

Sobre el potencial de la Resonancia Paramagnética Electrónica como herramienta geocronológica en contextos geoarqueológicos: un resumen de 30 años de investigación en la Península Ibérica

M. Duval

Australian Research Centre for Human Evolution (ARCHE), Environmental futures Research Institute, Griffith University,
Kessels Rd 170, Nathan QLD 4111, Australia.
Programa de Geocronología, Laboratorio de datación ESR, Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana
(CENIEH), Paseo Sierra de Atapuerca, 3, E-09002 Burgos, España
m.duval@griffith.edu.au

RESUMEN

La datación por Resonancia Paramagnética Electrónica (ESR) es un método paleodosimétrico basado en la evaluación y la cuantificación de los efectos de la radiactividad natural sobre unos materiales. Como cualquier método de datación, tiene fuerzas y debilidades. Si no puede alcanzar niveles de alta precisión como los métodos radiométricos (C-14, Ar-Ar, U-Th), su aplicación sobre una gran variedad de materiales le permite cubrir cualquier tipo de contexto geológico sobre casi la totalidad del Cuaternario. En particular, la datación de dientes fósiles y granos de cuarzo blanqueados ópticamente son probablemente las dos aplicaciones más útiles en arqueología. El presente trabajo proporciona una visión general del potencial y de los límites actuales del método ESR en contextos geoarqueológico, apoyándose en una síntesis de los trabajos de datación ESR publicados a lo largo de las últimas décadas sobre los yacimientos paleolíticos de la Península Ibérica.

Palabras claves: dientes fósiles, Geocronología, granos de cuarzo, Península Ibérica, Resonancia Paramagnética Electrónica.

On the potential of the Electron Spin Resonance (ESR) dating method in geoarchaeological contexts: an overview of 30 years of investigation in the Iberian Peninsula

ABSTRACT

ESR dating is a palaeodosimetric method based on the detection and quantification of the trapped charges accumulated over time in the crystal lattice of some materials due to their exposure to natural radioactivity. Like any chronometric dating methods, ESR has strengths and weaknesses. In particular, whilst the precision achieved with ESR is not as good as that of radiometric methods (e.g. radiocarbon, Ar-Ar or U-Th), it does have the advantage to being able to be used on a wide range of materials, covering thus almost any geological contexts during the last 2.6 Ma. Amongst them, the ESR dating of fossil tooth enamel and optically bleached sedimentary quartz grains are probably the most interesting applications in archaeology. This study mainly aims at showing an updated overview of the potential -and current limitations- of the ESR dating method used in geoarchaeological contexts, through a synthesis of the previous studies carried out on various sites of the Iberian Peninsula that have been published over the last 30 years.

Key words: Electron Spin Resonance (ESR) dating, Iberian Peninsula, fossil teeth, quartz grains, Quaternary Geochronology.

ABRIDGED ENGLISH VERSION

Introduction

Over the last decades Geochronology has progressively become a key discipline in modern archaeology. Nowadays, many chronometric methods are available for dating archaeological occupations but all of them have both strengths and weaknesses. Well-standardized methods such as radiocarbon (C-14), U-series (U-Th) and argon-argon (Ar-Ar) may provide accurate chronologies but can simply not be used in all situations, depending on the geological context, the material found *in situ* or the chronology of the site. This is why the development of less conventional chronometric methods is crucial, such as luminescence, terrestrial cosmogenic nuclides or electron spin resonance (ESR) dating.

ESR dating was first used as a geochronological tool about 40 years ago, with a first attempt on speleothem by Ibeya (1975). Since that date, quite a wide range of applications have been tested, but the method and its potential remain nevertheless relatively unknown within the Quaternary scientific community in comparison with other dating methods.

Consequently, the objective of this study is to present an updated overview of the potential and current limitations of the ESR dating method used in geoarchaeological contexts, through a review of the numerous studies carried out over the last decades on archaeological sites located within the Iberian Peninsula. A special focus will be given to ESR applications to fossil teeth and optically bleached quartz grains.

ESR dating

ESR spectroscopy is a technique used for studying paramagnetic species, *i.e.* atoms or molecules showing unpaired electrons. Since these unpaired electrons may be created by ionizing radiations, ESR dating is a trapped charge (or palaeodosimetric) dating method based on the evaluation of the exposure of some materials to natural radioactivity. This exposure is quantified in terms of absorbed radiation doses. To make it simple, an age is basically obtained by the determination of two main variables: the total dose absorbed by the sample over time (D_E) and the mean dose value absorbed by the sample every year (dose rate). Further details may be found in Grün (1989) and Ikeya (1993). To be useful for ESR dating purposes, a sample must be a good dosimeter, *i.e.* a material that can accurately register the dose, and fulfill some specific criteria (Grün, 2007). The most important one is to have an ESR signal whose intensity increases proportionally with the irradiation dose. Many types of materials have been dated with ESR but the most popular applications, and especially in archaeology, are to fossil teeth and quartz grains.

ESR dating of fossil teeth

Tooth enamel is now internationally recognized as an excellent ESR biodosimeter, especially used in the field of retrospective dosimetry for persons accidentally exposed to ionizing radiations (*e.g.* IAEA, 2002 and references therein). The main challenge in ESR dating of tooth enamel lies in the complexity of the system to consider, since fossil teeth are made up of different tissues (enamel, dentine and, sometimes, cement) that are known to behave as open systems for U-series elements. Consequently, it is necessary to model the U-uptake kinetics into each dental tissue. This is usually done by using a combined (or coupled) U-series/ESR dating approach (Grün *et al.*, 1988), which has so far demonstrated to provide the most reliable results: basically, a single ESR age estimate is obtained for a given tooth sample by combining the U-series and ESR data collected from each dental tissue. Under some specific conditions, this application may potentially cover the whole Quaternary time range (*e.g.* Duval *et al.*, 2012b).

ESR dating of optically bleached quartz grains

Similarly to the optically stimulated luminescence (OSL) method, ESR dating of optically bleached quartz grains is based on the study of light-sensitive signals: in both cases the dated event is the moment when sediment was last exposed to sunlight. So far, the ESR signal associated to the aluminum (Al) paramagnetic center has been the most widely used for geochronological purposes since the pioneering work by Yokoyama *et al.* (1985). It can be measured in all alpha quartz: it usually has a high ESR intensity, as well as a high thermal stability and radiation saturation level (*e.g.* Toyoda and Ikeya, 1991; Duval, 2012), so that it could be used to date Early Pleistocene materials (*e.g.* Duval *et al.*, 2015a), or even older (Laurent *et al.*, 1998).

But the Al center shows two major limitations: (i) a slow bleaching kinetics and (ii) there is a residual com-

ponent that can simply not be optically bleached (e.g. Tissoux et al., 2012). Consequently, when using this center alone for dating purposes there is some uncertainty regarding whether complete bleaching has been achieved (i.e., whether the ESR signal has been reset to its residual component) prior to sediment deposition. Perhaps the main challenge in this ESR dating application consists in minimizing this uncertainty. Although several strategies may be employed for this purpose, the best option is probably to take advantage of the presence of other light-sensitive ESR signals in quartz. In that regard, the Ti-centers have a signal that may be zeroed by sunlight exposure and a bleaching kinetics that is undoubtedly much faster than that of the Al center. Assuming all the centers from a given quartz sample should actually provide the same estimation of the dose effectively absorbed by this sample during its burial, any difference in the D_e values derived from the Al and Ti centers would simply be due to incomplete bleaching of the former prior to sediment deposition. This is the basic principle of the MC approach proposed by Toyoda et al. (2000), but from a practical perspective its verification is actually limited by the difficulty to measure the Ti center routinely (see further details in Duval and Guilarte, 2015).

Strengths and weaknesses of the ESR dating method

The main interest of the ESR dating method is undoubtedly its versatility: it can be used for a wide range of materials (carbonates, phosphates, silicates), covering thus almost any geological contexts, as shown by the large diversity of ESR dating applications in archaeology listed in Table 1. In addition, this is one of the very few numerical dating methods that can cover the entire Pleistocene (Fig. 2), even though the large majority of the applications are between 20-30 ka and 800 ka. It can be a good alternative to radiocarbon for dating fossil remains beyond 40 ka (Grün et al., 2006) or to OSL for Early to Middle Pleistocene fluvial deposits (e.g. Cordier et al., 2012). This is to date also the most widely used for the earliest hominin occupations in Europe, most of them being located in non-volcanic environments (e.g. Duval et al., 2012b), limiting thus the use of the other chronometric methods on a systematic basis.

On the down side, the precision achieved is in general ~10% at 1σ (mostly ranging from 5 to 15%), i.e. significantly lower to that obtained with radiometric methods such as C-14, Ar-Ar and U-series (<1% at 2σ). This is mostly due to the large number of variables involved in the age calculation process (may be >15). In addition, unlike radiometric dating methods, with palaeodisimetric dating methods the sample alone is not sufficient to produce an age result, information about the surrounding environment is necessary to ensure accurate results. For all these reasons, the dating procedure in ESR should be seen as a long and complex process requiring diverse analytical techniques, making any attempts of standardization complicated.

