	40 (1917/8421)	0,709737	0,000009
41	23-1465	41 (1917/7892)	0,709776	0,000008
42	23-1466	42 (1917/13541)	0,709836	0,000008
43	23-1467	43 (1917/13617)	0,709732	0,000004
44	23-1468	44 (1917/14751)	0,709877	0,000004
45	23-1469	45 (1917/15096)	0,709602	0,000004
46	23-1470	46 (1917/16393)	0,709809	0,000005

47	23-1471	47 (1917/5712)	0,709847	0,000004
48	23-1472	48 (1917/12809)	0,709585	0,000006
49	23-1481	1917 (слой) (49)	0,709969	0,000010
50	23-1482	1917 (трава) 50	0,709578	0,000007

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен изотопный анализ стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в 125 образцах биодоступного стронция (поверхностной воды, растительности, почвенных вытяжек), а также эмали животных с территории Березовского городища. Полученные результаты послужат основой для построения изоскейп биодоступного стронция исследуемого региона для дальнейшего выявления районов происхождения и миграций древних популяций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bentley R. A., 2006. Strontium Isotopes from the Earth to the Archaeological Skeleton: A Review. // *Journal of Archaeological Method and Theory*. Vol. 13. Iss. 3. P. 135-187.
2. Ericson J. E., 1985. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // *Journal of Human Evolution*. Vol. 14. P. 503–514.
3. 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(2). P. 184–195.
4. Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L., 1992. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Vol. 10. P. 313–336.
5. 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*. Vol. 2174. 020028.
6. Ladegaard-Pedersen P., Achilleos M., Dörflinger G., Frei R., Kristiansen K., Frei K. M., 2020. 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*. Vol. 708. 134714.
7. Müller W., Fricke H., Halliday A. N., McCulloch M. T., Wartho J.-A., 2003. Origin and migration of the Alpine Iceman // *Science*. Vol. 302. P. 862–865.
8. 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*. Vol. 24. P. 1498–1510.
9. Nier A.O., 1938. The Isotopic Constitution of Strontium, Barium, Bismuth, Thallium and Mercury // *Physical Review*. Vol. 54. P. 275–278.

10. 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*. Vol. 44. P. 117–35.
11. Price T. D., Meiggs D., Weber M.-J., Pike-Tay A., 2017. The migration of Late Pleistocene reindeer: isotopic evidence from northern Europe // *Archaeological and Anthropological Sciences*. Vol. 9. P. 371–394.
12. Streletskaya M., Zaytceva M., Soloshenko N., 2017. Sr and Nd chromatographic separation procedure for precise isotope ratio measurement using TIMS and MC-ICP-MS methods // *Abstracts of European winter conference on plasma spectrochemistry (EWCPS-2017)*. Sankt-Anton am Arlberg, P. 319.