



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**Máster en Técnicas Avanzadas en Química  
Análisis y Control de Calidad Químicos**

**DETERMINACIÓN DE ESTRONCIO Y SUS ISÓTOPOS EN MATERIALES  
GEOLÓGICOS Y ARQUEOLÓGICOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS  
DE ALTA RESOLUCIÓN CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE**

**Autora:**

**Alicia García García**

**Tutores:**

**Dr. Fernando Jiménez Barredo**

Dpto. Química Analítica, Universidad de Valladolid

**Dr. Altuğ Hasözbeğ**

Laboratorio Series de Uranio, Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana

**Julio 2023**

## Abreviaturas

ICP-MS:	Espectrometría de masas con plasma generado por acoplamiento inductivo.
ICP-OES:	Espectrómetro de emisión atómica con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo.
ICP-QMS:	ICP-MS con analizador de cuadrupolo.
HR-ICP-MS:	Espectrómetro de masas de alta resolución con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo.
LA-HR-ICP-MS:	Espectrometría de masas HR-ICP-MS combinado con sistema de ablación por láser como método de introducción de muestras.
LA-ICP-MS:	Espectrometría de masas ICP-MS combinado con sistema de ablación por láser como método de introducción de muestras.
MC ICP-MS:	Espectrometría de masas de multicolector con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo.
SF-ICP-MS:	Espectrometría de masas con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo y analizador de sector magnético.
TIMS:	Espectrometría de masas de ionización térmica.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Series de Uranio del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana con la inestimable colaboración de Prof. Silviu Constantin (Emil Racovitza Institute of Speleology, Bucarest, Rumanía), Prof. Ismail Isintek (*Department of Geology*, Dokuz Eylul University, Izmir, Turquía), Prof. Jose Antonio Riquelme (Departamento de Historia, Universidad de Córdoba, España) y Prof. Korhan Erturac (Earth and Marine Sciences Institute, Gebze Technical University, Estambul-Turquía) quienes amablemente accedieron a proporcionar muestras y datos de sus actuales proyectos de investigación, alguno de ellos no incluidos en este trabajo por motivos de limitación de espacio.

Me gustaría agradecer en primer lugar al Dr. Fernando Jiménez Barredo y al Dr. Altuğ Hasözbeğ por darme la oportunidad de formar parte del equipo de Series de Uranio del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana. Desde el primer día me acogieron con los brazos abiertos, compartiendo sus conocimientos y brindándome su ayuda en cada paso del camino.

También quiero agradecer al Dr. Luis Debán Miguel por ser un gran mentor.

A mis padres por apoyarme y guiarme en cada paso que he dado, sin ellos esto no habría llegado tan lejos.

Y, por último, pero no menos importante, agradezco a Iván y Adara por estar a mi lado durante todo el proceso del TFM. Vuestra compañía y respaldo han sido fundamentales.

## Resumen.

Este trabajo se centra en los límites analíticos de la composición elemental e isotópica de diferentes matrices carbonáticas tales como conchas de moluscos, espeleotemas y otras rocas calizas, mediante el uso de diferentes técnicas de espectrometría atómica. La composición elemental de las diferentes muestras carbonáticas se obtuvo aplicando dos métodos distintos de separación del estroncio de la matriz, y mediante dos técnicas espectrométricas diferentes (espectrometría de emisión óptica y espectrometría de masas). Para el análisis de los isótopos y sus relaciones, el estroncio fue extraído y purificado de las muestras mediante unas resinas específicas (Sr-resin) y analizado mediante dos técnicas de espectrometría de masas: HR-ICP-MS y MC ICP-MS.

Tras poner a punto y validar los procedimientos, se procedió a definir la concentración elemental de Sr en las matrices carbonáticas propuestas, resultando que mediante ICP-OES las concentraciones de Sr en las muestras de conchas analizadas se encontró en un rango entre 213 - 1956 mg.kg<sup>-1</sup>, en los espeleotemas 12.3 - 25.5 mg.kg<sup>-1</sup> y en las rocas calizas, entre 137.2 - 199.4 mg.kg<sup>-1</sup>. Comparando las incertidumbres instrumentales, la técnica HR-ICP-MS alcanzó hasta un 0.1% RSD frente al 1% RSD por ICP-OES. Por otro lado, las relaciones isotópicas <sup>86</sup>Sr/<sup>87</sup>Sr los resultados se encontraron entre los rangos 0.70590 - 0.71021 usando HR-ICP-MS. El MC ICP-MS proporcionó resultados entre 0.707390 - 0.709273 en conchas y 0.705327-0.707963 en lo demás. Los análisis isotópicos de estroncio alcanzaron una precisión de 0.00007% RSD por MC ICP-MS frente a 0.0001% RSD por HR-ICP-MS.

Los resultados elementales e isotópicos obtenidos muestran las limitaciones y variaciones de incertidumbre de cada una de las técnicas aplicadas en este estudio. Con ello, se han detallado los aspectos metrológicos más relevantes y se proporcionó una discusión general en términos de aplicaciones de diferentes disciplinas (química analítica, geología y arqueología).

## Palabras clave.

Concentración de estroncio, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio, HR-ICP-MS, MC ICP-MS, ICP-OES, matrices de carbonato.

## Abstract.

This study focusses on the analytical limits of the elemental and isotopic compositions of different carbonate matrices such as shells, speleothems, and limestones by using different mass spectrometry techniques. Elemental compositions of these different carbonate matrices were obtained by two different dissolving techniques and two different mass spectrometers (ICP-OES, HR-ICP-MS). For the Sr-isotope analysis, samples were purified with Sr-resin based chromatography and were analysed by two mass spectrometers (HR-ICP-MS and MC ICP-MS).

In terms of defining the elemental concentrations of the different carbonate matrices, ICP- OES results yield between 213 - 1956 mg.kg<sup>-1</sup> in shells, 12.3 - 25.5 mg.kg<sup>-1</sup> in speleothems, and 137.2 - 199.4 mg.kg<sup>-1</sup> in limestone samples. The results obtained from the HR-ICP-MS are between 11-1388 mg.kg<sup>-1</sup> for the given samples above. In comparison to the instrumental uncertainties, HR-ICP-MS give rise to 0.1% RSD and 1% RSD in ICP OES. The Sr-isotopic ratios of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr range between 0.70887 - 0.71021 in shells 0.70590 - 0.70804 in limestones by using the HR-ICP-MS. The MC ICP-MS results vary between 0.707390 - 0.709273 in shells and 0.705327-0.707963. The Sr isotopic analysis result in 0.00007% RSD in MC ICP-MS and 0.0001% RSD in HR-ICP-MS. The elemental and isotopic results obtained from the ICP-OES, HR-ICP-MS and MC ICP-MS indicate the limitations and uncertainty variations of the analytical techniques applied in this study. Therefore, further addressed technical details of the metrological approaches were concluded and discussed in terms of different discipline applications (analytical chemistry, archaeology, geology) in detail.

## Keywords.

Sr concentration, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios, HR-ICP-MS, MC ICP-MS, ICP-OES, Carbonate matrices.

## Índice.

Abreviaturas .....	2
Agradecimientos.....	3
Resumen .....	4
Abstract .....	5
1. Introducción .....	7
1.1. Los isótopos de estroncio en geoquímica y en antropología.....	8
1.2. Técnicas de detección para el estroncio. ....	9
2. Objetivos.....	11
3. Experimental. ....	12
3.1. Instrumentación. ....	12
3.2. Materiales y Reactivos. ....	15
3.3. Muestras. ....	16
3.4. Preparación de Muestras. ....	19
4. Resultados y discusión.....	26
4.1. Relaciones isotópicas de Sr .....	26
4.2. Análisis elemental de Sr .....	27
4.3. Aplicación sobre muestras reales .....	28
5. Conclusiones.....	39
6. Referencias.....	40
7. Listado de tablas y figuras. ....	52
7.1. Listado Tablas. ....	52
7.2. Listado Figuras.....	52

## 1. Introducción.

La variabilidad de las proporciones en los isótopos estables y radiogénicos en los materiales naturales han sido objeto de interés, aumentado sustancialmente en las últimas décadas debido al desarrollo tecnológico que permite la identificación y cuantificación de los mismos, de tal manera que hoy en día se puede afirmar que se revelan como los marcadores más distintivos en todo tipo de disciplinas que requieren de información relacionada con contenidos elementales e isotópicos, como ciencias de la tierra, calidad de aguas, ciencias del clima, ciencias forenses, biología, medicina, ingeniería, petroquímica, arqueología, prehistoria y conservación del patrimonio...<sup>1,2,3,4</sup>

En cuanto a las ciencias de la tierra, la composición isotópica del estroncio encuentra aplicaciones relacionadas con la Geocronología, Petrología, o Geoquímica.<sup>5,6</sup> El sistema isotópico del estroncio presenta gran atractivo en sistemas biológicos, actuales y registros fósiles, ya que está por sus propiedades químicas, el estroncio presenta compatibilidades biológicas y mineralógicas con el calcio, de tal manera que se encuentra parcialmente integrado en los dientes y huesos de humanos y animales.<sup>7</sup> Esto y su abundancia en la corteza terrestre, tanto en todo tipo de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, así como en el agua de los ríos, aguas subterráneas, plantas, el suelo y los animales<sup>8</sup> ha dado lugar a la inclusión del análisis de sus isótopos radiogénicos (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) en la investigación arqueológica y paleontológica, aportando nuevas visiones con los que evaluar modelos de migración, cambio cultural, colonización y comercio.<sup>8</sup>

El estroncio (Z=38) es un elemento químico perteneciente al grupo 2 (alcalinotérreos), de peso químico estándar<sup>9</sup> de  $82,62 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sus características se recogen en la Tabla 1. En la naturaleza, el estroncio presenta cuatro isótopos estables: <sup>84</sup>Sr (0,56%), <sup>86</sup>Sr (9,86%), <sup>87</sup>Sr (7,00%) y <sup>88</sup>Sr (82,58%).<sup>10</sup> De los cuatro, únicamente el <sup>87</sup>Sr es de origen radiogénico, debido a que se forma a partir de la desintegración del rubidio (<sup>87</sup>Rb, vida media  $\sim 4,7 \times 10^{10}$  años).<sup>11,12</sup>

Según la IUPAC (2022)<sup>9</sup> “*se conocen materiales geológicos y biológicos en los que el elemento tiene una composición isotópica fuera de los límites de lo normal. La diferencia entre el peso atómico del elemento en dichos materiales y el indicado en la tabla puede superar la incertidumbre establecida. La variedad de la composición isotópica de los materiales terrestres normales impide dar un peso atómico estándar más preciso; el valor tabulado y la incertidumbre deben aplicarse a los materiales terrestres normales*”.

**Tabla 1.** Características químicas del estroncio.

<b>Sr</b>	
Radio atómico	2.15 Å
Radio iónico Sr <sup>2+</sup>	1.18 Å
Energía de ionización I1	5.68 eV
Energía de ionización I2	11.0 eV
Electronegatividad	0.95
Estados de Oxidación	0, +2
Potencial de Reducción (E° (20°C))	-2.89 V

El estroncio no se encuentra libre en la naturaleza, ya que se oxida fácilmente formando óxidos, haluros, sulfuros, carbonatos o sulfatos<sup>13</sup>. Los principales minerales de estroncio<sup>14</sup> son la celestina (SrSO<sub>4</sub>) y estroncianita (SrCO<sub>3</sub>). Entre las sales minerales de estroncio, el cloruro, el bromuro, yoduro y nitrato son fácilmente solubles en agua, mientras que el oxalato, sulfato, fluoruro, carbonato y fosfato son sales poco solubles con unos K<sub>ps</sub> (25°C) de 5x10<sup>-8</sup>, 3.2x10<sup>-7</sup>, 2.5x10<sup>-9</sup>, 1.1x10<sup>-10</sup>, 1x10<sup>-31</sup> respectivamente.<sup>10</sup>

### 1.1. Los isótopos de estroncio en geoquímica y en antropología.

La geoquímica isotópica es la parte de la geoquímica que trata del fraccionamiento isotópico y químico en contextos geológicos.<sup>15</sup> En cuanto al estroncio, su potencial como sistema de datación es conocido desde 1949<sup>16</sup> y ya desde esos tiempos se comenzó a identificar las variaciones en sus abundancias isotópicas en minerales y rocas.<sup>17</sup> Desde entonces el fraccionamiento isotópico del estroncio en la naturaleza ha sido objeto de permanente interés. Así, algunas aplicaciones de análisis de isótopos de estroncio se enfocan, por ejemplo, en cuantificar las tasas de meteorización de minerales y rocas<sup>18,19,20</sup>, o en investigar las fuentes y destinos del estroncio en los sistemas acuáticos<sup>21,22,23,24</sup>. De esta manera, el estroncio ha permitido avanzar en la comprensión de numerosos procesos geoquímicos, sus ciclos biogeoquímicos y a definir el origen de las rocas y minerales, así como la manera en la que han evolucionado.<sup>25</sup>

En cuanto al interés en el ámbito de la paleoantropología y evolución humana, ya en 1985, Jonathon Ericson introdujo la idea de utilizar las proporciones de isótopos de estroncio, específicamente <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, en el tejido óseo humano para investigar la movilidad geográfica y los orígenes de individuos en el ámbito arqueológico.<sup>26,27,28</sup> A partir de ese momento, se



comenzó a explorar el potencial de los isótopos de estroncio en el estudio de la movilidad, trashumancia y migración, especialmente en regiones de África, América del Norte y Europa.<sup>27</sup> Desde entonces, los estudios con isótopos de estroncio se han aplicado ampliamente y se han aprovechado los avances científicos en el área de la geoquímica elemental e isotópica para ser aplicados en el campo de la paleoantropología,<sup>29</sup> con un especial interés en tratar de averiguar pautas de alimentación de animales y homínidos,<sup>30</sup> establecer rutas de migración, a través de fósiles mamíferos,<sup>31</sup> reconstruir condiciones paleoclimáticas mediante el estudio de espeleotemas,<sup>32,33</sup> proporcionar un marco temporal combinando la datación de sedimentos marinos, moluscos bivalvos<sup>34</sup> con sus huellas isotópicas de estroncio y determinar curvas geológicas utilizando rocas calizas.<sup>35</sup>

## 1.2. Técnicas de detección para el estroncio.

El avance en el campo de la geoquímica de isótopos de estroncio ha estado estrechamente ligado a los progresos en las técnicas de espectrometría de masas. En particular, la espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS) se estableció inicialmente como el método de referencia para la determinación precisa de las relaciones isotópicas del estroncio.<sup>36</sup> Sin embargo, a finales de la década de 1990, los espectrómetros de masas de plasma acoplado inductivamente (MC ICP-MS) surgieron como una alternativa al TIMS en el análisis de isótopos de estroncio, convirtiéndose en la técnica dominante en los estudios geoquímicos actuales.<sup>36</sup>