Examples of applications to Spanish archeological sites

Despite the absence, until very recently, of an ESR dating laboratory in the Iberian Peninsula, numerous Spanish archaeological sites have nevertheless been dated with this technique. A list of these sites is shown in Table 2. Published results cover quite a wide time range from about 25-30 ka (Mazo et al., 2012; Michel et al., 2013) to 1.4 Ma (Duval et al., 2011b; Toro-Moyano et al., 2013) and a wide range of sedimentary contexts. Most of these applications are based on fossil teeth and quartz grains.

In order to provide a fair overview of the potential and current limitations of the ESR dating method, six recently published case studies were selected, covering a time range > 1Ma, and presented in more details: Banyolas (Grün et al., 2006), Cuesta de la Bajada (Santonja et al., 2014), Ambrona (Falguères et al., 2006), Sima de los Huesos (Arsuaga et al., 2014), Vallparadís (Duval et al., 2015a), Barranco León and Fuente Nueva-3 (Toro-Moyano et al., 2013; Duval et al., 2012a). For each of the sites, the ESR age results are discussed in their context and interpreted in the light of our current understanding of the method.

Conclusions

The ESR dating method is undoubtedly characterized by its versatility, which makes it useful in very diverse situations. Even though the precision achieved is lower than that of well-standardized radiometric dating methods, the examples of ESR dating applications to various Iberian archaeological sites demonstrate that this numerical method nevertheless plays a key role in Palaeolithic Archaeology. Recent methodological advances, such as the use of the Multiple Center approach for quartz dating, or the screening procedures by laser ablation (LA) ICP-MS for fossil tooth dating, appear to be very promising avenues worth exploring in the future to improve the reliability and accuracy of the method.

Introducción

A lo largo de las últimas décadas, la Geocronología se ha convertido en una disciplina clave de la arqueología moderna. Hoy en día, uno de los mayores retos para el estudio pluridisciplinar de cualquier yacimiento arqueo-paleontológico consiste en la elaboración de un marco cronoestratigráfico fiable. Es un paso imprescindible para que sea reconocido por la comunidad científica internacional y pueda ser integrado dentro del marco global que progresivamente se ha establecido a lo largo de varias décadas de investigación y excavación.

Desgraciadamente no existe ningún método de datación perfecto, es decir capaz de producir dataciones siempre correctas y precisas y que se pueda aplicar de manera universal a cualquier yacimiento, independientemente de su contexto o edad. En realidad cada método tiene sus ventajas e inconvenientes y hoy en día el mejor enfoque para datar un yacimiento consiste sin duda en combinar varios métodos complementarios. En este sentido, los métodos de datación mediante métodos de referencia cronológica (p. ej., palinoestratigrafía, bioestratigrafía, magnetoestratigrafía, estratigrafía isotópica) permiten dar una buena primera idea general del marco cronológico, pero el uso de métodos cronométricos (o numéricos) basados en la evaluación y cuantificación de fenómenos físico-químicos es hoy en día un paso imprescindible. Existe actualmente una serie de métodos radiométricos de referencia, bastante bien estandarizados, que permiten datar de manera fiable y precisa las ocupaciones prehistóricas: el carbono 14 (C-14), sin duda el más usado para el periodo entre 0 y 50 ka (1 ka=1000 a) (p.ej. Higham *et al.*, 2014), el Uranio-Torio (U-Th), en los últimos años aplicado con éxito a carbonatos de cueva asociados a pinturas rupestres (p.ej. Pike *et al.*, 2012; Aubert *et al.*, 2014) o el Argón-Argón (Ar-Ar), muy usado sobre los depósitos volcánicos del Este de África (p.ej. Quade *et al.*, 2008), y en ocasiones también en Europa (p.ej. Gabunia *et al.*, 2000). Sin embargo, el uso de estos métodos está a veces limitado por factores como la cronología del yacimiento, el contexto sedimentario o el tipo de materiales disponibles. Cuando es el caso, otros métodos cronométricos menos convencionales pueden tomar el relevo, como por ejemplo los basados en fenómenos de Luminiscencia (Termoluminiscencia [TL], Luminiscencia estimulada ópticamente [OSL]), en núclidos cosmogénicos (p. ej. Al-Be) o la Resonancia Paramagnética Electrónica.

La primera aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica con fines geocronológicos fue hace 40 años para datar carbonatos de cueva en

Japón (Ikeya, 1975). Sin embargo, a pesar de su antigüedad este método es en realidad relativamente poco conocido y poco usado en comparación con los otros métodos numéricos existentes. Hay probablemente una serie de razones objetivas para explicar tal situación, pero una de ellas, sino la principal, es sin duda la complejidad del protocolo analítico: requiere el uso de técnicas y equipos muy diversos para la evaluación de un número elevado de variables. De hecho, hoy en un día hay un número muy limitado de laboratorios especializados (probablemente <10) en este método en el mundo.

A pesar todos estos condicionantes, el método ESR sigue teniendo un potencial muy interesante en Arqueología. De hecho, el número y la variedad de aplicaciones a yacimientos de la Península Ibérica han contribuido a completar de manera significativa nuestro conocimiento del poblamiento prehistórico, aunque paradójicamente exista poca literatura detallada disponible sobre el asunto en idioma castellano. En consecuencia, el objetivo del presente trabajo es el de colmar este vacío, intentando mostrar en qué condiciones el uso de la Resonancia Paramagnética Electrónica puede ser útil. Se aporta una visión de conjunto del potencial y de los límites actuales del ESR en contexto arqueológico a través de una compilación de trabajos previamente publicados sobre varios yacimientos de la Península Ibérica, con un interés especial hacia las aplicaciones sobre dientes fósiles y granos de cuarzo blanqueados ópticamente.

El método de datación por ESR

Principios básicos

Los términos “Resonancia Paramagnética Electrónica” y “Resonancia de Espín Electrónico” describen la misma técnica, pero no se emplean con la misma intensidad. El primero es probablemente el más usado en castellano en cualquier campo, pero su equivalente en inglés se emplea preferencialmente en medicina, física o dosimetría, mientras que se suele usar exclusivamente el segundo en geocronología. Por lo tanto, se usará preferentemente el acrónimo ESR del inglés *Electron Spin Resonance* a lo largo de este manuscrito.

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica espectroscópica que permite medir el comportamiento paramagnético de unos materiales que pueden adquirir temporalmente magnetización bajo el efecto de un campo magnético externo. Este paramagnetismo se manifiesta a nivel molecular por la presencia de especies (centros paramagnéticos, radi-

cales libres) con uno o varios electrones no emparejados (o electrones libres).

Algunos materiales tienen la característica de adquirir un comportamiento paramagnético bajo el efecto de las radiaciones ionizantes procedente de la radiactividad natural. Estas radiaciones inducen movimientos en la estructura electrónica de los minerales y algunas cargas eléctricas pueden ser atrapadas dentro de los defectos puntuales de dicha estructura cristalina, formando una entidad llamada "centro paramagnético", que genera una señal detectable por espectrometría ESR. El método de datación se basa en la cuantificación de las cargas atrapadas en los defectos cristalinos, ya que su valor está directamente relacionado con la dosis de radiación absorbida por la muestra. Dicha cantidad depende tanto de la intensidad de la radiación (tasa de dosis) como de la duración de la exposición a la radiactividad. Por lo tanto, una edad ESR es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$D_E = \int_0^T D(t) dt \quad (1)$$

dónde D_E es la dosis equivalente (expresada en Gray, Gy), o sea la dosis total absorbida por la muestra desde la puesta a cero del geocronómetro ($t=0$); D es la tasa de dosis ($\mu\text{Gy/a}$ o Gy/ka), es decir la dosis de radiación media que recibe anualmente la muestra, y T la duración de la exposición de la muestra a la radiactividad natural, o sea la edad ESR de la muestra. En el caso de una tasa de dosis constante en el tiempo, la ecuación (1) se puede simplificar de la siguiente manera:

$$T = \frac{D_E}{D} \quad (2)$$

Hay cuatro procesos que pueden llevar a la eliminación de los centros paramagnéticos y por lo tanto a la puesta a cero del geocronómetro ESR: (1) la disolución/cristalización, (2) el calor, (3) el blanqueo óptico, y (4) el estrés mecánico (para más detalles, ver Ikeya, 1993). Según el tipo de muestra analizada, los eventos datados pueden ser entonces muy diversos (ver ejemplos en la Tabla 1). Información más ampliada sobre los principios básicos del método puede obtenerse en Grün (2007) o Ikeya (1993).

En ESR la muestra es considerada como un dosímetro, es decir como un material capaz de registrar y restituir la dosis absorbida procedente de las diferentes radiaciones ionizantes a las que ha sido sometido.

Por eso se suele cualificar el método ESR de paleodosimétrico, al igual que los basados en fenómenos de luminiscencia. Para que un material pueda ser datado debe presentar ciertas propiedades dosimétricas cuantificables por ESR. En este sentido Grün (2007) identifica cinco criterios que tiene que cumplir la señal ESR de cualquier material para obtener resultados fiables:

- La señal ESR elegida debe aumentar de manera proporcional con la dosis absorbida (radiosensibilidad).
- La señal debe tener una estabilidad térmica al menos diez veces superior a la edad de la muestra.
- El número de «trampas» debe ser constante a lo largo del tiempo y la estructura cristalina de la muestra no debe haber sufrido ningún proceso de modificación como, por ejemplo, recristalización, crecimiento de cristales, cambios de fase...
- La señal no debe mostrar un decrecimiento anormal con el tiempo (*fading*).
- La señal ESR no debe estar influenciada por la preparación físico-química de la muestra (tamizaje, ataque químico, exposición a la luz del laboratorio...) o, en el caso de estarlo, ésta debe poder ser controlada y cuantificada.

Desde hace unos cuarenta años, una gran variedad de materiales geológicos y/o arqueológicos han sido estudiados por ESR con fines dosimétricos y/o geocronológicos (ver Grün, 1989; Ikeya, 1993): carbonatos (espeleotemas, travertinos, calcretas, caliches, foraminíferos, conchas de moluscos, caliza arrecifal), fosfatos (dientes fósiles, apatito), silicatos (cuarzo xenolítico, cuarzo de falla, cuarzo blanqueado ópticamente, sílex quemado, feldespato, geyserrita, arcilla) y sulfatos (yeso).

Descripción general del protocolo analítico

La datación de una muestra mediante ESR consiste concretamente en determinar dos parámetros principales: D_E , la dosis total, y D , la tasa de dosis. Aunque proporcione el nombre al método de datación, la espectrometría ESR en realidad sólo es utilizada para realizar el cálculo de la dosis total absorbida por la muestra.

El proceso de reconstrucción dosimétrica por ESR se divide clásicamente en varias etapas: la preparación físico-química de la muestra, su irradiación en laboratorio, la adquisición de los datos ESR y, finalmente, su tratamiento para determinar la D_E . El principio general de este proceso consiste en envejecer artificialmente la muestra por la irradiación de una o más alícuotas (sub-conjunto de la misma masa, extra-

ido de la muestra) a diferentes dosis (método de la adición), con el objetivo de estudiar la evolución de esta señal ESR en función de la dosis añadida. La curva de crecimiento obtenida representa, por tanto, una descripción de la evolución de la señal ESR en función de la dosis absorbida por la muestra. Partiendo del principio de que la intensidad ESR es nula (o cuantificable) en el momento $t=0$ (enterramiento o formación de la muestra), es posible determinar por extrapolación la dosis absorbida por la muestra hasta el presente (Fig. 1).

La determinación de la tasa de dosis D se hace mediante la evaluación de todas las fuentes radiactivas que han afectado a la muestra, al igual que para los métodos basados en la luminiscencia. Dicha tasa de dosis procede de las radiaciones alfa, beta y gamma emitidas por los radionucléidos presentes dentro de la propia muestra (componente interna) y en su entorno más cercano (la matriz sedimentaria en la mayoría de los casos; componente externa), a lo cual se añade también un componente procedente de la radiación cósmica. Las dosis interna y externa se obtienen generalmente por una combinación de análisis en laboratorio e *in situ* que consisten principalmente en evaluar las concentraciones en radionucléidos (U, Th y K) dentro de la propia muestra y de su entorno sedimentario. Sin embargo, existe por defini-

ción una diferencia entre el conjunto de radiaciones emitidas por la fuente radiactiva y la dosis realmente absorbida por la muestra. Por lo tanto, se tienen que considerar varios factores para corregir los valores de dosis, según por ejemplo el contenido en agua de la muestra y de su entorno, y la forma y la densidad del material atravesado, que pueden atenuar de manera significativa la dosis realmente absorbida por la muestra. Finalmente, hay que considerar la dosis cósmica en el caso de que la muestra se encuentre a una profundidad inferior a 20 m. Dicha dosis depende de varios parámetros, como la profundidad a la que se tomó la muestra, la latitud y la altitud del yacimiento estudiado (ver los detalles en Prescott and Hutton, 1994).

Para más detalles concretos sobre el protocolo analítico y el cálculo de las fechas ESR, el lector podrá acercarse a otros trabajos más técnicos publicados previamente en lengua castellana (Duval *et al.*, 2011a; Duval, 2013).

La datación ESR/U-Th de dientes fósiles

El esmalte dental está hoy en día internacionalmente reconocido como un excelente dosímetro ESR natural, capaz de registrar dosis $\ll 1$ Gy hasta $\gg 2000$ Gy.

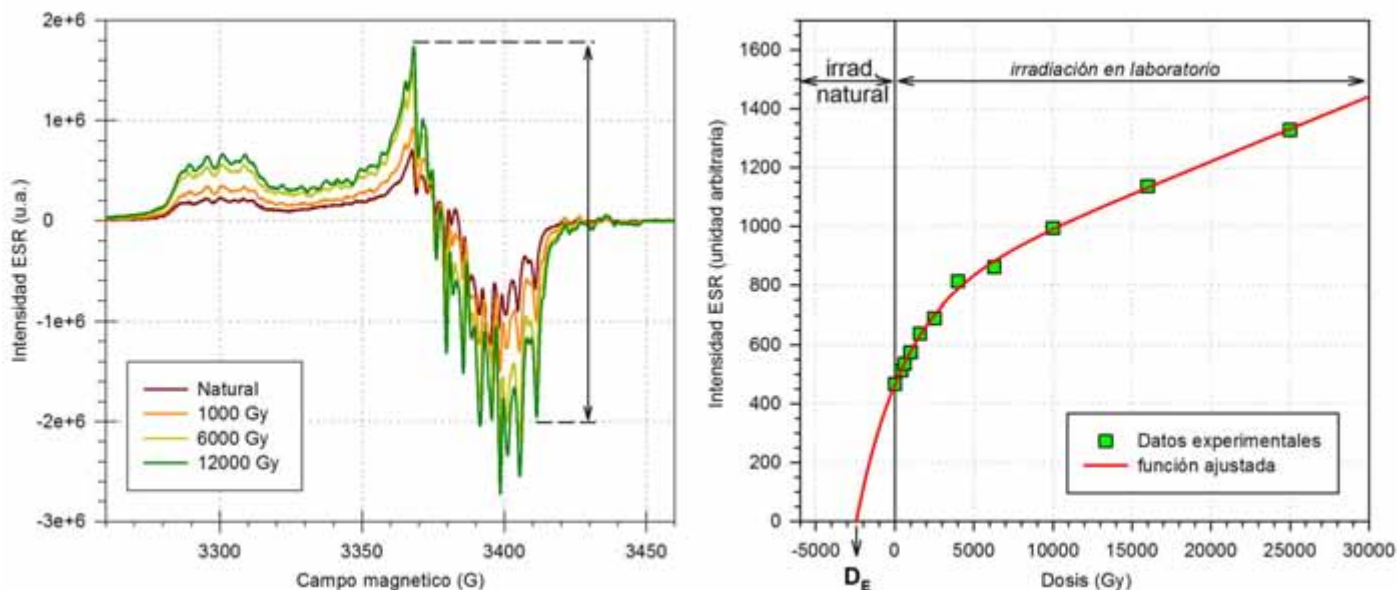


Figura 1. Reconstrucción dosimétrica mediante ESR. Izquierda: Espectros ESR del centro Al en el cuarzo. Se saca la intensidad ESR mediante la medida del amplitud entre los picos tal como indicado (flecha vertical). Derecha: Curva de crecimiento de la señal ESR del centro Al. Se ajusta a los puntos experimentales una curva de función conocida, y la dosis total D_e se obtiene por extrapolación hasta una intensidad ESR nula.

Figure 1. ESR dose reconstruction. Left: ESR spectra of the Al center. ESR intensity is extracted by peak-to-peak measurements (vertical arrow). Right: ESR dose response curve of the Al center. A function is fitted through the experimental points and the D_e value is obtained by back extrapolation to the X-axis.

Por ejemplo, se suele usar en dosimetría retrospectiva para evaluar la dosis recibida por personas expuestas accidentalmente a fuentes radiactivas (informe técnico AIEA, 2002). Las primeras aplicaciones del ESR a restos fósiles fueron sobre hueso (p. ej. Ikeya and Miki, 1980), pero se orientaron rápidamente hacia esmalte debido a su grado de cristalinidad más alto y por presentar una sensibilidad menor frente a los procesos diagenéticos (p.ej., Grün and Invernati 1985).