Aunque el TIMS ofrece una excelente exactitud y precisión en la medición de las relaciones isotópicas del estroncio, su aplicación se ve limitada por su complejidad operativa. Requiere una preparación química minuciosa para la separación del estroncio, así como el uso de filamentos que demandan tiempo y un proceso de desgasificación antes del análisis.<sup>37</sup> En contraste, el MC ICP-MS permite la introducción directa de disoluciones purificadas de estroncio en el plasma, previa optimización de las muestras y condiciones del equipo.<sup>37</sup> Adicionalmente, se ha explorado la combinación de sistemas de ablación láser (LA-MC ICP-MS) como una alternativa a considerar. Aunque su precisión no alcanza los niveles del ICP-MS por vía húmeda, esta técnica ofrece la ventaja de ser menos destructiva y de poder realizar microanálisis. Por ende, resulta especialmente adecuada para el análisis de muestras valiosas o de tamaño reducido, así como para la elaboración de mapas de distribución elemental o isotópica.<sup>38</sup>

Asimismo, cabe mencionar la espectrometría de masas de alta resolución (HR-ICP-MS), la cual, aunque no es ampliamente empleada en el ámbito de la paleoantropología y paleontología. En comparación con las técnicas anteriores, el HR-ICP-MS permite el análisis de muestras sin requerir unos procesos exhaustivos de separación y purificación a la vez que presenta mejoras significativas en la precisión de las mediciones de relaciones isotópicas, en particular en comparación con los resultados de ICP-MS basados en cuádruplo<sup>39,40</sup>. Esta técnica combina la rapidez y versatilidad de un ICP-QMS o incluso de un ICP-MS de triple cuádrupolo, para poder realizar análisis multielementales a lo largo de toda la tabla periódica, con un poder de resolución suficiente para eliminar la mayor parte de las interferencias espectrales sin uso de gases de reacción y con capacidad de determinar con precisión relaciones isotópicas en un único instrumento.<sup>41,42</sup>

Los estudios paleoclimáticos o paleoantropológicos basados en el uso de fósiles o espeleotemas, suelen requerir grandes volúmenes de muestras para ser analizadas (determinación de valores promedios en poblaciones de fósiles de microfauna o fauna marina, o análisis de cada lámina de un espeleotema, por ejemplo). Por lo tanto, disponer de metodologías de gran sensibilidad de análisis de estroncio y sus isótopos con precisión, empleando una única técnica, resultará provechoso para generar grandes volúmenes de datos de gran fiabilidad y poder discriminar aquellas muestras que puedan merecer una atención especial por otras técnicas como el MC ICP-MS o TIMS. En este sentido el uso de HR-ICP-MS puede ser una propuesta atractiva que merece ser explorada en detalle.

En vista de las múltiples aplicaciones de los análisis del contenido elemental de estroncio y sus relaciones isotópicas en diferentes disciplinas, este trabajo fin de máster presenta una comparación de distintas estrategias de preparación de muestra y medida de estroncio y sus relaciones isotópicas en diferentes matrices carbonáticas de interés para el CENIEH.

Para ello, se han analizado hasta 25 muestras de distintos carbonatos (moluscos, fósiles mamíferos, estalagmitas y rocas calizas) y se ha discutido brevemente su encaje desde el punto de vista geológico.

## 2. Objetivos.

Está suficientemente relatado en amplia bibliografía, el papel clave que juega la geoquímica del estroncio como elemento y sus variaciones en su composición isotópica en áreas tan relevantes como la investigación sobre el cambio climático o la evolución humana. En estas áreas de conocimiento, la disponibilidad de cantidad de muestra suficiente suele ser un factor limitante. La disponibilidad de método único, sensible y preciso para identificar y cuantificar de este elemento, así como sus relaciones isotópicas, en los principales materiales objeto de estudio en estas áreas del conocimiento, se revela como uno de los objetivos estratégicos del laboratorio de espectrometría atómica donde se ha desarrollado este trabajo. Por otro lado, técnicas combinadas a la espectrometría atómica, como la ablación láser LA-ICP-MS, aunque gozan de gran popularidad, siguen siendo de disponibilidad limitada, a la vez que aún se consideran procedimientos semicuantitativos.

Por lo tanto, **El objetivo de este Trabajo Fin de Máster ha sido explorar la posibilidad de implantar un procedimiento único de análisis de estroncio y sus isótopos en matrices diferentes, calizas y fósiles, que permitan obtener resultados satisfactorios para aplicaciones relacionadas con la evolución humana y el paleoclima.**

Para ello:

1. Se pondrá a punto un método de extracción y purificación de estroncio en distintos tipos de fósiles y rocas carbonáticas.
2. Se pondrá a punto y validará un método único para la determinación de estroncio como elemento traza y para la determinación de las relaciones isotópicas de estroncio mediante ICP-MS.
3. Se aplicará el método de medida a muestras reales de distinta naturaleza y se compararán los resultados con los obtenidos mediante las técnicas de referencia ICP-OES para el Sr elemental y MC ICP-MS para las relaciones isotópicas.

### 3. Experimental.

#### 3.1. Instrumentación.

El análisis elemental se realizó mediante ICP-OES e ICP-MS empleando un espectrómetro de emisión óptica ICP-OES 5300DV (Perkin Elmer, Fig. 1) y un espectrómetro de masas de alta resolución HR-ICP-MS Element XR (Thermo Scientific, Fig. 2). Para los análisis de relaciones isotópicas se emplearon tanto el HR-ICP-MS como un espectrómetro de masas de multicolector MC ICP-MS Neptune (Thermo Scientific, Fig. 3). Las configuraciones instrumentales y parámetros de medida para el análisis de las muestras se resumen en las siguientes tablas 2, 3 y 4.

**Tabla 2.** Parámetros de operación del ICP-OES y configuración del instrumento.

#### **Parámetros de operación del ICP-OES**

Longitudes de onda monitorizadas	407.767 nm; 421.552 nm; 460.733 nm
Modo de integración	Área de pico, automático entre 1-5 s, 3 réplicas.
Tipo de detección	Dual (radial – axial)
RF (W)	1300 W
Gas Plasma	15 L.min <sup>-1</sup>
Gas nebulizador	Ar - 0.80 L.min <sup>-1</sup>
Gas auxiliar	0.2 L.min <sup>-1</sup>
Gas de corte del plasma	N2
Flujo muestra	1.5 mL.min <sup>-1</sup>
Cámara de nebulización	Cámara ciclónica de vidrio
Nebulizador	Concéntrico de vidrio tipo Meinhard C
Software de adquisición	Syngyxtix
Corrección de fondo	2 puntos



**Figura 1.** Espectrómetro ICP-OES usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH.

**Tabla 3.** Parámetros de operación del HR-ICP-MS y configuración del instrumento.

**Parámetros de operación del HR-ICP-MS**

Tiempo de adquisición	4 min
Vacío anterior	$1.13 \times 10^{-3}$ mbar
Vacío superior	$1.19 \times 10^{-7}$ mbar
RF (W)	1200 W
Gas de refrigeración	$16.16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Gas del plasma	$0.92 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Gas de muestra	$1.183 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Cámara de nebulización	Cámara ciclónica de vidrio
Nebulizador	Concéntrico de PFA
Conos	Ni - Skimmer (H); Ni - sampler (standard)

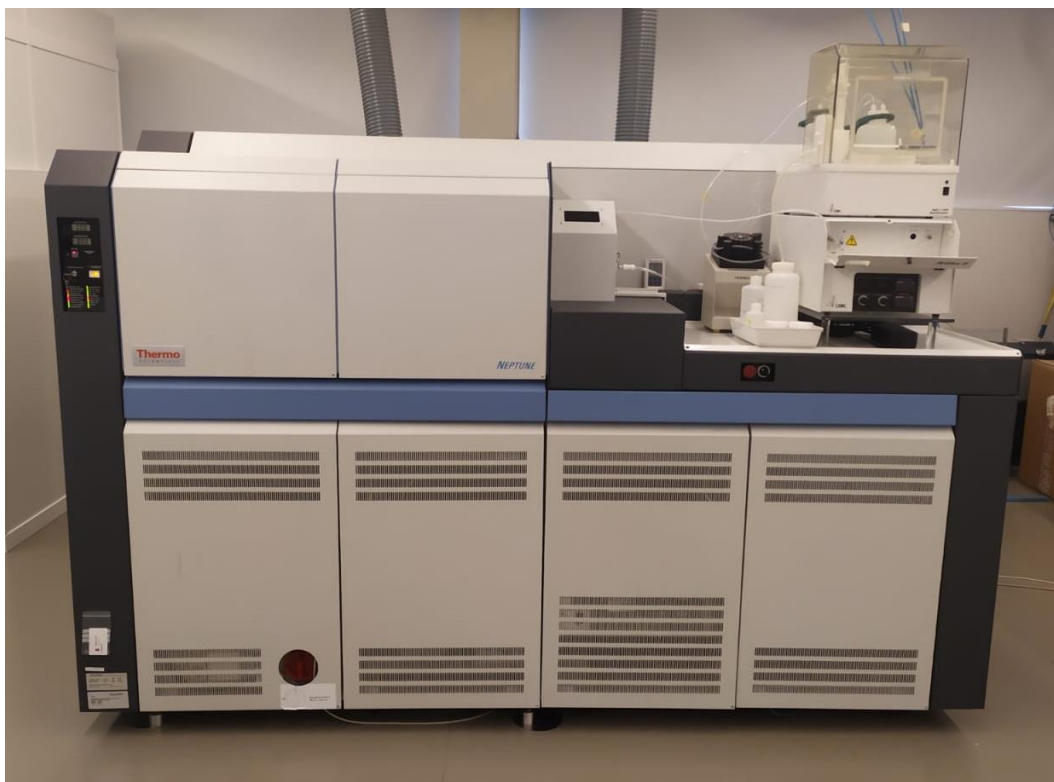


**Figura 2.** Espectrómetro HR-ICP-MS usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH

**Tabla 4.** Parámetros de operación del MC ICP-MS y configuración del instrumento.

**Parámetros de operación del MC ICP-MS**

RF (W)	1220 W						
Gas de refrigeración	15 L.min <sup>-1</sup>						
Gas del plasma	0.7 L.min <sup>-1</sup>						
Gas de la muestra	0.77 L.min <sup>-1</sup>						
Nebulizador	Concéntrico de PFA 100 μL.min <sup>-1</sup>						
Cámara de nebulización	Scott de PFA a 110 oC						
Membrana de desolvatación	Aridus II a 160 oC						
Conos	Skimmer (X) y sampler (Jet)						
Ajuste	$^{238}\text{U}+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}+ < 0.5 \%$ ; $S(^{88}\text{Sr}) = 1 \text{ V/ng.L}^{-1}$						
Configuración de los detectores de Copa Faraday	L4	L3	L2	L1	CC	H1	H2
	$^{82}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}$	$^{84}\text{Sr}$	$^{85}\text{Rb}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$



**Figura 3.** Espectrómetro MC ICP-MS usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH.

### 3.2. Materiales y Reactivos.

Los materiales y equipos auxiliares utilizados fueron:

- Viales de PFA de 10 mL.
- Columnas de 75  $\mu$ L de polímero altamente resistente a ácidos.
- Balanzas analíticas de precisión con resolución de hasta 0.00001g (Mettler Toledo Delta Range).
- Microfresadora (Micromot Proxxon) con fresas de carburo de wolframio de 0.8 mm de diámetro.

Los reactivos empleados fueron los siguientes:

- HCl ultrapuro doblemente destilado a partir de HCl 37% Analar de VWR.
- HNO<sub>3</sub> ultrapuro doblemente destilado a partir HNO<sub>3</sub> 67-69% Analar de VWR.
- Agua tipo I MilliQ (Merk Millipore®) de pureza 18.2  $\Omega$ .cm @ 25°C.
- Argón y Nitrógeno Premier (pureza 5.2) suministrado por Carburos Metálicos.

Las soluciones de calibrado se prepararon a partir de patrones de estroncio con concentración nominal de  $9.93 \text{ ug.g}^{-1} \pm 0.1 \text{ ug.g}^{-1}$  y  $997 \text{ ug.g}^{-1} \pm 0.1 \text{ ug.g}^{-1}$  en una matriz del 2% de  $\text{HNO}_3$  (VHG Labs, LGC Standards).

La resina para extracción en fase sólida del estroncio consiste en un soporte polimérico inerte conteniendo un éter corona (*4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6*) diluida en octanol, con tamaño de partícula entre 50-100 micras (Sr-resin® Eichrom Technologies US).

El material de referencia certificado que se empleó fue el NIST SRM 987, que consiste en un carbonato de estroncio de alta pureza ( $99.98 \% \pm 0.02 \%$ ). Este material se encuentra certificado tanto para ensayos de análisis elemental como estándar isotópico. Los valores certificados aparecen en la tabla 5. Aunque estos valores permanecen como los de referencia, con el avance de las técnicas de medida, y especialmente en el campo de la detección por TIMS y MC ICP-MS, la comunidad científica ha ido tratando de ajustar estos valores, incorporándolos en base de datos como la del proyecto GeoReM.<sup>43</sup>

**Tabla 5.** Valores de relaciones isotópicas certificados y preferidos del NIST SRM 987.

<b>Abundancias absolutas</b>	<b>Certificado NIST (2000)</b>	<b>Valor esperado GeoReM MC-ICPMS</b>
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$8.37861 \pm 0.00325$	$8.37848 \pm 0.00127$ (3 valores)
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$0.71034 \pm 0.00026$	$0.710264 \pm 0.000071$ (493 valores)
$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$0.05655 \pm 0.00014$	$0.05639 \pm 0.00010$ (14 valores)

La disolución stock se preparó disolviendo directamente el  $\text{SrCO}_3$  en  $\text{HNO}_3$  diluido y ajustado su concentración a  $74 \text{ ug.g}^{-1}$  en  $0.45 \text{ M HNO}_3$ .

### 3.3. Muestras.

Las muestras estudiadas en este trabajo consistieron en una estalagmita, varios ejemplares de roca caliza, varios ejemplares de moluscos fosilizados y un ejemplar de fósil de mamífero.

**La estalagmita** (Fig. 4) consiste en una formación de calcita de gran pureza, de 40 cm de altura y 10 cm de diámetro. Esta muestra proviene de una cueva de Serbia y fue proporcionada por cortesía del Prof. Silviu Constantin (Emil Racovitza Institute of Speleology, Bucarest, Rumanía). Se estima que la muestra se formó en un intervalo entre 10.000–3.000 años.



**Las rocas calizas** (Fig.5) cedidas por Dr.Ismail Isintek (*Department of Geology, Dokuz Eylul University, Izmir, Turquía*) fueron tomadas en la zona oeste de Turquía (Karaburn-Izmir), como parte de una investigación paralela.