A la muerte del animal el esmalte ha acumulado una dosis muy débil, incluso casi nula (suele ser $\ll 1$ Gy). Sin embargo una vez enterrado el diente, el esmalte dental absorbe naturalmente durante el proceso de fosilización que pueda durar miles, decenas o cientos de miles de años, dosis de radiaciones naturales procedentes de los rayos cósmicos y de los radioelementos presentes no sólo en el sedimento sino también incorporados en los propios tejidos dentales. Por lo tanto, la principal dificultad de la datación de un diente fósil por ESR es la complejidad del sistema en sí mismo, ya que hay que considerar los diferentes tejidos dentales (cemento, dentina y esmalte) que lo constituyen y que participan en la irradiación del propio esmalte dental. Por otra parte, estos tejidos dentales son sistemas abiertos para los elementos de la serie del uranio-238. Eso significa que el uranio puede entrar (incorporación) y salir (lixiviación) en cualquier momento del proceso de fosilización (durante la vida del animal, los dientes suelen tener una concentración en uranio insignificante), a diferencia por ejemplo de los carbonatos de cueva que se suelen considerar como sistemas cerrados. Por lo tanto, es imprescindible modelizar la cinética de incorporación del uranio, lo cual se suele hacer mediante el uso de datos U/Th medidos para cada tejido. El modelo más usado hasta ahora (modelo US) fue introducido por Grün *et al.* (1988). Permite entre otras cosas calcular un parámetro p ($p \geq -1$) describiendo la cinética de incorporación específica a cada tejido dental: incorporación temprana cuando $-1 < p < 0$, incorporación reciente cuando $p > 0$. Básicamente este modelo US tiene la ventaja de permitir calcular una fecha ESR única combinando los datos U/Th y ESR medidos en la muestra. Por eso se suele hablar de método ESR-US combinado. El límite principal del método US es que no funciona en presencia de lixiviación de uranio, básicamente cuando una razón isotópica Th-230/U-234 en un tejido está por encima de su valor de equilibrio secular ($>1,00-1,05$). En este caso existe por ejemplo otro modelo llamado AU (*Accelerating Uptake*) que permite considerar una fase de lixiviación posterior a una fase de incorporación de uranio (Shao *et al.*, 2012). Sin embargo el

potencial real de este modelo está de momento por definir mejor.

Es importante diferenciar estos enfoques que combinan ESR y U-Th de los otros basados en modelos de incorporación más clásicos en los que se consideraba un tipo de incorporación predeterminado para calcular una edad ESR. Así el modelo de incorporación temprana (*Early Uptake*, EU), asumía que el uranio se acumulaba en la muestra poco después del enterramiento, aproximadamente como en un sistema cerrado (Szabo, 1979). En el modelo de incorporación lineal (*Linear Uptake*, LU) la incorporación se supone constante en el tiempo (Ikeya, 1982). En el modelo de incorporación reciente (*Recent Uptake*, RU), se acepta sin embargo que la incorporación se produce muy tarde (Blackwell, 1994). En consecuencia, cuando se usan estos modelos, se suelen obtener varios conjuntos de edades ESR que cubren todos los tipos de incorporación posible. Sin embargo no existe ninguna manera de saber cual puede ser el modelo que mejor se ajusta a las muestras consideradas. Por el contrario, con el modelo US no se asume *a priori* la forma de incorporación del U, sino que se determina matemáticamente a partir, entre otros, de los datos isotópicos medidos dentro de los tejidos dentales (contenido en U, U-234/U-238, Th-230/U-234). La consecuencia es que sólo se obtiene una única edad ESR-US combinada posible para un conjunto de datos medidos (datos isotópicos de los tejidos y del sedimento, D_e calculado, contenido de agua..), siempre, claro, que sea posible calcular una edad.

La datación ESR de granos de cuarzo sedimentarios blanqueados ópticamente

El cuarzo presenta la particularidad de tener unos centros paramagnéticos sensibles a la luz solar. Por lo tanto, al igual que la OSL, la datación de cuarzos sedimentarios se basa en la puesta a cero de la señal ESR durante el transporte del sedimento, un fenómeno conocido como blanqueo óptico. Desde el enterramiento del cuarzo al abrigo de la luz solar, se crean centros paramagnéticos y la señal ESR aumenta como consecuencia de la radiactividad natural. El evento datado es entonces el momento en el que la muestra ya no está expuesta a la luz.

El cuarzo tiene varios centros paramagnéticos potencialmente útiles a fines de datación (para una revisión detallada, ver Weil, 1984; Ikeya, 1993): centro germanio (Ge), centro titanio (Ti), centro aluminio (Al), centro E', centro OHC. Cada uno tiene características específicas en términos de sensibilidad a la

radiación, estabilidad térmica o cinética de blanqueo que los hacen más o menos idóneos en función del contexto geológico y del rango de tiempo que se quiere datar.

El centro Al ha sido probablemente el más utilizado para geocronología desde la primera aplicación por Yokoyama *et al.* (1985) por dos razones principales. Primero, el aluminio (como precursor del centro Al) es el elemento traza más abundante en el cuarzo, con concentraciones que pueden llegar a cientos de ppm (ver ejemplos en Preusser *et al.*, 2009). En consecuencia, la señal ESR relacionada con el centro Al se observa siempre en el cuarzo, al contrario que otros centros (Yokoyama *et al.*, 1985; Duttine *et al.*, 2002). Además, esta señal tiene un nivel de saturación con la dosis muy alta, por lo cual puede registrar dosis de varios miles de Gy (Duval, 2012), lo que puede permitir alcanzar periodos más antiguos que las señales OSL por ejemplo. Con una duración de vida promedia estimada a $7,4 \cdot 10^9$ años (Toyoda and Ikeya, 1991) este centro puede potencialmente ser utilizado para datar periodos muy antiguos, anteriores al inicio del Cuaternario (véase un ejemplo en Laurent *et al.*, 1998).

Sin embargo, el uso del centro Al tiene dos complicaciones. En primer lugar, hay que tener en cuenta que este centro tiene una intensidad ESR residual, probablemente vinculada con la existencia de algunos centros Al insensibles a la luz (ver detalles en Tissoux *et al.*, 2012). Por tanto, es fundamental cuantificar correctamente esta intensidad residual para evitar sobrestimar de forma significativa la dosis realmente absorbida por la muestra. Además, la señal ESR tiene una cinética de blanqueo lenta. Los resultados varían mucho según los estudios, pero los experimentos realizados con simuladores de luz solar sugieren que son necesarias por lo menos varias semanas de exposición a la luz para blanquear la señal hasta su nivel residual. Existe entonces una incertidumbre sobre la posibilidad de un blanqueo incompleto durante el transporte. En ese caso se produciría una sobreestimación de la dosis total absorbida por la muestra y por lo tanto de su edad ESR. Sin embargo es importante mencionar que a pesar de estas observaciones realizadas en laboratorio, otro estudio ha demostrado que el blanqueo podía ser completo en menos de 1 km de transporte fluvial (Voinchet *et al.*, 2007), lo que por un lado puede llevar a cuestionar la validez de los experimentos en laboratorio, pero sobre todo indica que aún no conocemos perfectamente todos los fenómenos realmente involucrados en el proceso de blanqueo de la señal ESR.

El reto principal en datación ESR de cuarzos blan-

queados ópticamente basados en el centro Al consiste en determinar si el blanqueo ha sido máximo durante el transporte o no, lo que se puede estimar de varias maneras. Una primera opción consiste en tomar una muestra de sedimento moderno análogo, es decir de la misma zona de la del yacimiento, en borde de un río por ejemplo para ver si la señal ESR del Al está en su nivel residual (Voinchet *et al.*, 2007). La limitación principal de este protocolo es que se basa en la hipótesis de que se pueden aproximar las condiciones de transporte y blanqueo de la muestra moderna a las de la muestra datada. A falta de certeza total, este control puede aportar alguna indicación valiosa. Una segunda opción consiste en tener disponibles otros puntos de referencia cronológicos que permita contrastar el resultado de la datación con un marco cronológico independiente (ver el ejemplo de Vallparadís). Finalmente, la tercera opción, y probablemente la más fiable, consiste en combinar en una misma muestra los datos del Al con los de otro centro paramagnético.

El centro Ti presenta la ventaja de no tener ninguna intensidad ESR residual y presentar una cinética de blanqueo mucho más rápida que la del Al. Estas distintas características llevaron a Toyoda *et al.* (2000) a proponer el método de los centros múltiples, que consiste en la medida sistemática de los dos centros Al y Ti en cada muestra datada. En teoría, en una misma muestra estos centros deberían de haber registrado la misma dosis de radiación. Por lo tanto en el caso de que el centro Al diese una dosis más alta que la del centro Ti, estaría indicando un blanqueo incompleto del centro Al antes del enterramiento del sedimento. Este es probablemente por el momento el modo de evaluar un blanqueo incompleto en ESR con más potencial, ya que es virtualmente imposible usar rutinariamente otras técnicas aplicadas en OSL como el *single grain*.