**El fósil de mamífero** (Fig.6) fue cedido por el Prof. Jose Antonio Riquelme (Departamento de Historia, Universidad de Córdoba, España), consiste en un fragmento de hueso largo de un gran mamífero carnívoro que habitaba en el sur de la península ibérica hace unos 150.000 años.

**Los fósiles de moluscos** (Fig.7) concedidas por el Dr. Korhan Erturac (Earth and Marine Sciences Institute, Gebze Technical University, Estambul- Turquía). Cuyo origen es la costa del Mar Negro al norte de Turquía.



**Figura 4.** Estalagmita.



**Figura 5. Rocas calizas.**



**Figura 6. Fósil mamífero.**

Muestra YAL 01



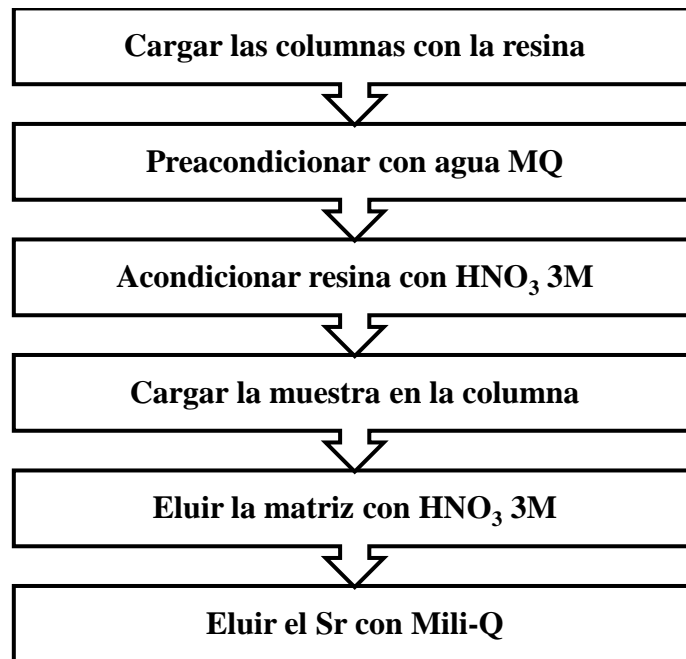
**Figura 7. Fósiles moluscos bivalvos.**

### 3.4. Preparación de Muestras.

La toma de muestras se efectuó mediante microtaladrado manual, permitiendo realizar una extracción de entre 20-50 mg de muestra de cada espécimen, lo que permite seleccionar, en el caso de la estalagmita, una sola lámina de crecimiento y, en el caso del material fósil, buscando minimizar el impacto del muestreo sobre los ejemplares.

Una vez extraídas las muestras de cada ejemplar, éstas fueron procesadas en la Sala Blanca del Laboratorio de Series de Uranio (CENIEH) donde se pesaron con exactitud unos 20 mg con precisión  $\pm 0.01$  mg. Tanto las muestras como el material de referencia entonces fueron tratadas con  $\text{HNO}_3$  concentrado, homogeneizadas con un vórtex a 450 rpm durante 3 minutos y digeridas en vaso cerrado a 80 °C durante 2 horas. A continuación, fueron llevadas a sequedad mediante tratamiento térmico y el residuo fue redisolto con 3M  $\text{HNO}_3$ .

A continuación, se procedió a separar el estroncio de otros componentes de la disolución, en especial del rubidio, que potencialmente pudieran estar en la muestra, empleando una resina de éter corona (Sr-resin® Eichrom Technologies US) empaquetada en una microcolumna de 75  $\mu\text{L}$ . La resina fue previamente preacondicionada y equilibrada con 3M  $\text{HNO}_3$  antes de añadir la disolución de muestra tratada. Una vez añadida la disolución que contiene la muestra en la columna, se añadía 3M  $\text{HNO}_3$  para eluir el Ca, K, Mg, Ba, Rb que pueda contener la muestra, descartando esta fracción. Seguidamente mediante la adición de agua desionizada se obtiene la fracción del estroncio. Los detalles del proceso de extracción se muestran en el siguiente esquema (Fig, 8).

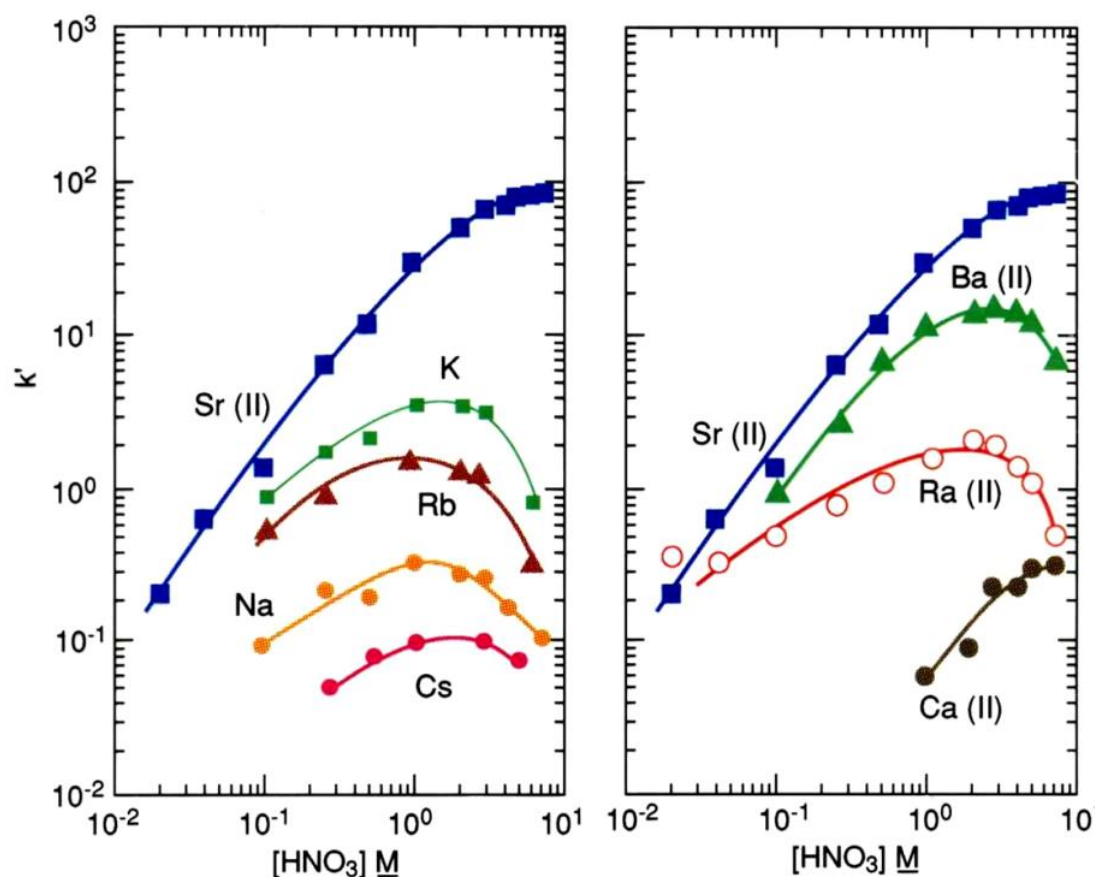


**Figura 8.** Proceso de extracción del estroncio.

El comportamiento de la resina en la elución de distintos cationes está bien establecido.<sup>44</sup> Mediante la observación del diagrama de dependencia del coeficiente de retención en función del tipo y concentración de ácido (Figura 9), se evidencia que la absorción de estroncio por la resina aumenta a medida que se incrementa la concentración de ácido nítrico, con un valor de  $k'$  de aproximadamente 100 para 3M  $\text{HNO}_3$  y escaso aumento de la retención para concentraciones mayores. En el otro extremo, la capacidad de retención disminuye para concentraciones de  $\text{HNO}_3$  inferiores obteniendo  $k' < 1$  en 0.05 M  $\text{HNO}_3$ .

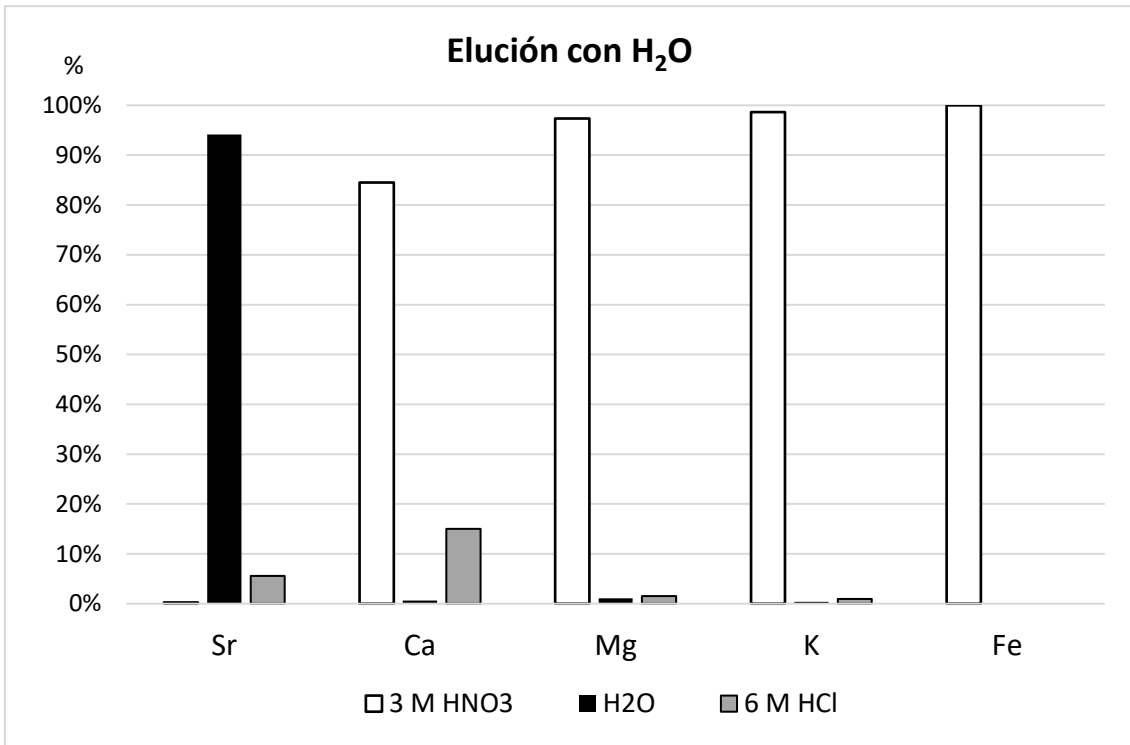
La retención del  $\text{Ca(II)}$  al igual que para el  $\text{Sr(II)}$ , en este tipo de resina es proporcional a la concentración de  $\text{HNO}_3$ , pero la retención del  $\text{Ca(II)}$  respecto  $\text{Sr(II)}$ , es unas 200 veces menor. En todo caso es un factor a tener en cuenta en las muestras con elevado contenido en calcio, como son las rocas calizas y restos óseos o fósiles. El  $\text{Rb}^+$  también es parcialmente retenido en esta resina, alcanzando un máximo en torno a 1 M  $\text{HNO}_3$  pero con un  $k' < 1$  en 3M  $\text{HNO}_3$ .

Como solución de compromiso se decidió emplear, para eluir los interferentes, una concentración de 3 M  $\text{HNO}_3$ , descartando concentraciones más altas, debido a que la retención de calcio podría ser más significativa.

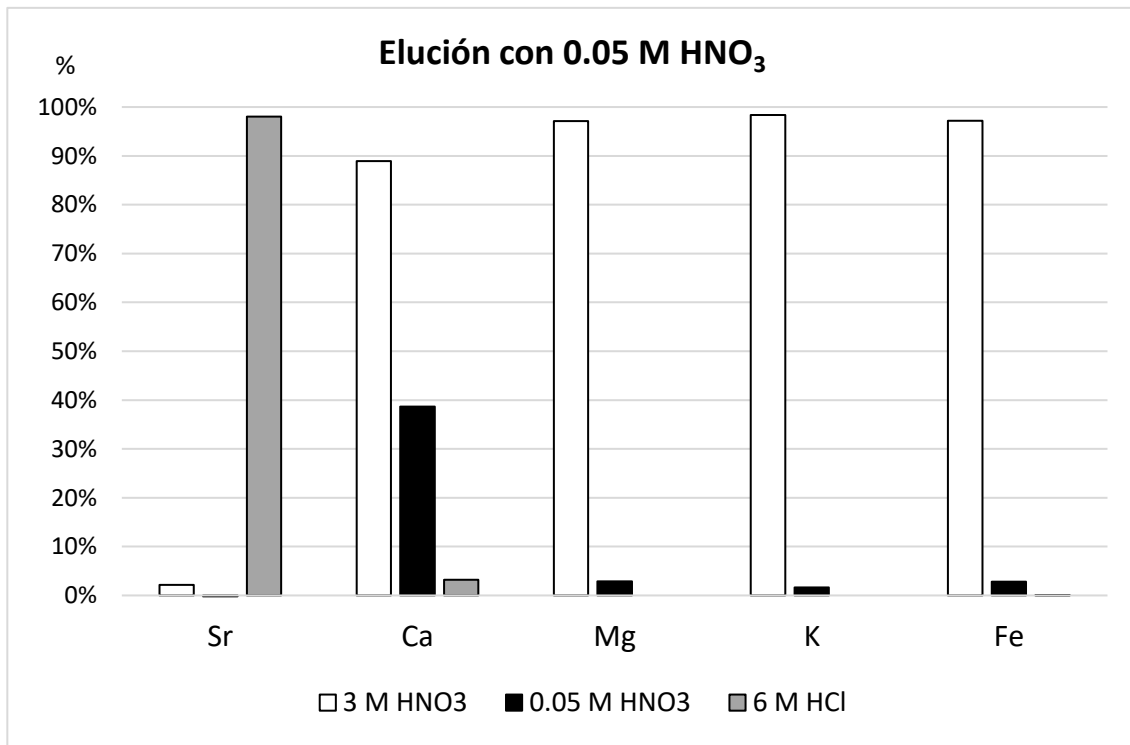


**Figura 9.** Diagrama de dependencia ácida de  $k'$  para el estroncio en la resina Sr para varios iones a 23-25 °C (Sr-resin Eichrom Technologies US).<sup>45</sup>

A continuación, con el fin de obtener la mejor separación y aislamiento del  $\text{Sr}^{+2}$  respecto al resto de la matriz, se consideró la elución del analito empleando una solución ligeramente ácida con  $\text{HNO}_3$  (0.05 M) y otra únicamente con agua (MQ). En algunas referencias se aplica una elución con mezcla de  $\text{HNO}_3$ /ácido oxálico<sup>46,47</sup>, sin embargo, en el presente trabajo se desechó para evitar la posible precipitación de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  y  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  en la cabeza de la columna. En la Figura 10 se presenta la concentración de estroncio obtenida después de la elución con agua MQ, en presencia de una matriz mayoritaria de calcio. En la figura 11 se puede observar la retención de los principales elementos constituyentes de la matriz de los materiales objetos de estudio en este trabajo, en función de distintas condiciones de elución.



**Figura 10.** Fracciones eluidas con H<sub>2</sub>O.



**Figura 11.** Fracciones eluidas con 0.05M HNO<sub>3</sub>.

### 3.5. Determinación del Estroncio.

#### 3.5.1. Estroncio Elemental.

El estroncio elemental se determinó a través de ICP-OES y de HR-ICP-MS. Así, para establecer que las características de desempeño cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas se tuvo que validar el método de ensayo a través de diferentes parámetros,<sup>48</sup> recogidos en la tabla 6. Para ello se realizaron varios experimentos incluyendo la preparación de varias líneas de calibrado en diferentes días, medida de numerosos blancos y análisis de soluciones de materiales de referencia certificados.

Para ambas técnicas se consigue un amplio intervalo lineal de operación, que a efectos de este trabajo se limitan al rango de preparación de las líneas de calibrado (tabla 6). El factor de respuesta (DER) es inferior al 10% en todas las muestras analizadas, manteniéndose la situación donde no hay falta de linealidad. Esto se comprueba también con los residuales, que se distribuyeron de forma aleatoria en torno a cero. Además, Para ambas técnicas, se consiguen alcanzar los coeficientes de determinación en todos los casos, mayores que  $r^2 > 0.9995$ .

Como es de esperar, la sensibilidad es sustancialmente superior para el ICP-MS incluso frente al modo axial del ICP-OES. Los límites de detección fueron calculados a través de las líneas de calibrado, como criterio conservador.

**Tabla 6.** Principales resultados del informe de validación para la determinación de Sr mediante ICP.

<b>Parámetro</b>	<b>ICP-OES</b>	<b>HR-ICP-MS</b>
Sensibilidad	616 kcps/ ng.g <sup>-1</sup>	325 kcps / ng.g <sup>-1</sup>
	DER < 5 %	DER < 3 %
Límites	LOD = 40 ng.g <sup>-1</sup>	LOD = 0.35 ng.g <sup>-1</sup>
	LoQ = 110 ng.g <sup>-1</sup>	LoQ = 1.06 ng.g <sup>-1</sup>
Interferencias	Rb, Na, Fe... (ver tabla 7)	<sup>84</sup> Kr <sup>+</sup> , <sup>86</sup> Kr <sup>+</sup> , <sup>85</sup> Rb <sup>+</sup> , <sup>87</sup> Rb <sup>+</sup>
	Modificaciones de línea de fondo	
Intervalo de medida	100 - 1000 ng.g <sup>-1</sup>	1 - 70 ng.g <sup>-1</sup>

Las interferencias espectrales del Sr en HR-ICP-MS provienen de la presencia de interferencias isobáricas y/o de matriz.<sup>49,50,51</sup> Estas son: interferencias del kriptón procedente del gas argón y las interferencias del rubidio. Las primeras son eliminadas mediante sustracción adecuada de la señal del blanco analítico, mientras que el rubidio se separa del estroncio en la etapa de la extracción en fase sólida. Las interferencias debidas a presencia de óxidos y dobles cargas se minimizan mediante el sintonizado diario del equipo de medida y el calibrado regular de masas o longitudes de onda, para el ICP-MS e ICP-OES respectivamente. Se espera una contribución despreciable de interferencias poliatómicas de otros tipos para el Sr en este tipo de muestras. Sin embargo, en algunas ocasiones se han reportado la presencia de interferencias como  $(^{40}\text{Ca}^{31}\text{P}^{16}\text{O})^+$ ,  $(^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^{16}\text{O})^+$ ,  $(^{42}\text{Ca}^{44}\text{Ca})^+$ ,  $(^{46}\text{Ca}^{40}\text{Ar})^+$ .<sup>51,52</sup>

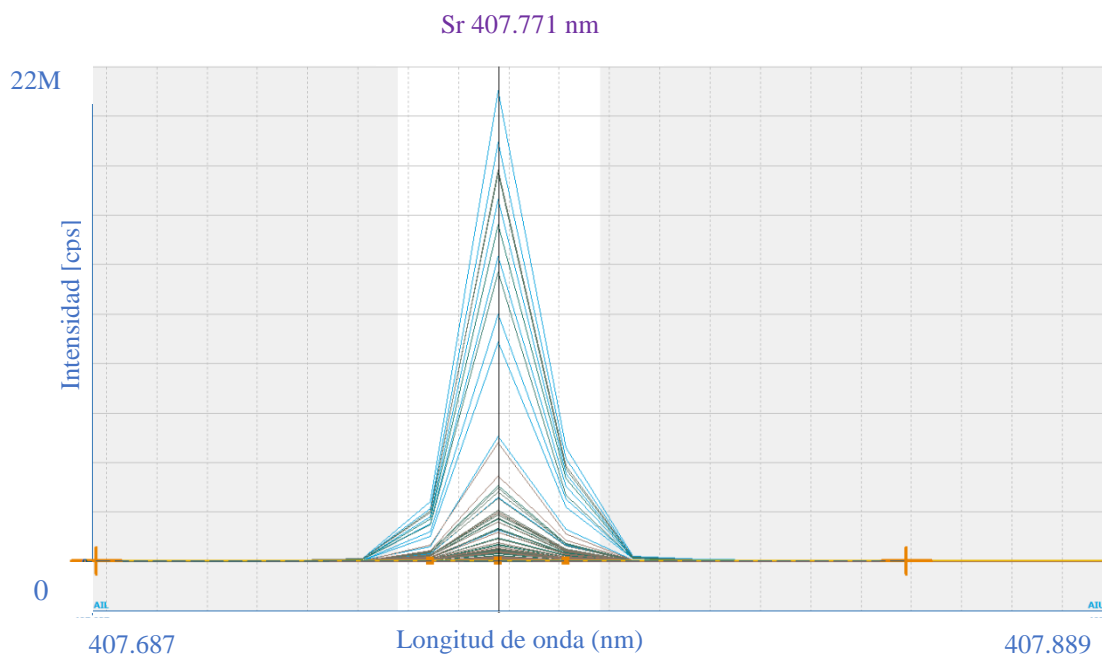
Las principales interferencias de este tipo que pueden sufrir las emisiones del Sr aparecen en la siguiente tabla 7. Se observa que es la línea del Sr a 407.767 nm la que contiene mayores posibilidades de recibir interferencias mientras que la de Sr 232.235 nm presenta la interferencia del oxígeno a 232.215 nm, que puede llegar a ser crítica debido a la extensión de la presencia de oxígeno en todo tipo de materiales e incluso como impureza mínima en el plasma (como O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O). Por ello esta longitud de onda se descarta, ya que existe la posibilidad de elegir otras tres líneas de emisión intensas.<sup>53,54</sup> La mayor parte de las posibles interferencias de estas tres líneas de emisión no son esperables, bien por haber sido separadas previamente en la etapa de preparación de muestras, bien por la ocurrencia típica de estos elementos en los materiales sometidos a estudio en este trabajo.

**Tabla 7.** Interferencias ICP-OES para el estroncio.

<b>Línea de emisión</b>	<b>Líneas interferentes [nm]</b>
Sr 407.767 nm	U 407.779; Cu 407.772; Sn 407.772; Hg 407.781; Dy 407.796; Y 407.736; Co 407.741; Pb 407.761; Cr 407.768; Mo 407.768; La 407.735
Sr 421.552 nm	Fe 421.540 ; Na 421.540 ; Rb 421.556
Sr 460.733 nm	Ce 460.774 ; Ce 460.795 ; Ce 460.708 ; Rb 460.937
Sr 232.235 nm	Fe 232.233 ; O 232.215



Otro tipo de interferencias que deben tratarse son aquellas debidas a la matriz, estas interferencias se minimizan durante el tratamiento de la muestra y la utilización de blancos y disoluciones patrón en medidas paralelas y/o simultaneas. Finalmente, se realizó una substracción de la línea de fondo del espectro (Fig. 12).



**Figura 12.** Espectro ICP-OES Sr 407.771 nm.

### 3.5.2. Isótopos de estroncio.

La determinación de las relaciones isotópicas se llevó a cabo por HR-ICP-MS y MC ICP-MS. En general, dada la capacidad de resolución de masas y su sensibilidad, con SF-ICP-MS se consigue monitorizar todas las masas con precisión (en MC ICP-MS simultáneamente) y aplicar modelos de corrección de interferencias espectrales en modo *on-line*, al tiempo que se realizan las correspondientes correcciones instrumentales debidas a la discriminación de masas o tiempos muertos de los detectores, cuando se emplean multiplicadores de electrones secundarios, como es en el caso del HR-ICP-MS.

Dada su laboriosidad, la puesta a punto de la instrumentación para la determinación de las relaciones isotópicas mediante las dos técnicas de SF-ICP-MS fue realizada previamente y queda fuera del alcance de este trabajo.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1. Relaciones isotópicas de Sr.

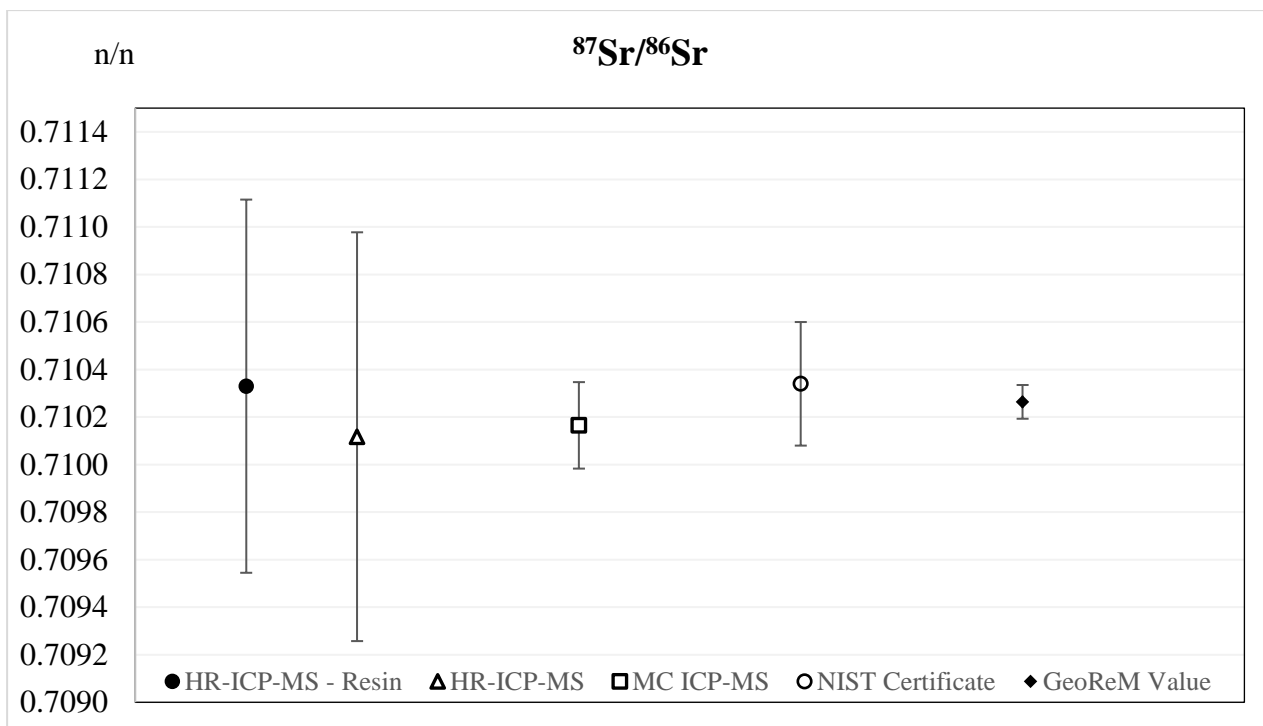
Se midieron una serie de disoluciones obtenidas a partir del material de referencia SRM987 ( $\text{SrCO}_3$ ) mediante las dos técnicas analíticas disponibles. Los resultados son los que aparecen en la siguiente tabla 8:

**Tabla 8.** Resultados del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para el material de referencia.

<b>Relación isotópica</b>	<b>HR-ICP-MS</b>	<b>MC ICP-MS</b>
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.71012	0.710165
	$\pm 0.00086$	$\pm 0.000182$
n	11	11

Al comparar los resultados de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del SRM987 obtenidos mediante HR-ICP-MS y MC ICP-MS, se observa que se obtienen resultados medios de 0.71012 y 0.71017 respectivamente, ligeramente inferiores a los reportados en los certificados (indicados en la tabla 5). Por otro lado, HR-ICP-MS presenta una incertidumbre media del 0.12% mayor en comparación con la del 0.026% por MC ICP-MS, como se muestra en la Figura 13 y Tabla 8. Esta diferencia se debe a que la detección mediante MC ICP-MS es más estable, lo que resulta en mediciones más precisas y una menor variabilidad en los resultados.

Además, es relevante señalar que las incertidumbres de ambos conjuntos de datos (certificados y valores experimentales) presentan una superposición, lo que indica que ambos conjuntos tienen valores similares. Esta situación sugiere una similitud en los valores promedios en ambos conjuntos de datos, y lleva a aceptar la equivalencia de los resultados obtenidos por ambas técnicas.



**Figura 13.** Comparativa valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del material certificado medido por distintas técnicas.

Por otro lado, al someter el material de referencia que fue sometido al proceso de extracción y purificación del estroncio, se consiguieron unos resultados más cercanos a los valores de referencia en términos de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , en comparación con aquel que no experimentó dicho proceso. Esto se debe a la eliminación del rubidio, el cual es un interferente significativo para la determinación precisa del estroncio en el análisis isotópico.

#### 4.2. Análisis elemental de Sr.

Este fenómeno se pone igualmente de manifiesto en la determinación de la concentración de Sr mediante ICP-OES y HR-ICP-MS en estas disoluciones. Los valores promedio de la disolución de referencia de estroncio medidas a lo largo de toda la etapa experimental aparecen en la tabla 9:

**Tabla 9.** Concentración de Sr en materiales de referencia.

Muestra NBS-987	ICP-OES	HR-ICP-MS	Valor de referencia
	Sr [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]	Sr [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]	Sr [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]
Sr	69.7 (2.0)	72.49 (0.41)	73.25 (0.05)
n	5	8	1

Como se puede apreciar en la referida tabla, el valor promedio de la medida por ICP-OES es inferior al obtenido por ICP-MS para la disolución preparada a partir del patrón NBS-987. Además, el rango de incertidumbre del ICP-OES es mayor en comparación con el HR-ICP-MS, como se muestra en la misma tabla. Esto significa que las mediciones realizadas por ICP-OES pueden tener una mayor variabilidad o menor precisión en comparación con las mediciones realizadas por HR-ICP-MS. Estas diferencias en el rango de incertidumbre pueden deberse a varios factores. Por ejemplo, el ICP-OES puede ser más susceptible a interferencias o efectos de matriz que pueden afectar las mediciones y aumentar la incertidumbre. Además, las características técnicas y la configuración de los instrumentos, como la sensibilidad, la selectividad y la capacidad de detección, pueden influir en la precisión de las mediciones y, por lo tanto, en el rango de incertidumbre. Además, es posible establecer que los valores máximos de ambos conjuntos de datos presentan una similitud notable.