A pesar del potencial de este método de los centros múltiples, en la actualidad está poco empleada en arqueología, principalmente por la dificultad de medir el centro Ti (ver una síntesis en Duval y Guilarte, 2015). La intensidad mucho más débil que la del Al deriva en medidas ESR mucho más largas en tiempo, resultando complicado obtener datos significativos (ver los ejemplos de Vallparadís y Barranco León). Además el centro Ti tiene un comportamiento muy especial respecto a las dosis. A dosis altas (> 10 kGy), su intensidad disminuye, lo que puede crear incertidumbre sobre su capacidad para registrar dosis altas, de unos miles de Gy. En consecuencia, el potencial de este centro para periodos superiores a 500 ka queda por aclarar, aunque cabe mencionar que unos estudios recientes ya indican que puede aparente-

mente producir resultados fiables para el Pleistoceno inferior (Rink *et al.*, 2007; Duval *et al.*, 2015b).

En conclusión, en ausencia de evidencias sobre el nivel de blanqueo del centro Al antes del enterramiento del sedimento, se deberían considerar por defecto las fechas ESR basadas en este centro como fechas máximas posible (ver el ejemplo de Barranco León). Esto concretamente significa que la edad real de la muestra puede ser similar o más reciente a la datación ESR obtenida.

Fuerzas y debilidades del ESR en comparación con otros métodos cronométricos

La ventaja principal del método ESR es sin duda su versatilidad, ya que se puede aplicar a una gran variedad de materiales lo que le permite cubrir casi todos los contextos sedimentarios posibles. Desde el estudio pionero de Ikeya (1975) el ESR ha sido empleado sobre una gran variedad de materiales en contexto arqueológico, como fosfatos, silicatos, y carbonatos (Tabla 1). Desde los años 80 las aplicaciones más frecuentes han sido sobre espeleotemas, dientes fósiles y granos de cuarzo blanqueados ópticamente. Sin embargo es importante precisar que desde el final de los años 90 el interés de datar espeleotemas mediante ESR ha disminuido mucho debido al desarrollo de los espectrómetros de masas que permiten producir dataciones U-Th mucho más rápidamente y con una precisión significativamente mayor al ESR.

Otra cualidad del ESR es que es uno de los pocos métodos aplicables a restos paleontológicos, incluyendo los de los homíninos, lo que permite dataciones directas en vez de sobre la matriz sedimentaria. Es una alternativa válida al C-14 cuando este último no se puede usar, bien por falta de colágeno en los huesos (por ejemplo, ver Torres *et al.*, 2010) o para periodos más antiguos que 50 ka (Grün *et al.*, 2010). De manera similar, se puede considerar el ESR sobre cuarzos sedimentarios ópticamente blanqueados como una buena alternativa al OSL para periodos > 200 ka difícilmente alcanzable con esta técnica. En todo caso se trata en realidad de dos métodos muy complementarios para datar sistemas de terrazas aluviales cubriendo un largo rango de tiempo del Pleistoceno inferior al Holoceno (ver por ejemplo Cordier *et al.*, 2012).

También es importante tener en cuenta que la precisión asociada a las dataciones ESR está habitualmente en el entorno de ~10-15% (1σ), aunque en casos especiales se pueda reducir hasta el 5%. Este error es del mismo orden que para la OSL, pero relativamente más importante que el de métodos radiométricos como C-14, Ar-Ar o U/Th que pueden proporcionar dataciones de alta precisión (<1% a 2σ). Si es crucial mejorar la exactitud de las dataciones ESR producidas actualmente, hay que tener en cuenta al mismo tiempo que, a pesar de los desarrollos metodológicos y tecnológicos significativos que sin duda se producirán, es virtualmente imposible que el método ESR llegue a conseguir algún día errores fina-

| Material | Muestra datada | Evento datado | Ejemplo de aplicación en contexto arqueológico |
|-----------------|--|--|--|
| Carbonato | Espeleotema | Formación de la estalagmita en la cueva. | Valladas <i>et al.</i> (2008) |
| | Concha de molusco terrestre | El depósito de las conchas (supuestamente contemporáneo de la ocupación humana de la cueva). | Molodkov <i>et al.</i> (2001) |
| Fosfato | Diente fósil (humano o animal) | Muerte del animal y enterramiento del diente. | Ver secciones sobre Banyolas, Ambrona, Vallparadís, Fuente Nueva-3 y Barranco León |
| | Vena de apatito | Formación de las venas de apatito dentro del sedimento que las contiene. | Rink <i>et al.</i> (2003) |
| Silice/Silicato | Granos de cuarzo extraídos de sedimentos | Ultima exposición del sedimento a la luz solar. | Ver secciones sobre Cuesta de la Bajada, Sima de los Huesos y Barranco León. |
| | Canto de cuarcita quemado | Ultima calefacción del canto. | Monnier <i>et al.</i> (1994) |
| | Sílex quemado | Ultima calefacción del sílex. | Porat y Schwarcz (1991) |
| | Trozos de cerámica | Ultima calefacción de los minerales arcillosos durante la realización de la cerámica. | Bartoll and Ikeya (1997) |

Tabla 1. Ejemplos de aplicación del método de datación ESR en contexto arqueológico (Modificado de Duval, 2013).

Table 1. Examples of ESR dating applications in archaeological contexts (modified from Duval, 2013).

les <5%. En efecto, a diferencia de los métodos radiométricos que se basan únicamente en medir el decaimiento y crecimiento radiactivo de unos elementos, los métodos paleodosimétricos necesitan confrontar un máximo de información respecto a la muestra y su entorno. Habitualmente el número de variables que hay que considerar en el proceso analítico es muy alto y puede superar 15 en algunos casos (p. ej. contenido en agua de la muestra y del entorno, espesor y densidad de la muestra, concentraciones en radionúclidos, profundidad, etc.) y cada variable tiene su propio error que hay que tener en cuenta hasta el cálculo de la fecha final.

Aunque depende del tipo de muestra datada, se puede estimar que el rango de tiempo aproximado para la aplicación óptima del método ESR está entre 20-30 ka hasta 800 ka. Esto no significa que no haya aplicaciones fuera de este rango, sino que entramos en una zona donde la aplicación del protocolo estándar puede llegar a sus límites. Si el ESR compite con un rango de métodos cronométricos muy diversos para el Pleistoceno medio y superior, no es así res-

pecto al Pleistoceno inferior (Fig. 2). En el caso del estudio de las primeras ocupaciones en Europa, el ESR se ha convertido en el método cronométrico más eficaz (ver síntesis en Falguères, 2003; Bahain *et al.*, 2007; Duval *et al.*, 2012) debido a la gran variedad de contextos sedimentarios involucrados que limitan el uso de otros métodos como OSL, Ar-Ar, el U-Pb o los núclidos cosmogénicos (Fig. 2). Por lo tanto es especialmente importante seguir desarrollando el método ESR para ganar en fiabilidad y exactitud y así poder completar y mejorar el marco cronológico de las primeras ocupaciones en África, Europa y Asia durante el Pleistoceno inferior.

Algunos ejemplos de trabajos en yacimientos arqueológicos de la Península Ibérica

Históricamente, el método ESR siempre ha sido usado en la Península Ibérica a pesar de la ausencia de laboratorios especializados sobre el territorio hasta hace pocos años. La Tabla 2 recoge 19 yaci-