### 4.3. Aplicación sobre muestras reales.

Finalmente, se procesaron y analizaron 25 muestras entre noviembre de 2022 y junio de 2023. Los resultados, tanto de los análisis elementales mediante ICP-OES e HR-ICP-MS como los de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mediante HR-ICP-MS y MC ICP-MS, se muestran en la Tabla 10.

#### 4.3.1. Relaciones isotópicas.

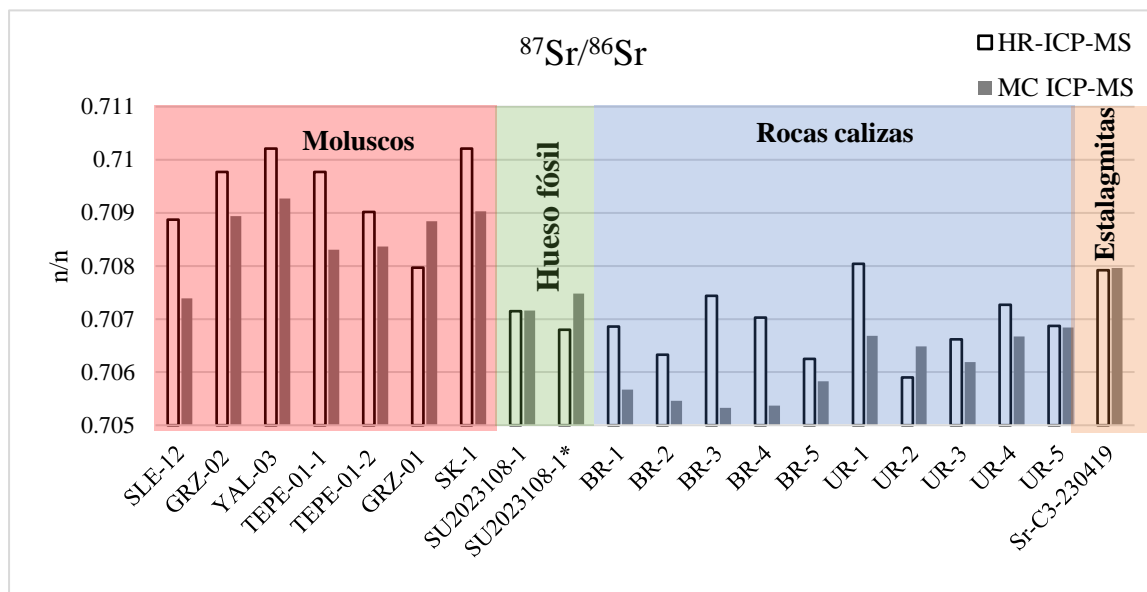
En cuanto a los resultados de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos mediante HR-ICP-MS, se ha observado lo siguiente: en el caso de los **moluscos bivalvos** estudiados los valores han oscilado entre 0.70887 y 0.71021, con un promedio de 0.70940. Asimismo, se ha observado que los resultados obtenidos para las muestras SK-1 y GRZ-02 son similares a aquellos obtenidos para las muestras YAL-03 y TEPE-01-1, respectivamente.

Al medir las mismas muestras de moluscos mediante MC ICP-MS, las ratios isotópicas variaron entre 0.707390 y 0.709273, con un valor promedio de 0.708592.

En el contexto de los análisis de isótopos en **las rocas calizas** y **las estalagmitas**, mediante HR-ICP-MS, se ha registrado valores entre 0.70590 y 0.70877, con un valor promedio de 0.70715. Por otro lado, con el MC ICP-MS, las ratios isotópicas se encontraban en el rango entre 0.705327 y 0.707963, con un promedio de 0.706226.

Para el **fósil mamífero**, se ha obtenido un valor de 0.70715 en la muestra que ha sido sometida al proceso de extracción en fase sólida, mientras que en la muestra que no ha experimentado dicho proceso se ha registrado un valor de 0.70680. En cuanto al MC ICP-MS, los resultados medidos son 0.707160 y 0.707482, respectivamente.

Con respecto a los resultados de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las muestras, se observa que, de manera general, los resultados medidos por MC ICP-MS tienden a ser inferiores que mediante HR-ICP-MS, como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Gráfico de barras resultados isotópicos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Los resultados obtenidos en este estudio muestran claras diferencias entre las muestras fósiles y las muestras geológicas. Las muestras fósiles, especialmente los de origen marino, como **los moluscos bivalvos**, tienden a exhibir los valores más altos, mientras que las muestras geológicas presentan valores generalmente más bajos.

Al comparar muestras con matrices similares, se observa que los animales marinos, representados por las conchas, tienen niveles de estroncio más altos en comparación con los animales terrestres, representados por **los huesos**. Esta diferencia puede ser debido al ambiente en el que estos seres vivos se desenvolvían, ya que el estroncio se encuentra en concentraciones superiores en los océanos que en la mayor parte de la litosfera. Adicionalmente, estas diferencias también se pueden deber a que la proporción de estroncio disminuye a medida que se asciende en la cadena alimentaria.

Este fenómeno, conocido como biopurificación, ocurre porque solo se absorbe fisiológicamente entre el 10% y el 40% del estroncio ingerido por los mamíferos. Por lo tanto, a medida que el estroncio se transfiere de un organismo a otro a lo largo de la cadena alimentaria, su concentración tiende a disminuir.<sup>55</sup>

Destacar que también se presenta una marcada diferencia entre **las rocas calizas** y **las estalagmitas** en relación a las concentraciones de estroncio. Esta disparidad puede atribuirse a una serie de factores, como la localización, precipitación de minerales, la estequiometría mineral, el mecanismo de crecimiento cristalino, la composición del fluido y la temperatura, entre otros.<sup>56,57,58</sup>

#### 4.3.2. *Análisis elemental.*

En las muestras de **moluscos** se puede observar una tendencia en los niveles de concentración de estroncio, que son más elevados que los del resto de materiales analizados. Por su parte, los fósiles de mamífero exhiben una concentración del mismo orden de magnitud que las calizas, aunque se puede ver que en los fósiles es ligeramente más alta que en las rocas.

En este grupo de muestras la variabilidad en la concentración de estroncio es de hasta un 15%. La muestra SLE-12 exhibe la concentración más baja, con un valor registrado de 213 mg.kg<sup>-1</sup>, mientras que el resto superan los 1500 mg.kg<sup>-1</sup>, alcanzando hasta casi los 2000 mg.kg<sup>-1</sup> así, la muestra TEPE-01-2 presenta uno niveles de estroncio de 1956 mg.kg<sup>-1</sup>. Descartando la muestra SLE-12, el promedio de las concentraciones obtenidas para este grupo de fósiles es de 1564 mg.kg<sup>-1</sup>, entre el resto de los bivalvos.

Las muestras provenientes de la calcita de la estalagmita muestran una concentración de estroncio inferior a la de **las rocas calizas**. En las calizas se ha encontrado estroncio con 168 mg.kg<sup>-1</sup> de promedio, con un máximo que se obtiene con BR-1 (199.4 mg.kg<sup>-1</sup>) y un valor mínimo que se alcanza con UR-2 (137.2 mg.kg<sup>-1</sup>). La variabilidad de este tipo de muestras alcanza el 23%, sustancialmente superior al de los moluscos analizados.

En el caso de la **estalagmita**, las concentraciones varían desde 12.3 mg.kg<sup>-1</sup> para Sr-C3-230419 hasta 25.5 mg.kg<sup>-1</sup> para Ur-Sr-1-230330, con una media de 21 mg.kg<sup>-1</sup> y apenas un 4% de variación, comprensible dado el origen idéntico de todas las muestras.

Por último, en relación con el **fósil mamífero**, se ha determinado que la muestra sometida a extracción en fase sólida presenta una concentración de 321 mg.kg<sup>-1</sup>. Esto contrasta con aquella que no ha sido sometida a dicho proceso, que ha registrado un valor de 444 mg.kg<sup>-1</sup>.

Por su parte, los resultados registrados con el HR-ICP-MS han sido:

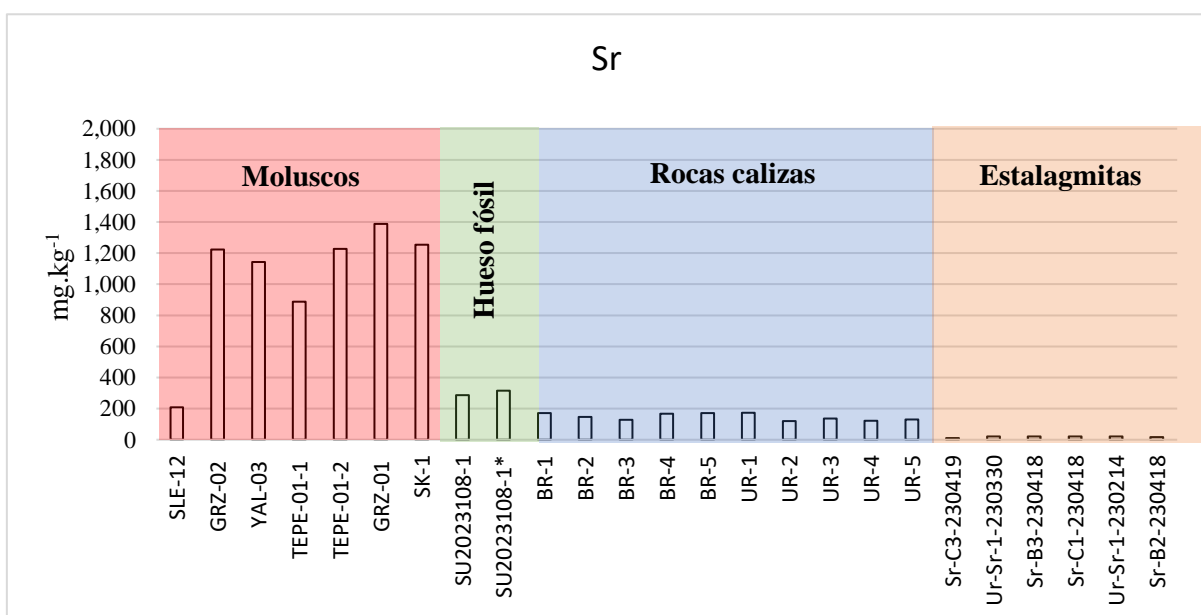
Para los **fósiles bivalvos** se han identificado diferencias en las concentraciones de los elementos analizados. La muestra SLE-12 ha mostrado la concentración más baja, con un valor registrado de 208.1 mg.kg<sup>-1</sup>; mientras que la muestra GRZ-01 ha obtenido la concentración más alta, 1388 mg.kg<sup>-1</sup>. El promedio de las concentraciones para este grupo de fósiles es de 1370 mg.kg<sup>-1</sup>, evidenciando una variabilidad considerable en los niveles de los elementos.

En lo que se refiere a las **calizas** se ha observado que el valor máximo se obtiene con UR-1 (173.2 mg.kg<sup>-1</sup>) y el valor mínimo con UR-2 (120.2 mg.kg<sup>-1</sup>). El promedio fue de 168 mg.kg<sup>-1</sup>.

En las **estalagmitas** las concentraciones varían desde 11.0 mg.kg<sup>-1</sup> para Sr-C3-230419 hasta 20.8 mg.kg<sup>-1</sup> para Sr-C1-230418, con una media de 18.5 mg.kg<sup>-1</sup>.

Por último, para el **fósil mamífero**, se ha determinado que la muestra sometida a extracción en fase sólida presenta una concentración de 285.7 mg.kg<sup>-1</sup>, en contraste con aquella que no ha sido sometida a dicho proceso, con un valor de 315.1 mg.kg<sup>-1</sup>

Además, en relación con los resultados del contenido de estroncio elemental en las muestras, los valores obtenidos mediante HR-ICP-MS se ilustran en la Figura 15.



**Figura 15.** Gráfico de barras resultados de la concentración de Sr.

**Tabla 10.** Resultados de los análisis de estroncio en distintas matrices empleando distintas técnicas.

Muestra	Tipo muestra	<i>ICP-OES</i>		<i>HR-ICP-MS</i>		<i>HR-ICP-MS</i>		<i>MC ICP-MS</i>	
		Sr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	U 2σ	<sup>88</sup> Sr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	U 2σ	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr [n/n]	U2σ (x10 <sup>-5</sup> )	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr [n/n]	U 2σ (x10 <sup>-6</sup> )
SLE-12	Fósil bivalvo	213	± 11	208.1	± 2.6	0.70887	± 43	0.707390	± 12
GRZ-02	Fósil bivalvo	1556	± 78	1223	± 11	0.70977	± 43	0.708936	± 51
YAL-03	Fósil bivalvo	1552	± 78	1144	± 11	0.71021	± 43	0.709273	± 23
TEPE-01-1	Fósil bivalvo	1253	± 63	888.1	± 9	0.70977	± 43	0.708307	± 32
TEPE-01-2	Fósil bivalvo	1956	± 97	1227	± 11	0.70902	± 43	0.708364	± 29
GRZ-01	Fósil bivalvo	1636	± 82	1388	± 10	0.70797	± 42	0.708843	± 60
SK-1	Fósil bivalvo	1429	± 71	1254	± 0.9	0.71021	± 42	0.709028	± 45
SU2023108-1	Fósil mamífero	321	± 16	285.7	± 0.2	0.70715	± 42	0.707160	± 28
SU2023108-1*	Fósil mamífero	444	± 20	315.1	± 0.1	0.70680	± 42	0.707482	± 17
BR-1	Roca caliza	199.4	± 9.9	171.9	± 0.1	0.70686	± 42	0.705672	± 94
BR-2	Roca caliza	173.1	± 8.6	145.9	± 0.1	0.70633	± 42	0.705460	± 19
BR-3	Roca caliza	153.3	± 7.6	128.6	± 0.1	0.70744	± 42	0.705327	± 20
BR-4	Roca caliza	185.5	± 9.2	168.1	± 0.1	0.70703	± 42	0.705372	± 16
BR-5	Roca caliza	188.1	± 9.4	171.1	± 0.1	0.70625	± 42	0.705826	± 12

\*Muestra que no se sometió a una extracción en fase sólida



**Tabla 10.** (Cont.) Resultados de los análisis de estroncio en distintas matrices empleando distintas técnicas.

Muestra	Tipo muestra	<i>ICP-OES</i>		<i>HR-ICP-MS</i>		<i>HR-ICP-MS</i>		<i>MC ICP-MS</i>	
		Sr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	U 2σ	<sup>88</sup> Sr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	U 2σ	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr [n/n]	U2σ (x10 <sup>-5</sup> )	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr [n/n]	U 2σ (x10 <sup>-6</sup> )
UR-1	Roca caliza	196.1	± 9.8	173.2	± 0.1	0.70804	± 42	0.706684	± 45
UR-2	Roca caliza	137.2	± 6.8	120.2	± 0.1	0.70590	± 42	0.706483	± 12
UR-3	Roca caliza	152	± 7.6	137.4	± 0.1	0.70662	± 42	0.706191	± 76
UR-4	Roca caliza	145.8	± 7.3	122.8	± 0.1	0.70727	± 42	0.706672	± 14
UR-5	Roca caliza	149.7	± 8	129.3	± 0.1	0.70687	± 42	0.706839	± 19
Sr-C3-230419	Estalagmita	12.3	± 0.7	11.0	± 0.09	0.70792	± 42	0.707963	± 65
Ur-Sr-1-230330	Estalagmita	25.5	± 1.2	20.4	± 0.08	0.70667	± 42		
Sr-B3-230418	Estalagmita	20.5	± 1.0	20.3	± 0.20	0.70704	± 43		
Sr-C1-230418	Estalagmita	24.5	± 1.2	20.8	± 0.20	0.70877	± 42		
Ur-Sr-1-230214	Estalagmita	22.6	± 1.2	20.5	± 0.11	0.70779	± 42		
Sr-B2-230418	Estalagmita	19.1	± 1.1	17.7	± 0.17	0.70759	± 43		

#### 4.3.3. Descripción de los resultados.

Al comparar los valores medidos durante este trabajo, con otros anteriormente publicados (ver tabla 11) para el estroncio elemental y las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , se observa que los datos obtenidos en este trabajo se encuentran dentro de los rangos previstos para cada tipo de muestra, con la variabilidad esperable debido a su naturaleza (distinta antigüedad, localización, etc.).