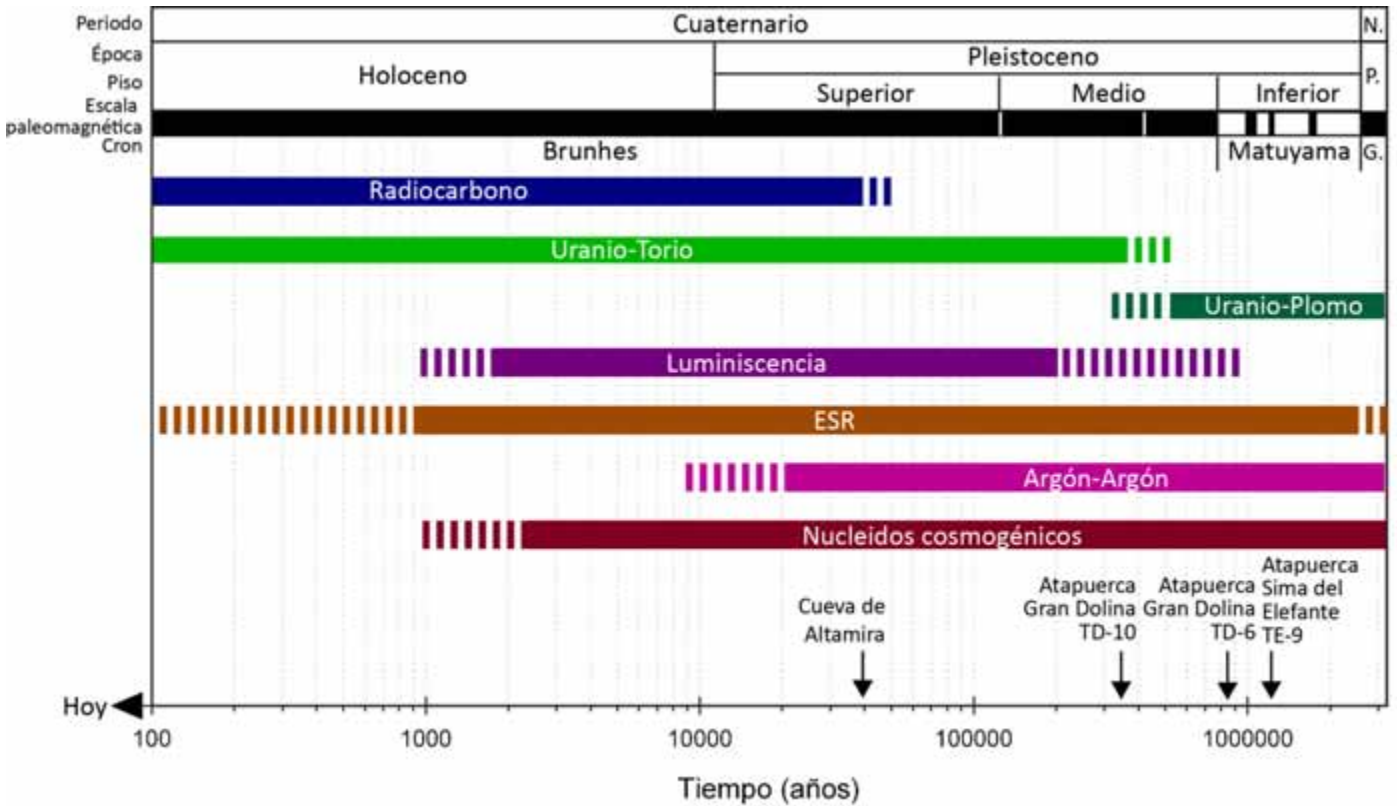


Figura 2. Algunos ejemplos de métodos cronométricos, con su rango de tiempo aproximado de aplicación (modificado de Duval, 2013). La escala de tiempo es logarítmica.
Figure 2. Some examples of chronometric dating methods with corresponding approximate time range of applicability (from Duval, 2013, modified). Time scale is logarithmic.

mientos o localidades arqueo-paleontológicos con dataciones ESR que fueron publicados en revistas nacionales e internacionales durante las últimas décadas. Es muy probable que existan además trabajos sin publicar y hay otros actualmente en curso en Galicia (p.ej., Porto Maior), en la zona del Tajo (p.ej., Puente Pino, Pinedo, Arganda), en Cataluña (p.ej., La Boella) o en la Depresión de Guadix-Baza (p.ej., Cúllar de Baza, Huescar-1).

Los resultados publicados cubren un rango de tiempo muy amplio de ~25-30 ka (Mazo *et al.*, 2012, Michel *et al.*, 2013) hasta ~1.4 Ma (Duval *et al.*, 2011b; Toro-Moyano *et al.*, 2013) y ambientes diversos, en cuevas como en yacimientos de aire libre. La gran mayoría se basa en dientes fósiles, incluyendo dientes de homínidos, y/o, en menor medida, sobre granos de cuarzo blanqueados ópticamente. Es importante notar también algunos trabajos sobre

| Yacimiento | Cronología | Material datado | Referencia |
|---|------------------------------|---|---|
| Abauntz (Arraitz, Navarra) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Mazo <i>et al.</i> (2012) |
| El Sidrón (Piloña, Asturias) | Pleistoceno superior | Diente humano | Torres <i>et al.</i> (2010) |
| Amutxtate (Aralar, Navarra) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Torres <i>et al.</i> (2013) |
| la Lucia (Lamasón, Cantabria) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Torres <i>et al.</i> (2005)* |
| Sopeña (Avin, Asturias) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Pinto-Llona <i>et al.</i> (2012) |
| Zafarraya (Alcaucín, Andalucía) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Michel <i>et al.</i> (2013) |
| El Castillo (Puente Viesgo, Cantabria) | Pleistoceno superior | Dientes fósiles | Liberda <i>et al.</i> (2010) |
| Banyolles (Cataluña) | Pleistoceno superior | Diente humano | Grün <i>et al.</i> (2006) |
| Ambrona (Soria, Castilla y León) | Pleistoceno medio | Dientes fósiles | Falguères <i>et al.</i> (2006) |
| Lezetxiki (Arrasate, País Vasco) | Pleistoceno medio | Huesos | Falguères <i>et al.</i> (2005) |
| Galería (Atapuerca, Castilla y León) | Pleistoceno medio | Dientes fósiles, espeleotemas | Aguirre <i>et al.</i> (1990); Falguères <i>et al.</i> (2001, 2014) |
| Sima de los Huesos (Atapuerca, Castilla y León) | Pleistoceno medio | Dientes fósiles, espeleotemas, huesos, granos de cuarzo | Aguirre <i>et al.</i> (1990); Bischoff <i>et al.</i> (1997); Arsuaga <i>et al.</i> (2014) |
| Cuesta de la Bajada (Teruel, Aragón) | Pleistoceno medio | Granos de cuarzo | Santonja <i>et al.</i> (2014) |
| Gran Dolina (Atapuerca, Castilla y León) | Pleistoceno inferior y medio | Dientes fósiles y granos de cuarzo | Falguères <i>et al.</i> (1999), Moreno García (2011), Moreno <i>et al.</i> (2015) |
| Valle del Arlanzón** (Atapuerca, Castilla y León) | Pleistoceno inferior y medio | Granos de cuarzo | Moreno <i>et al.</i> (2012) |
| Vallparadís (Terrassa, Cataluña) | Pleistoceno inferior | Dientes fósiles y granos de cuarzo | Duval <i>et al.</i> (2015a) |
| Barranco León (Orce, Andalucía) | Pleistoceno inferior | Dientes fósiles y granos de cuarzo | Duval <i>et al.</i> (2012a); Toro Moyano <i>et al.</i> (2013) |
| Fuente Nueva-3 (Orce, Andalucía) | Pleistoceno inferior | Dientes fósiles | Duval <i>et al.</i> (2012a) |
| Venta Micena (Orce, Andalucía) | Pleistoceno inferior | Dientes fósiles | Duval <i>et al.</i> (2011b) |

Tabla 2. Listado de los yacimientos arqueo-paleontológicos de la Península Ibérica datados mediante ESR. (*): Este artículo presenta también dataciones ESR inéditas sobre dientes para los yacimientos de Santa Isabel, Pasada y Troskaeta. (**): Se han incluido las terrazas del río Arlanzón por su cercanía a los yacimientos de Atapuerca y la correlación posible con los yacimientos arqueo-paleontológicos, aunque no hayan directamente proporcionado evidencias de ocupaciones de homínidos.

Table 2. List of archaeo-palaeontological sites of the Iberian Peninsula dated by means of electron spin resonance (ESR). (*): This study also presents unpublished ESR age results on fossil teeth for the sites of Santa Isabel, Pasada and Troskaeta. (**): Although evidence of hominin presence has not been reported there, fluvial terraces of the Arlanzón River have nevertheless been included in the list, simply because they may be correlated to the sedimentary infilling of the Atapuerca karst.

espeleotemas o huesos. Sin embargo habría que considerar las fechas ESR sobre huesos con mucha precaución, ya que se suele considerar este material como no adecuado para el uso del método ESR (cf. Falguères *et al.*, 2005).

Con la idea de proporcionar una visión general de lo conseguido en una geografía concreta, y del potencial y de los límites actuales del método ESR, se van a presentar seis casos más en detalle que cubren una gran variedad de aplicaciones sobre un periodo de tiempo que va del Pleistoceno inferior al superior. Excepto que se indique otra cosa, todos los errores presentados en los ejemplos considerados son a 1σ .

Banyolas (Cataluña)

A finales del siglo XIX se encontró una mandíbula humana cerca de la ciudad de Banyolas (Girona). Su estudio anatómico permitió caracterizarla inicialmente como pre-Neandertal (de Lumley, 1972). Sin embargo, la datación por U-Th del travertino que contenía el fósil proporcionó una fecha de 45 ± 4 ka (Juliá y Bischoff, 1991), es decir más reciente a lo esperado. Este resultado llevó a los especialistas a emitir la hipótesis que la mandíbula estaba en posición secundaria y que procedía de niveles más antiguos. Por tanto, la mejor manera de resolver las dudas consistía en datar directamente los restos humanos y el ESR era la opción más accesible ya que la cronología estimada estaba fuera del rango de aplicación del C-14 (Grün *et al.*, 2006).

Con este objetivo, se tomó un fragmento de esmalte de un molar de la mandíbula. Debido al valor de la muestra, se siguió un procedimiento original para limitar al máximo el aspecto destructivo de la datación y la cantidad de material necesaria para los análisis (Grün *et al.*, 2006). El protocolo de datación estándar consiste generalmente en combinar medidas ESR sobre polvo de esmalte previamente dividido en varias sub-muestras que se irradian a distintas dosis (*Multiple aliquot method*), realizando a continuación análisis U-Th en solución de cada tejido mediante espectrometría de masas. Sin embargo, en esta ocasión los autores realizaron por un lado la evaluación de la dosis equivalente sobre el fragmento de esmalte entero, sucesivamente medido e irradiado a dosis crecientes (*Single aliquot method*). Paralelamente, para cada tejido hicieron análisis U-Th de alta resolución mediante un ICP-MS con un sistema de ablación láser, con puntos de análisis de sólo $\sim 100 \mu\text{m}$ de diámetro (ver Fig. 6 de Grün *et al.*, 2006).

Se obtuvo así una datación ESR-US de 66 ± 7 ka para el diente, basándose en la hipótesis de la con-

temporaneidad del travertino y de la mandíbula, ya que los datos del primero fueron usados para estimar la dosis externa. Es un resultado significativamente más antiguo que los 45 ± 4 ka obtenidos previamente, pero ambos están sin embargo en acuerdo a 2σ . Además, según Grün *et al.* (2006) es probable que el travertino sea un más antiguo que 50 ka ya que identificaron unos indicios de movilización más reciente de uranio (que sugieren que el sistema no fue totalmente cerrado desde su formación). Pero si la mandíbula no se encontraba en posición original y procedía de un depósito anterior, los autores llegan a la conclusión que es muy poco probable que su edad sea mayor a 60 ka, basándose en la reconstrucción de varios escenarios posibles sobre la posición inicial de la mandíbula. Sin embargo los autores indican que el estudio tafonómico no sugiere que la mandíbula viene de otro nivel que el travertino.

En conclusión, la datación directa del fósil permitió ponerlo dentro una nueva perspectiva, indicando una edad más antigua a lo previamente aceptado, o bien entre ~ 50 y ~ 60 ka, o 66 ± 7 ka según el escenario elegido. Además, el re-análisis de la morfología de la mandíbula posiciona el resto dentro de la variabilidad de los últimos neandertales, es decir dentro un margen temporal compatible con el resultado ESR-US.

Cuesta de la Bajada (Teruel, Aragón)

El yacimiento de Cuesta de la Bajada está situado en una terraza media-alta (+50-53 m) del río Alfambra. Los niveles excavados forman parte de una sección de 2.5 m de espesor dividida en 3 capas (CB3 a CB1 de muro a techo) que contienen conjuntos de industria lítica del Paleolítico medio en asociación con restos de mamíferos, caballos en especial (Santonja *et al.*, 2014).

Se tomaron simultáneamente varias muestras de sedimentos para dataciones OSL y ESR en la unidad CB3. El método ESR fue aplicado a los granos de cuarzos extraídos de una muestra según el método de los centros múltiples, es decir con la evaluación simultánea de los centros Al y Ti. La intensidad excepcionalmente alta de la señal del centro Ti permitió la medida de dos componentes distintos, Ti-H y Ti-Li (ver detalles en Santonja *et al.*, 2014; Duval y Guilarte, 2015): los resultados obtenidos para esta muestra dieron 451 ± 46 ka, 350 ± 49 ka and 264 ± 42 ka respectivamente para el centro Al, Ti-Li y Ti-H. Según la teoría de los centros múltiples esta diferencia entre los centros Al y Ti se explica probablemente por un blanqueo incompleto de la señal ESR del Al antes del depósito

del sedimento, lo que induce una sobreestimación de la dosis realmente absorbida por la muestra. Los centros Ti-Li y Ti-H presentan unas fechas distintas pero compatibles a 1 sigma. Hay que notar que existen pocos datos de referencia respecto al Ti-H ya que habitualmente tiene una intensidad demasiado débil para ser medido, por lo que resultó difícil evaluar la validez de esta fecha. Por otro lado, las fechas OSL obtenidas para dos muestras de este mismo nivel y basadas en la técnica *single grain SAR (Single Aliquot Regenerative dose method)* proporcionaron un resultado de medio de 278 ± 16 ka, es decir en acuerdo a 2σ con los resultados ESR derivados del centro Ti-Li, y en excelente acuerdo con los del Ti-H. Con el objetivo de completar estos primeros resultados alentadores e ampliar esta comparación, se tomaron más muestras ESR y OSL en los entornos de la zona de excavación, por lo cual los resultados adicionales permitirán evaluar con más fiabilidad la presencia/ausencia de desviaciones sistemáticas entre ambos métodos. La confirmación de estas dataciones para Cuesta de la Bajada son de gran interés pues estarían indicando la coexistencia de la tecnologías Achelense y Paleolítico medio en el último tercio del Pleistoceno medio en la Península Ibérica (Santonja *et al.*, 2014; ver también sección siguiente sobre Ambrona).

Este trabajo demuestra la importancia de medir ambos centros paramagnéticos Al y Ti en ESR. Es en realidad casi la única manera de evaluar si el centro Al fue completamente blanqueado durante el transporte del sedimento. El análisis *single grain* desarrollado en OSL permite identificar granos incompletamente blanqueados, pero por el momento este enfoque es extremadamente complicado en ESR e imposible de usar rutinariamente (Beerten y Stesman 2006).

Aunque las dataciones ESR y OSL basadas en el mismo material (cuarzo) son similares, cabe mencionar la existencia de 4 fechas de Racemización de aminoácidos sobre dientes de caballo (Santonja *et al.* 2014) que proporcionan una fecha más antigua (431 ± 44 ka). No existe por el momento ninguna hipótesis razonable para explicar esta contradicción entre dientes y cuarzo. Podría sugerir que el material paleontológico viene de niveles más antiguos, pero esta hipótesis aparece por el momento como altamente improbable, ya que existen evidencias a favor de la posición primaria del material paleontológico, como la presencia de un número significativo de restos en conexión anatómica y la energía relativamente débil del medio sedimentario (Santonja *et al.* 2014). La datación ESR de dientes fósiles de este mismo yacimiento, actualmente en curso, permitirá obtener nuevos datos para completar el marco cronológico existente e intentar resolver esta cuestión.

Ambrona (Soria, Castilla y León)

Descubierto hacia 1914, el yacimiento de Ambrona fue excavado en 1914-1916 por el marqués de Cerralbo, en 1961-63 por F.C. Howell y en 1981-83 por Howell y Freeman. A partir de 1993, un nuevo equipo de excavación liderado por M. Santonja se centró en los niveles inferiores de la secuencia, constituida por ~6.5 m de sedimentos fluvio-lacustres en los que se identificaron 6 unidades litoestratigráficas (AS1 a AS6 de base a techo). Las excavaciones arqueológicas entregaron numerosas herramientas líticas características del Achelense típico del Pleistoceno medio de la Península Ibérica en asociación con restos fósiles de fauna (ver Santonja y Pérez-Gonzalez, 2005).

Un total de 5 dientes de caballo fue datado mediante una combinación de ESR y U-Th por Falguères *et al.* (2006): dos dientes del nivel AS6 a techo de la secuencia señalada y otros 3 procedentes de los niveles inferiores. Los dos grupos presentan características muy distintas. El primer de ellos muestra una incorporación del uranio bastante antigua en los tejidos dentales, con dataciones U-Th aparentes bastante altas (>160 ka). Además, las razones Th-230/U-234 > 1,3 en el cemento de cada diente indica una lixiviación del uranio, lo que básicamente impide el uso del modelo US definido por Grün *et al.* (1988). Los autores contornaron el problema asumiendo un valor de $p = -1$ en el tejido correspondiente, lo que tiende generalmente a sobreestimar su tasa de dosis, obteniendo así resultados entre 300 y 400 ka. Los dientes procedentes de los niveles inferiores dan sin embargo dataciones U-Th aparentes < 20 ka, contrastando significativamente con los dientes de AS6, lo que indica una incorporación muy reciente del uranio en los tejidos. En contraste, cabe destacar que los valores de dosis equivalentes obtenido por ESR son bastante elevados, cerca de 200 Gy, lo que sugiere de manera fehaciente que estos dientes tienen probablemente una edad más antigua que lo indicado por el U-Th. Efectivamente la combinación de ambos datos ESR y U-Th para estas 3 muestras confirma esta hipótesis, proporcionando una cronología del Pleistoceno medio entre 284 ± 17 y 316 ± 26 ka. Los factores de incorporación p varían entre 12 y 25 indicando una incorporación excepcionalmente reciente del uranio (ver todos los detalles en Falguères *et al.*, 2006). Este fenómeno tiene como consecuencia directa en el proceso de datación, que los tejidos dentales tienen un peso mínimo en el cálculo de la tasa de dosis total, al contrario de los otros componentes como el sedimento y los cósmicos, que contribuyen a ~80% del total.