Así, en el caso de los fósiles de mamíferos, se observaron niveles de estroncio elemental en el mismo orden de magnitud, aunque con gran variabilidad, explicable desde el punto de vista de su diferente procedencia, tipo de dieta que los animales puedan haber tenido y naturaleza del resto óseo, ya que, especialmente los dientes, pueden concentrar más estroncio que otros huesos en el mismo individuo.

Al revisar los resultados obtenidos con los moluscos, se manifestó una tendencia similar a la encontrada en los fósiles marinos de otras investigaciones, con niveles altos de estroncio elemental. Los valores obtenidos para el  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en este estudio se engloban dentro del mismo rango que los reportados para la región geográfica de Turquía<sup>59,60</sup> donde se recolectaron las muestras, respaldando así la consistencia de los resultados.

En relación a las muestras de rocas calizas de la región de Turquía, se observó que, si bien los datos reportados para dicha zona geográfica en otros trabajos se encuentran en el mismo rango de valores, tanto para el estroncio elemental como para  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , en las muestras seleccionadas para esta investigación se obtienen valores ligeramente inferiores. Esto es explicable dada la gran extensión y riqueza geológica de esta región.

En cuanto al análisis de las estalagmitas, los valores medidos se ajustan adecuadamente al contexto global de los niveles de estroncio previamente reportados para Europa en general.<sup>61,62,63,64,65</sup> Esto sugiere una concordancia con la información existente sobre los niveles de estroncio en estalagmitas de esta región geográfica.

En todo caso, es necesario disponer de un volumen mucho más elevado de datos para poder realizar inferencias e interpretaciones geológicas y paleontológicas.

**Tabla 11.** Valores bibliográficos del estroncio elemental y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Tipo de muestra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Técnica	Localización	Referencia
Espeleotemas		49 - 115	ICP-OES	Belgica	61
Espeleotemas		1-22	ICP-OES	Alemania	65
Espeleotemas		8 - 200	ICP-AES/ICP-MS	Jerusalén (Israel)	66
Espeleotemas		87.87	ICP-OES	China	67
Estalagmitas		34.4 - 256.0	ICP-OES	Turquía	68
Estalagmitas		0.1	ICP-OES	Israel	69
Estalagmitas		12.3 - 25.5	ICP-OES	Serbia	<i>Este trabajo</i>
Estalagmitas		11.0 - 20.8	HR-ICP-MS	Serbia	<i>Este trabajo</i>
Fósil mamífero (carnívoro)		321 - 444	ICP-OES	España	<i>Este trabajo</i>
Fósil mamífero (carnívoro)		285.7 - 315.1	HR-ICP-MS	España	<i>Este trabajo</i>
Hueso humano		244 - 460	ICP-OES	Turquía	70
Hueso humano		1100	ICP-MS	México	71
Mamífero herbívoro		50-100	ICP-OES	Noruega	72
Mamífero herbívoro		0.2 - 0.25	ICP-OES	Países bajos	73
Mamífero herbívoro		150 - 300	ICP-OES	México	74
Roedor (diente)		22 - 411	MC ICP-MS	Gladysvale (Sudáfrica)	75
Roedor (diente)		31 - 235	MC ICP-MS	Sterkfontein (Sudáfrica)	76
Roedor (diente)		4.8 - 31.1	ICP-OES	Zúrich (Suiza)	77
Tiburón		2000 - 2400	ICP-OES	Perú	78
Tiburón		532 - 2326	ICP-OES	Perú	79

**Tabla 11.** (Cont.) Valores bibliográficos del estroncio elemental y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Tipo de muestra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Técnica	Localización	Referencia
Moluscos bivalvos		3.959	ICP-OES	España	80
Moluscos bivalvos		300	ICP-OES	Hawái (EE.UU)	81
Moluscos bivalvos		244 - 1442	ICP-OES	Turquía	82
Moluscos bivalvos		1430 - 1670	ICP-OES	Turquía	83
Moluscos bivalvos		15 - 94	ICP-OES	Bijagós (Guinea-Bissau)	84
Moluscos bivalvos		799 - 1064	ICP-OES	Islandia	85
Moluscos bivalvos		1170 - 2250	ICP-OES	Mar Báltico	86
Moluscos bivalvos		697 - 1821	ICP-OES	Inglaterra	87
Moluscos bivalvos		213 - 1956	ICP-OES	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Moluscos bivalvos		208.1 - 1388	HR-ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Rocas Calizas		42 - 838	ICP-MS	Maratea, Brienza, Potenza (Italia)	88
Rocas Calizas		190 - 4292	ICP-OES	Anatolia Central (Turquía)	89
Rocas Calizas		412	ICP-OES	Pakistán	90
Rocas Calizas		65.9 - 241.1	ICP-OES	Turquía	91
Rocas Calizas		15.6 - 394	HR-ICP-MS	Turquía	92
Rocas Calizas		1370	HR-ICP-MS	Francia	93
Rocas Calizas		160 - 1785	ICP-OES	España	94
Rocas Calizas		137.2 - 199.4	ICP-OES	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Rocas Calizas		122.8 - 173.2	HR-ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>

**Tabla 11.** (Cont.) Valores bibliográficos del estroncio elemental y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Tipo de muestra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Técnica	Localización	Referencia
Espeleotemas	0.708809 - 0.708991		MC ICP-MS	Bélgica	61
Espeleotemas	0.711410 - 0.712032		MC-ICP-MS	Estonia	64
Espeleotemas	0.70762 - 0.70860		MC ICP-MS	Jerusalén (Israel)	66
Espeleotemas	0.71024		MC ICP-MS	Jerusalén (Israel)	95
Espeleotemas	0.709561		MC ICP-MS	China	96
Espeleotemas	0.71052 - 0.73048		MC-ICP-MS	China	67
Estalagmitas	0.70577 - 0.70689		MC ICP-MS	España	62
Estalagmitas	0.70923 - 0.70938		MC ICP-MS	Europa central	63
Estalagmitas	0.70818 - 0.70829		MC ICP-MS	Israel	69
Estalagmitas	0.70667 - 0.70877		HR-ICP-MS	Serbia	<i>Este trabajo</i>
Estalagmitas	0.707963		MC-ICP-MS	Serbia	<i>Este trabajo</i>
Rocas Calizas	0.7081 - 0.7087		MC ICP-MS	Monongalia (West Virginia, EE.UU.)	97
Rocas Calizas	0.707000 - 0.708810		MC ICP-MS	Maratea, Brienza, Potenza (Italia)	88
Rocas Calizas	0.707320 - 0.707548		MC ICP-MS	Normandía (Francia)	98
Rocas Calizas	0.707803 - 0.708209		MC ICP-MS	Anatolia Central (Turquía)	89
Rocas Calizas	0.708578 - 0.708616		MC ICP-MS	Turquía	99
Rocas Calizas	0.70584 - 0.71181		MC ICP-MS	Turquía	92
Rocas Calizas	0.703794		HR-ICP-MS	Francia	93
Rocas Calizas	0.714628		MC ICP-MS	Turquía	100
Rocas Calizas	0.707341 - 0.707662		TIMS	España	94
Rocas Calizas	0.70590 - 0.70804		HR-ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Rocas Calizas	0.705327 - 0.706839		MC ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Tiburón	0.708794 - 0.708819		MC-ICP-MS	Perú	79
Tiburón	0.708364 - 0.708576		TIMS	Perú	70

**Tabla 11.** (Cont.) Valores bibliográficos del estroncio elemental y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

<b>Tipo de muestra</b>	<b><math>^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}</math></b>	<b>Sr [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Técnica</b>	<b>Localización</b>	<b>Referencia</b>
Conchas de caracol	0.703907 - 0.715162		MC ICP-MS	Turquía	59
Conchas de caracol	0.70724 - 0.71757		MC ICP-MS	Corea del sur	101
Moluscos bivalvos	0.707292 - 0.707400		TIMS	Turquía	60
Moluscos bivalvos	0.708173		MC ICP-MS	Hawái (EE.UU)	76
Moluscos bivalvos	0.707049 - 0.707200		MC ICP-MS	Italia	102
Moluscos bivalvos	0.70887 - 0.71021		HR-ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Moluscos bivalvos	0.707390 - 0.709273		MC ICP-MS	Turquía	<i>Este trabajo</i>
Dientes Humanos	0.723 - 0.748		MC ICP-MS	Sterkfontein (Sudáfrica)	103
Dientes Humanos	0.720-0.750		Ablación láser	Sterkfontein (Sudáfrica)	104
Dientes Humanos	0.72485 - 0.74121		MC ICP-MS	Sterkfontein (Sudáfrica)	105
Hueso humano	0.70808 - 0.70926		MC ICP-MS	Italia	106
Hueso humano	0.70813 - 0.71312		MC ICP-MS	México	71
Mamífero (sin especificar)	0.7097 - 0.7243		MC ICP-MS	Sudeste asiático	107
Mamífero herbívoro	0.70831 - 0.70863		MC ICP-MS	Italia	106
Mamífero herbívoro (dentina)	0.722 - 0.721		MC ICP-MS	Sudáfrica	108
Mamífero herbívoro (dentina)	0.706156 - 0.712013		MC ICP-MS	Australia	109
Mamífero herbívoro (diente)	0.70821 - 0.71147		MC ICP-MS	Zúrich (Suiza)	77
Roedor	0.70826 - 0.70857		MC ICP-MS	Italia	106
Roedor (diente)	0.71978 - 0.75067		MC ICP-MS	Gladysvale (Sudáfrica)	75
Roedor (diente)	0.72506 - 0.78781		MC ICP-MS	Sterkfontein (Sudáfrica)	76
Fósil mamífero (carnívoro)	0.70715 - 0.70698		HR-ICP-MS	España	<i>Este trabajo</i>
Fósil mamífero (carnívoro)	0.707321 - 0.707160		MC ICP-MS	España	<i>Este trabajo</i>

## 5. Conclusiones.

1. Se validó un método para la determinación del estroncio como elemento traza y de sus relaciones isotópicas, especialmente  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , utilizando la técnica de HR-ICP-MS. El método que demostró ser eficiente y robusto en la obtención de datos analíticos precisos y reproducibles.
2. Se desarrolló un método de extracción y purificación de estroncio en diversos tipos de fósiles y rocas carbonáticas. para su posterior análisis mediante técnicas de ICP-OES, HR-ICP-MS y MC ICP-MS.
3. Este procedimiento se aplicó a muestras procedentes de investigaciones activas; los resultados obtenidos son consistentes con los obtenidos para muestras similares a las analizadas en este trabajo, tal y como se refleja en la bibliografía consultada, lo que respalda la fiabilidad de los datos obtenidos facilitando el análisis de estroncio y sus isótopos en muestras de interés para la investigación en la Evolución Humana y el estudio del Cambio Climático.

Las limitaciones encontradas están principalmente relacionadas con la insuficiente disponibilidad de materiales de referencia y, especialmente para las muestras fósiles, la escasa cantidad de muestra a la que se tiene acceso, al ser una técnica destructiva.

Como continuidad de este trabajo se está elaborando una base de datos propia de Sr en muestras provenientes de algunos yacimientos de relevancia paleoantropológica y se está desarrollando actualmente una metodología para determinar el contenido en estroncio y sus isótopos mediante LA-HR-ICP-MS.

## 6. Referencias.

1. Stammerer, J. A., Nebel, O., Hippler, D., & Dietzel, M. A coherent method for combined stable magnesium and radiogenic strontium isotope analyses in carbonates (with application to geological reference materials SARM 40, SARM 43, SRM 88A, SRM 1B). *MethodsX*, 2020, 7. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100847>
2. Ammer, S. T. M., Kootker, L. M., Bartelink, E. J., Anderson, B. E., Cunha, E., & Davies, G. R. Comparison of strontium isotope ratios in Mexican human hair and tap water as provenance indicators. *Forensic Science International*, 2020, 314. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.11042>
3. Álvarez-Amado, F., Tardani, D., Poblete-González, C., Godfrey, L., & Matte-Estrada, D. Hydrogeochemical processes controlling the water composition in a hyperarid environment: New insights from Li, B, and Sr isotopes in the Salar de Atacama. *Science of the Total Environment*, 2022, 835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155470>
4. James, H. F., Adams, S., Willmes, M., Mathison, K., Ulrichsen, A., Wood, R., Valera, A. C., Frieman, C. J., & Grün, R. A large-scale environmental strontium isotope baseline map of Portugal for archaeological and paleoecological provenance studies. *Journal of Archaeological Science*, 2022, 142. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2022.105595>
5. Cavazzini, G., Roccató, D., & Fasson, A. The determination of the isotopic composition of strontium. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2022, 471. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116757>
6. Spreafico, R. R., Figueiredo Barbosa, J. S., Barbosa, N. S., & Vitória de Moraes, A. M. Tectonic evolution of the Neoproterozoic Mundo Novo greenstone belt, eastern São Francisco Craton, NE Brazil: Petrology, U-Pb geochronology, and Nd and Sr isotopic constraints. *Journal of South American Earth Sciences*, 2019, 95. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102296>
7. Nord, A. G., & Billström, K. Isotopes in cultural heritage: present and future possibilities. In *Heritage Science*, 2018, 6(1). Springer. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0192-3>
8. Slovak, N. M., & Paytan, A. Applications of Sr Isotopes in Archaeology. In *Advances in Isotope Geochemistry*, 2012, 743-768. Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8_35)



9. Prohaska, T., Irrgeher, J., Benefield, J. , Böhlke, J. K. , Chesson, L. A., Coplen, T. B., Ding, T., Dunn, P. J. H. , Gröning, M. , Holden, N. E. , Meijer, H. A. J., Moossen, H., Possolo, A., Takahashi, Y., Vogl, J., Walczyk, T., Wang, J., Wieser, M. E., Yoneda, S., Meija, J. Standard atomic weights of the elements 2021. Pure and Applied Chemistry, IUPAC Technical Report., 2022, 94(5), 573-600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
10. Nedobukh, T. A., & Semenishchev, V. S. Strontium: source, occurrence, properties, and detection. In Handbook of Environmental Chemistry., 2020, 88, 1-23. Springer Verlag. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_1).
11. 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, 44(1), 117-135. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00047>
12. Mcnutt, R. H. (n.d.). 8.1 Introduction. 8 STRONTIUM ISOTOPES.
13. Inoue, S. (n.d.). Chemistry of Strontium.
14. Pors Nielsen, S. The biological role of strontium. In Bone ,2004 ,35(3), 583-588. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2004.04.026>.
15. Bruce F. Schaefer. Radiogenic Isotope Geochemistry. Cambridge University Press. 2016. ISBN. 978-1-107-03958-2
16. L. Ahrens. MEasuring Geological Time by the Strontium Method. GSA Bulletin 1949, 60 (2), 217–266. doi: [10.1130/0016-7606\(1949\)60\[217:MGTBTS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1949)60[217:MGTBTS]2.0.CO;2)
17. Aldrich, L. T. Herzog, L. F. Holyk, W. K. Whiting, F. B. Ahrens, L. H. Physical Review Journal. 89, 631-632 1953 doi.org/10.1103/PhysRev.89.631
18. Blum, J. D., Erel, Y. & Brown, K.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of Sierra Nevada stream waters: implications for relative mineral weathering rates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 58, 5019-5025.
19. Miller, E. K., Blum, J. D. & Friedland, A. J. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. Nature, 1993, 362, 438–441.
20. Horton, T. W., Chamberlain, C. P., Fantle, M. & Blum, J. D. Chemical weathering and lithologic controls of water chemistry in a high-elevation river system: Clark’s Fork of the Yellowstone River, Wyoming and Montana. Water Resources Research, 1999, 35, 1643-1655.
21. Brass, G. W. The variation of the marine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40, 721-730.
22. Wadleigh, M. A., Veizer, J. & Brooks, C. Strontium and its isotopes in Canadian rivers: fluxes and global implications. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49, 1727-1736.

23. Goldstein, S. J. & Jacobsen, S. B. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology*, 1987, 66, 245-272.
24. Palmer, M. R. & Edmond, J. M. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92, 11-26.
25. Crowley, B. E., Miller, J. H., & Bataille, C. P. Strontium isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in terrestrial ecological and palaeoecological research: empirical efforts and recent advances in continental-scale models. *Biological Reviews*, 2017, 92(1), 43-59. <https://doi.org/10.1111/brv.12217>.
26. Ericson, J. E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *Journal of Human Evolution*, 1985, 14, 503-514.
27. Montgomery, J. (n.d.). Passports from the Past: Investigating Human Dispersals using Strontium Isotope Analysis of Tooth Enamel.
28. Pollard, A. M. (n.d.). Isotopes and impact: a cautionary tale Providers and consumers of science. <http://antiquity.ac.uk/ant/085/ant0850631.htm>
29. Lahtinen, M., Arppe, L., & Nowell, G. Source of strontium in archaeological mobility studies—marine diet contribution to the isotopic composition. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2021, 13(1). <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01240-w>
30. Andrew Sillen, Grant Hall, Richard Armstrong, Strontium calcium ratios (Sr/Ca) and strontium isotopic ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) of *Australopithecus robustus* and *Homo sp.* from Swartkrans, *Journal of Human Evolution*, 1995, 28(3), 277-285, ISSN 0047-2484, <https://doi.org/10.1006/jhev.1995.1020>.
31. Pérez-Crespo, V. A., Schaaf, P., Solís-Pichardo, G., Arroyo-Cabrales, J., & Torres-Hernández, J. R. Mobility studies in fossil mammals from Laguna de las Cruces, San Luis Potosí, México: The strontium isotopic analyses. *Journal of South American Earth Sciences*, 2020, 103. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102759>
32. Drysdale, R. N., Zanchetta, G., Baneschi, I., Guidi, M., Isola, I., Couchoud, I., Piccini, L., Greig, A., Wong, H., Woodhead, J. D., Regattieri, E., Corrick, E., Paul, B., Spötl, C., Denson, E., Gordon, J., Jaillet, S., Dux, F., & Hellstrom, J. C. Partitioning of Mg, Sr, Ba and U into a subaqueous calcite speleothem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 264, 67-91. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.001>
33. Fairchild, I. J., & Treble, P. C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(5-6), 449-468. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.11.007>

34. el Meknassi, S., Dera, Cardone, T., de Rafélis, M., Brahmi, C., & Chavagnac, V. Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology*, 2018, 46(11), 1003-1006. <https://doi.org/10.1130/G45380.1>
35. Chen, X., Zhou, Y., & Shields, G. A. Progress towards an improved Precambrian seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve. In *Earth-Science Reviews*, 2022, 224. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103869>
36. Wang, L., Jin, Y., Weiss, D. J., Schleicher, N. J., Wilcke, W., Wu, L., Guo, Q., Chen, J., O'Connor, D., & Hou, D. Possible application of stable isotope compositions for the identification of metal sources in soil. In *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124812>
37. Zhou, T., Qi, L., Fan, H., & Yin, R. An optimized protocol for high precision measurement of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  using a Neptune plus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer: Evaluation of different cone combinations for Sr isotope determination. *Analytical Methods*, 2020, 12(32), 4089-4096. <https://doi.org/10.1039/d0ay00845a>
38. Dauphas, N., Hopp, T., Craig, G., Zhang, Z. J., Valdes, M. C., Heck, P. R., Charlier, B. L. A., Bell, E. A., Harrison, T. M., Davis, A. M., Dussubieux, L., Williams, P. R., Krawczynski, M. J., Bouman, C., Lloyd, N. S., Tollstrup, D., & Schwieters, J. B. In situ  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  analyses of terrestrial and extraterrestrial samples by LA-MC-ICP-MS/MS with double Wien filter and collision cell technologies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(11), 2420-2441. <https://doi.org/10.1039/d2ja00135g>
39. Latkoczy, C., Prohaska, T., Stingedera, G., & Teschler-Nicolab, M. (n.d.). Strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples by means of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS).
40. Fourny, A., Weis, D., & Scoates, J. S. Comprehensive Pb-Sr-Nd-Hf isotopic, trace element, and mineralogical characterization of mafic to ultramafic rock reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(3), 739-773. <https://doi.org/10.1002/2015GC006181>
41. Meike Hamester, Julian Wills, Lothar Rottmann, Enhancing the Performance of Single Collector Sector Field ICP-MS for Isotope Ratio Determinations. Application Note 30104 Thermo Scientific 2016
42. Henning Kuhnert, Jürgen Pätzold, Wolfgang Kerl, Julian D. Wills, Meike Hamester, Charles B. Douthitt. High Precision Determination of Sr/Ca and Mg/Ca Elemental Ratios in Massive Coral Skeletons. Application Note 30002 Thermo Scientific 2016

43. Klaus Peter Jochum, Uwe Nohl, Kirstin Herwig, Esin Lammel, Brigitte Stoll, Albrecht W. Hofmann GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29 (3), 333-338. Doi: [10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x)
44. Philip Horwitz, E., Dietz, M. L., & Chiarizia, R. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1992, 10(2), 313-336. <https://doi.org/10.1080/07366299208918107>.
45. eichrom.com (n,d). <https://www.eichrom.com/eichrom/products/sr-resin/> Consultado 25 de junio del 2023.
46. Cobb, J., Warwick, P., Carpenter, R. C., & Morrison, R. T. (1994). Determination of Strontium-90 in Water and Urine Samples Using Ion Chromatography. In *Analyst*, 1994, 119.
47. Beltrán, B., Avivar, J., Mola, M., Ferrer, L., Cerdà, V., & Leal, L. O. Automated method for simultaneous lead and strontium isotopic analysis applied to rainwater samples and airborne particulate filters (PM10). *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(17), 9850-9857. <https://doi.org/10.1021/es400118w>
48. B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 9789187461590
49. Ehrlich, S., Gavrielia, I., Dorb, L. B., & Halicz, L. Direct high-precision measurements of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio in natural water, carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16(12), 1389-1392. <https://doi.org/10.1039/b107996b>
50. Weber, M., Wassenburg, J. A., Jochum, K. P., Breitenbach, S. F. M., Oster, J., & Scholz, D. Sr-isotope analysis of speleothems by LA-MC-ICP-MS: High temporal resolution and fast data acquisition. *Chemical Geology*, 2017, 468, 63-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.012>
51. Irrgeher, J., Galler, P., & Prohaska, T.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio measurements by laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry: Reconsidering matrix interferences in bioapatites and biogenic carbonates. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 2016, 125, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.09.008>
52. Willmes, M., Ransom, K. M., Lewis, L. S., Denney, C. T., Glessner, J. J. G., & Hobbs, J. A. IsoFishR: An application for reproducible data reduction and analysis of strontium

- isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) obtained via laser-ablation MC-ICP-MS. PLoS ONE, 2018, 13(9). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204519>
53. Pillay, L. Simple Experiment Assisting Students with Identification of Spectral Interference and Selection Emission Lines for ICP-OES Analysis Using Soil Samples. Journal of Chemical Education, 2020, 97(5), 1460-1464. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00666>
54. Bacon, J. R., Butler, O. T., Cairns, W. R. L., Cavoura, O., Cook, J. M., Davidson, C. M., & Mertz-Kraus, R. Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis. In Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36,(1),10-55. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ja90074e>
55. Bentley, R. A. (2006). Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: A review. In Journal of Archaeological Method and Theory, 2006, 13(3), 135-187. <https://doi.org/10.1007/s10816-006-9009-x>
56. Luetscher, M., Moseley, G. E., Festi, D., Hof, F., Edwards, R. L., & Spötl, C. A Last Interglacial speleothem record from the Sieben Hengste cave system (Switzerland): Implications for alpine paleovegetation. Quaternary Science Reviews, 2021, 262. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2021.106974>
57. Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., & Mcdermott, F. calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the italian alps and southwestern ireland. in journal of sedimentary research 2000, 70 (5).
58. Spötl, C., Dublyansky, Y., Koltai, G., Honiat, C., Plan, L., & Angerer, T. Stable isotope imprint of hypogene speleogenesis: Lessons from Austrian caves. Chemical Geology, 2021, 572. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120209>
59. Wong, M., Grimes, V., Steskal, M., Song, J., Ng, J., Jaouen, K., Lam, V. C., & Richards, M. A bioavailable baseline strontium isotope map of southwestern Turkey for mobility studies. Journal of Archaeological Science: 2021, 37. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102922>
60. Sari, B., Steuber, T., & Özer, S. First record of Upper Turonian rudists (Mollusca, Hippuritoidea) in the Bey Dağlari carbonate platform, Western Taurides (Turkey): Taxonomy and strontium isotope stratigraphy of *Vaccinites praegiganteus* (Toucas, 1904). Cretaceous Research, 2004, 25(2), 235-248. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2003.12.005>
61. Verheyden, S., Keppens, E., Fairchild, I. J., Mcdermott, F., Weis, D., & Verheyden, S. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for

- paleoclimate reconstructions. In *Chemical Geology*, 2000, 169. [www.elsevier.com/locate/chemgeo](http://www.elsevier.com/locate/chemgeo)
62. Oster, J. L., Montañez, I. P., Guilderson, T. P., Sharp, W. D., & Banner, J. L. Modeling speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  variability in a central Sierra Nevada cave using  $^{14}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18), 5228-5242. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.030>
63. Weber, M., Scholz, D., Schröder-Ritzrau, A., Deininger, M., Spötl, C., Lugli, F., Mertz-Kraus, R., Jochum, K. P., Fohlmeister, J., Stumpf, C. F., & Riechelmann, D. F. C. (2018). Evidence of warm and humid interstadials in central Europe during early MIS 3 revealed by a multi-proxy speleothem record. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 200, 276-286. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.09.045>
64. Gaškov, M., Sepp, H., Pani, T., Paiste, P., & Kirsimäe, K. Barüüdi mineralisatsioon kalana speleoteemides: Sr, S ja O isotoopkoostised. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 2017, 66(3), 130-141. <https://doi.org/10.3176/earth.2017.10>
65. Wassenburg, J. A., Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Riechelmann, D. F. C., Richter, D. K., Immenhauser, A., Terente, M., Constantin, S., Hachenberg, A., Hansen, M., & Scholz, D. Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 269, 581-596. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.011>
66. Frumkin, A., & Stein, M. The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217(3-4), 451-464. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00589-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00589-2)
67. Li, J. Y., Li, T. Y., Shen, C. C., Yu, T. L., Zhang, T. T., Wu, Y., Zhou, J. L., Chen, C. J., & Zhang, J. Variations and significance of Mg/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in a karst cave system in southwest China. *Journal of Hydrology*, 2021, 596. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126140>
68. Eren, M., Akgöz, M., Kadir, S., & Kapur, S. Primary characteristics of selected stalagmites from four caves located between Erdemli and Silifke (Mersin), southern Turkey-implications on their formation. *Carbonates and Evaporites*, 2021, 36(2). <https://doi.org/10.1007/s13146-021-00684-y>
69. Shalev, N., Gavrieli, I., Halicz, L., Sandler, A., Stein, M., & Lazar, B. Enrichment of  $^{88}\text{Sr}$  in continental waters due to calcium carbonate precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 459, 381-393. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.042>

70. Lösch, S., Moghaddam, N., Grossschmidt, K., Risser, D. U., & Kanz, F. Stable isotope and trace element studies on gladiators and contemporary romans from Ephesus (Turkey, 2nd and 3rd Ct. AD) - Implications for differences in diet. PLoS ONE, 2014, 9(10). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110489>
71. Renson, V., Navarro-Castillo, M., Cucina, A., Culleton, B. J., Kennett, D. J., & Neff, H. Origin and diet of inhabitants of the Pacific Coast of Southern Mexico during the Classic Period - Sr, C and N isotopes. Journal of Archaeological Science: Reports, 2019, 27. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101981>
72. Pacyna, A. D., Frankowski, M., Kozioł, K., Węgrzyn, M. H., Wietrzyk-Pełka, P., Lehmann-Konera, S., & Polkowska, Ż. Evaluation of the use of reindeer droppings for monitoring essential and non-essential elements in the polar terrestrial environment. Science of the Total Environment, 2019, 658, 1209-1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.232>
73. Wenting, E., Siepel, H., Christerus, M., & Jansen, P. A. Ionomics Variation Among Tissues in Fallow Deer (*Dama dama*) by Sex and Age. Biological Trace Element Research. 2003 <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03724-x>
74. Dirrigl, F. J., Jung, H., Otken, R., & Parsons, J. Bone chemical composition changes in bird bones from laboratory exposure to saline lake conditions. Archaeological and Anthropological Sciences, 2020, 12(3). <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01019-z>
75. Copeland, S. R., Sponheimer, M., le Roux, P. J., Grimes, V., Lee-Thorp, J. A., de Ruiter, D. J., & Richards, M. P. (2008). Strontium isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) of tooth enamel: A comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008, 22(20), 3187-3194. <https://doi.org/10.1002/rcm.3717>
76. Copeland, S. R., Sponheimer, M., Lee-Thorp, J. A., le Roux, P. J., de Ruiter, D. J., & Richards, M. P. (2010). Strontium isotope ratios in fossil teeth from South Africa: Assessing laser ablation MC-ICP-MS analysis and the extent of diagenesis. Journal of Archaeological Science, 2010, 37(7), 1437-1446. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.01.003>
77. Weber, M., Tacail, T., Lugli, F., Clauss, M., Weber, K., Lechlitter, J., Winkler, D. E., Mertz-Kraus, R., & Tütken, T. Strontium Uptake and Intra-Population  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Variability of Bones and Teeth—Controlled Feeding Experiments With Rodents (*Rattus norvegicus*, *Cavia porcellus*). Frontiers in Ecology and Evolution, 2020, 8. <https://doi.org/10.3389/fevo.2020.569940>



78. Bosio, G., Bianucci, G., Collareta, A., Landini, W., Urbina, M., & di Celma, C. Ultrastructure, composition, and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dating of shark teeth from lower Miocene sediments of southwestern Peru. *Journal of South American Earth Sciences*, 2022, 118. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103909>
79. Lösch, S., Moghaddam, N., Grossschmidt, K., Risser, D. U., & Kanz, F. Stable isotope and trace element studies on gladiators and contemporary romans from Ephesus (Turkey, 2nd and 3rd Ct. AD) - Implications for differences in diet. *PLoS ONE*, 2014, 9(10). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110489>
80. Delgado-Suárez, I., Lozano-Bilbao, E., Lozano, G., Hardisson, A., Rubio, C., González-Weller, D., Paz, S., & Gutiérrez, Á. J. Characterization of classes of mollusks in the East Atlantic according to their element content. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(23), 30390-30398. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14112-0>
81. Vishnevskaya, I. A., Humblet, M., Iryu, Y., Bassi, D., Okuneva, T. G., Kiseleva, D. v., Vishnevskiy, A. v., Soloshenko, N. G., & Mikhailik, P. E. Sr isotope variations in Oligocene–Miocene and modern biogenic carbonate formations of Koko Guyot (Emperor Seamount Chain, Pacific Ocean). *Marine Geology*, 2022, 451. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2022.106879>
82. Sari, B., Steuber, T., & Özer, S. First record of Upper Turonian rudists (Mollusca, Hippuritoidea) in the Bey Dağlari carbonate platform, Western Taurides (Turkey): Taxonomy and strontium isotope stratigraphy of *Vaccinites praegiganteus* (Toucas, 1904). *Cretaceous Research*, 2004, 25(2), 235-248. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2003.12.005>
83. Steuber, T. Isotopic and chemical intra-shell variations in low-Mg calcite of rudist bivalves (Mollusca-Hippuritacea): disequilibrium fractionations and late Cretaceous seasonality. In *Int Journ Earth Sciences*, 1999, 88. Springer-Verlag.
84. Catry, T., Vale, C., Pedro, P., Pereira, E., Mil-Homens, M., Raimundo, J., Tavares, D., & Granadeiro, J. P. Elemental composition of whole body soft tissues in bivalves from the Bijagós Archipelago, Guinea-Bissau. *Environmental Pollution*, 2021, 288. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117705>
85. Schöne, B. R., Zhang, Z., Jacob, D., Gillikin, D. P., Tütken, T., Garbe-Schönberg, D., McConnaughey, T., & Soldati, A. Effect of organic matrices on the determination of the trace element chemistry (Mg, Sr, Mg/Ca, Sr/Ca) of aragonitic bivalve shells (*Arctica islandica*)-Comparison of ICP-OES and LA-ICP-MS data. In *Geochemical Journal* 2010, 44. Corrège



86. Piwoni-Piórewicz, A., Strekopytov, S., Humphreys-Williams, E., & Kukliński, P. The patterns of elemental concentration (Ca, Na, Sr, Mg, Mn, Ba, Cu, Pb, V, Y, U and Cd) in shells of invertebrates representing different CaCO<sub>3</sub> polymorphs: A case study from the brackish Gulf of Gdańsk (the Baltic Sea). *Biogeosciences*, 2021, 18(2), 707-728. <https://doi.org/10.5194/bg-18-707-2021>
87. Findlater, G., Shelton, A., Rolin, T., & Andrews, J. Sodium and strontium in mollusc shells: Preservation, palaeosalinity and palaeotemperature of the Middle Pleistocene of eastern England. *Proceedings of the Geologists' Association*, 2014, 125(1), 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2013.10.005>
88. Rosatelli, G., Castorina, F., Consalvo, A., Brozzetti, F., Ciavardelli, D., Perna, M. G., Bell, K., Bello, S., & Stoppa, F. Elemental abundances and isotopic composition of Italian limestones: Glimpses into the evolution of the Tethys. *Journal of Asian Earth Sciences*: X, 2023, 9. <https://doi.org/10.1016/j.jaesx.2023.100136>
89. Karakaya, M. Ç., Bozdağ, A., Ercan, H. Ü., & Karakaya, N. The origin of Miocene evaporites in the Tuz Gölü basin (Central Anatolia, Turkey): Implications from strontium, sulfur and oxygen isotopic compositions of the Ca-Sulfate minerals. *Applied Geochemistry*, 2020, 120. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104682>
90. Saleem, M., Rehman, F., Khan, E. U., Sajjad, S. W., Azeem, T., Jadoon, A., & Naseem, A. A. Multiphase dolomitization in Devonian Shogram Formation, Chitral, Karakorum ranges, Pakistan: Evidence from outcrop analogue, petrography, and geochemistry. *ScienceAsia*, 2022, 48(3), 317-325. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2022.043>
91. Köksal, S., Toksoy-Köksal, F., & Göncüoğlu, M. C. Petrogenesis and geodynamics of plagiogranites from Central Turkey (Ekecikdağ/Aksaray): new geochemical and isotopic data for generation in an arc basin system within the northern branch of Neotethys. *International Journal of Earth Sciences*, 2017, 106(4), 1181-1203. <https://doi.org/10.1007/s00531-016-1401-5>
92. Çimen, O., Corcoran, L., Kuebler, C., Simonetti, S. S., & Simonetti, A. Geochemical, stable (O, c, and b) and radiogenic (sr, nd, pb) isotopic data from the eskişehir-kızılcaören (nw-anatolia) and the malatya-kuluncak (e-central anatolia) f-ree-th deposits, Turkey: Implications for nature of carbonate-hosted mineralization. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 2020, 29(5), 798-814. <https://doi.org/10.3906/yer-2001-7>

93. Fourny, A., Weis, D., & Scoates, J. S. Comprehensive Pb-Sr-Nd-Hf isotopic, trace element, and mineralogical characterization of mafic to ultramafic rock reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(3), 739-773. <https://doi.org/10.1002/2015GC006181>
94. Boix, C., Frijia, G., Vicedo, V., Bernaus, J. M., di Lucia, M., Parente, M., & Caus, E. Larger foraminifera distribution and strontium isotope stratigraphy of the La Cova limestones (Coniacian-Santonian, “Serra del Montsec”, Pyrenees, NE Spain). *Cretaceous Research*, 2011, 32(6), 806-822. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2011.05.009>
95. Frumkin, A., Stein, M., & Goldstein, S. L. High resolution environmental conditions of the last interglacial (MIS5e) in the Levant from Sr, C and O isotopes from a Jerusalem stalagmite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2022, 586. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110761>
96. Zhu, X. L., Wang, S. J., & Luo, W. J. Characteristics of strontium isotopes and their implications in the Qixing Cave of Guizhou, China. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(7), 670–675. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4337-3>
97. Phan, T. T., Hakala, J. A., Lopano, C. L., & Sharma, S. Rare earth elements and radiogenic strontium isotopes in carbonate minerals reveal diagenetic influence in shales and limestones in the Appalachian Basin. *Chemical Geology*, 2019, 509, 194–212. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.018>
98. Puente-Berdasco, B., Rodríguez, J., Ballesteros, D., Painchault, A., Nehme, C., Mouralis, D., Gil-Ibarguchi, J. I., Martín-Izard, A., & Garcia Alonso, J. I. Measurement of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in limestones after acid leaching and direct injection in a liquid chromatograph coupled to a multicollector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(1), 194-202. <https://doi.org/10.1039/d1ja00340b>
99. Temizel, E. H., Gültekin, F., Ersoy, A. F., & Gülbay, R. K. Multi-isotopic (O, H, C, S, Sr, B, Li) characterization of waters in a low-enthalpy geothermal system in Havza (Samsun), Turkey. *Geothermics*, 2021, 97. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102240>
100. Mutlu, H., Karabacak, V., Deniz, K., & Erkkila, B. R. Multiple geochemical, mineralogical and isotopic approaches to constrain the deposition conditions of Gazlıgöl travertines, western Turkey. *Applied Geochemistry*, 2022, 139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105260>
101. Choi, H. bin, Lee, K. S., Park, S., Jeong, E. K., Gautam, M. K., & Shin, W. J. National-scale distribution of strontium isotope ratios in environmental samples from South Korea

- and its implications for provenance studies. *Chemosphere*, 2023, 317. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137895>
102. Garbelli, C., Cipriani, A., Brand, U., Lugli, F., & Posenato, R. Strontium isotope stratigraphic insights on the end-Permian mass extinction and the Permian-Triassic boundary in the Dolomites (Italy). *Chemical Geology*, 2022, 605. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120946>
  103. Copeland, S. R., Sponheimer, M., de Ruiter, D. J., Lee-Thorp, J. A., Codron, D., le Roux, P. J., Grimes, V., & Richards, M. P. Strontium isotope evidence for landscape use by early hominins. *Nature*, 2011, 474(7349), 76-78. <https://doi.org/10.1038/nature10149>
  104. Sillen, A., & Balter, V. Strontium isotopic aspects of *Paranthropus robustus* teeth; implications for habitat, residence, and growth. *Journal of Human Evolution*, 2018, 114, 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2017.09.009>
  105. Balter, V., Braga, J., Télouk, P., & Thackeray, J. F. Evidence for dietary change but not landscape use in South African early hominins. *Nature*, 2012, 489(7417), 558-560. <https://doi.org/10.1038/nature11349>
  106. Vishnevskaya, I. A., Humblet, M., Iryu, Y., Bassi, D., Okuneva, T. G., Kiseleva, D. v., Vishnevskiy, A. v., Soloshenko, N. G., & Mikhailik, P. E. Sr isotope variations in Oligocene–Miocene and modern biogenic carbonate formations of Koko Guyot (Emperor Seamount Chain, Pacific Ocean). *Marine Geology*, 2022, 451. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2022.106879>
  107. Designed Research; N, T. T. B., & Pnas, A. Zinc isotopes in Late Pleistocene fossil teeth from a Southeast Asian cave setting preserve paleodietary information. 2020, 117(9), 4675-4681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1911744117/-/DCSupplemental>
  108. Guiserix, D., Albalat, E., Ueckermann, H., Davechand, P., Iaccheri, L. M., Bybee, G., Badenhorst, S., & Balter, V. Simultaneous analysis of stable and radiogenic strontium isotopes in reference materials, plants and modern tooth enamel. *Chemical Geology*, 2022, 606. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121000>
  109. Koutamanis, D., Roberts, G. L., & Dosseto, A. Inter- and intra-individual variability of calcium and strontium isotopes in modern Tasmanian wombats. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 574. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110435>

## 7. Listado de tablas y figuras.

### 7.1. Listado Tablas.

Tabla 1. Características químicas del estroncio.....	8
Tabla 2. Parámetros de operación del ICP-OES y configuración del instrumento. ....	12
Tabla 3. Parámetros de operación del HR-ICP-MS y configuración del instrumento. .	13
Tabla 4. Parámetros de operación del MC ICP-MS y configuración del instrumento.	14
Tabla 5. Valores de relaciones isotópicas certificados y preferidos del NIST SRM 987 .....	16
Tabla 6. Principales resultados del informe de validación para la determinación de Sr mediante ICP .....	23
Tabla 7. Interferencias ICP-OES para el estroncio.....	24
Tabla 8. Resultados del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para el material de referencia. ....	26
Tabla 9. Concentración de Sr en materiales de referencia. ....	27
Tabla 10. Resultados de los análisis de estroncio en distintas matrices empleando distintas técnicas.....	32
Tabla 11. Valores bibliográficos del estroncio elemental y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....	35

### 7.2. Listado Figuras.

Figura 1. Espectrómetro ICP-OES usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH. ....	13
Figura 2. Espectrómetro HR-ICP-MS usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH.	14
Figura 3. Espectrómetro MC ICP-MS usado en este trabajo. U-Series Lab, CENIEH.	15
Figura 4. Estalagmita.....	17
Figura 5. Rocas calizas. ....	18
Figura 6. Fósil mamífero. ....	18
Figura 7. Fósiles moluscos bivalvos.....	18
Figura 8. Proceso de extracción del estroncio. ....	20
Figura 9. Diagrama de dependencia ácida de $k'$ para el estroncio en la resina Sr para varios iones a 23-25 °C (Sr-resin Eichrom Technologies US). ....	21
Figura 10. Fracciones eluidas con $\text{H}_2\text{O}$ . ....	22
Figura 11. Fracciones eluidas con 0.05M $\text{HNO}_3$ .....	22
Figura 12. Espectro ICP-OES Sr 407.771 nm. ....	25

Figura 13. Comparativa valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del material certificado medido por distintas técnicas.....	27
Figura 14. Gráfico de barras resultados isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . ....	29
Figura 15. Gráfico de barras resultados de la concentración de Sr.....	31