A primera vista, se podría deducir, como lo han

hecho algunos autores (Villa, 2009) que los resultados ESR no están en acuerdo con la estratigrafía, ya que las edades del techo de secuencia son más antiguas que las de la base, pero en realidad todos los resultados son compatibles a 1σ , lo que podría indicar en vez un depósito rápido de los niveles de la secuencia. Según Falguères *et al.*, (2006), las edades U-Th muy recientes observadas en los dientes de los niveles inferiores sugerirían un cambio muy reciente en la geoquímica del agua de percolación. Por lo tanto los datos dosimétricos medidos hoy en día en el sedimento serían el resultado de esta movilización reciente y no podrían ser considerados como muy representativos del pasado. Esto generaría una incertidumbre importante sobre la fiabilidad de las dataciones ESR-US obtenidas, ya que el sedimento es el mayor contribuyente en la tasa de dosis total. Por eso, Falguères *et al.* (2006) tienden a minorar la fiabilidad de estos resultados y valorar más los obtenidos para AS6. Si esta hipótesis emitida por los autores tiene sentido, se puede sin embargo matizar esta interpretación recordando que el parámetro de incorporación p del cemento de los dientes de AS6 fue bloqueado a -1 para poder calcular una edad ESR-US, lo que tiende mecánicamente a sobreestimar la tasa de dosis del tejido correspondiente y rejuvenecer artificialmente su edad ESR-US (ver Duval *et al.*, 2012b). Por tanto, se puede discutir a nivel metodológico la fiabilidad de los resultados obtenidos en los niveles superiores de Ambrona. En espera de conseguir nuevos datos cronológicos para este yacimiento, los resultados obtenidos en las unidades AS1 y AS2 serían los más fiables, indicando que el yacimiento tiene una cronología de ~ 300 ka, es decir muy similar a la de Cuesta de la Bajada aunque la industria de estos niveles inferiores de Ambrona, Achelense, y la de Cuesta de la Bajada, Paleolítico medio, correspondan a tradiciones tecnológicas diferentes.

En conclusión, el estudio de Falguères *et al.* (2006) demuestra el gran potencial del método que consiste en la combinación del ESR y el U-Th, ya que la datación U-Th de los tejidos dentales sólo indica la fecha de incorporación del uranio en los tejidos, y no necesariamente la edad del tejido si esta incorporación ocurre mucho tiempo después de la muerte del animal.

Sima de los Huesos (Burgos, Castilla y León)

La Sima de los Huesos de Atapuerca es mundialmente conocida por la extraordinaria riqueza de su registro paleoantropológico del Pleistoceno medio, dentro lo cual por lo menos 28 individuos fósiles con caracte-

res claramente neandertales fueron identificados (Bermúdez de Castro y Nicolás, 1997, Arsuaga *et al.*, 2014). La datación de esta localidad resulta crucial para situar este grupo en el panorama de la evolución humana y contribuir a resolver las múltiples cuestiones sobre el origen y evolución de los neandertales y el importante debate actual sobre la definición de la especie *Homo heidelbergensis*. Después de unos primeros intentos a comienzos de los años 90 (Aguirre *et al.*, 1990), los trabajos de geocronología publicados han ido progresivamente proporcionando edades más antiguas (Bischoff *et al.*, 1997, 2003 y 2006) para el relleno, provocando intensos debates sobre la fiabilidad de tales resultados (Stringer, 2012).

Recientemente, se publicó un nuevo estudio cronoestratigráfico del yacimiento, combinando varios métodos como el paleomagnetismo, la OSL, el ESR y U-Th (Arsuaga *et al.*, 2014). El ESR fue aplicado sobre un diente de oso y tres muestras de cuarzo sedimentario. Estas últimas fueron cogidas al lado de las muestras OSL para poder comparar los resultados. Si las dataciones OSL son coherentes para indicar una cronología de ~ 400 -450 ka, las fechas ESR aparecen mucho más contrastadas. El análisis de los cuarzos indicó que el centro Ti tenía una señal muy débil, cerca del ruido de fondo, resultando imposible sacar datos significativos. Las edades ESR por tanto se basaron únicamente en el centro Al, proporcionando una fecha de 443 ± 90 ka y dos > 900 ka para el nivel LU-7. Si el primero está en excelente acuerdo con los resultados OSL (~ 430 ka) y con la datación U-Th de una costra de carbonatos situada sobre un cráneo de homínido ($434 +36/-24$ ka), los otros dos aparecen en comparación como significativamente sobreestimados. Los autores no avanzan ninguna hipótesis razonable para explicarlo, ya que la de un posible blanqueo incompleto del centro Al sólo para dos de las tres muestras procedentes de un mismo nivel es, justamente, poco probable. Estos resultados ilustran la dificultad de aplicar el método ESR sobre cuarzos blanqueados ópticamente en contexto kárstico, debido a los múltiples interrogantes sobre no sólo el blanqueo completo/incompleto de la señal del Al, sino también sobre la duración del tránsito entre la entrada del sedimento en el sistema kárstico y su depósito en Sima de los Huesos. La duración de este transporte al abrigo de la luz es simplemente desconocida, y podría también afectar a los resultados OSL. En consecuencia, por este doble motivo, y en ausencia de datos de comparación derivados del centro Ti, se debe de considerar los resultados ESR como fechas máximas posibles. En otras palabras, la edad de formación del depósito sedimentario es similar o más reciente que las fechas ESR obtenidas.

Por otra parte, el diente de oso del nivel LU-6 proporcionó una fecha ESR-US de 261 ± 26 ka significativamente más reciente que el conjunto de fechas próximas a 430 ka. Dos factores principales podrían explicar una infravaloración en la datación ESR-US. En primer lugar, el esmalte presentaba una concentración en uranio más alta que lo habitual en este tejido (4,2 ppm), lo que genera una tasa de dosis interna extremadamente alta. Es un fenómeno que se ha observado a menudo en el pasado: en presencia de concentraciones altas en el esmalte ($>2-3$ ppm), los resultados ESR son sistemáticamente más recientes a lo esperado, probablemente por un motivo de disminución de la eficacia alfa correspondiente (ver más detalles en Duval *et al.*, 2012b y el ejemplo de Fuente Nueva-3). También, hay que tener en cuenta que la medida de dosimetría gamma *in situ* para el diente se hizo en la misma capa pero no en el punto exacto de recogida del diente. Esta circunstancia puede inducir una incertidumbre significativa debido a la heterogeneidad lateral de un nivel muy rico en restos fósiles (Shao *et al.*, 2011).

Arsuaga *et al.* (2014) concluyen que la edad de los restos de la Sima de los Huesos tiene como mínimo ~ 430 ka, es decir unos 100 ka menos que previamente publicado. Sin embargo cabe considerar que esta estimación deriva principalmente de los resultados obtenidos por varios métodos (ESR, OSL, U-series) que se basan en la datación de la matriz arenosa o carbonatada que rodea los fósiles. La única datación de un resto fósil proporciona un resultado más reciente, pero no fue obtenido sobre humanos. En consecuencia parece ahora particularmente importante confirmar este conjunto de datos cronológicos con una datación directa de los homínidos de la Sima de los Huesos. Permitiría reducir así la incertidumbre que pueda existir en cuanto a la hipótesis de una posible diacronía entre no sólo los fósiles humanos y la matriz, pero también entre estos fósiles y los restos de oso. El ESR es en este caso un método adecuado para resolver este reto.

Vallparadís (Terrassa, Cataluña)

Descubierto en 2005 durante obras de construcción de una estación de tren en la ciudad de Terrassa, el yacimiento de Vallparadís presenta una secuencia sedimentaria de ~ 15 m de sedimentos aluviales dividida en 12 unidades (EVT12 a EVT1 de muro a techo) donde se identificaron varios niveles de ocupación humana (Martínez *et al.*, 2014). El nivel arqueológico más rico (nivel 10, dentro de EVT7) fue excavado en extensión y proporcionó una industria descrita como

Modo 1 en asociación con restos de grandes y micro mamíferos característicos del final del Pleistoceno inferior (ver Martínez *et al.*, 2010). Sin embargo, hay que mencionar también que tanto el origen antrópico como la posición primaria de las piezas líticas ha sido recientemente debatida (ver Madurell *et al.*, 2012 *contra* García *et al.*, 2012).

Desde el punto de vista cronológico, Vallparadís es una localidad muy importante, ya que es una de las muy pocas con el evento magnético Jaramillo (0.99-1.07 Ma) identificado (Martínez *et al.*, 2010; Madurell *et al.*, 2010). El análisis magnetostratigráfico indicó que el nivel 10 está situado dentro de un intervalo positivo y localizado entre 2 magnetozonas inversas. Además, el estudio de la fauna y en particular de los roedores muestra muchas similitudes con las asociaciones encontradas en el conjunto TD3-TD8 de Atapuerca Gran Dolina, cuya cronología cubre el final del Pleistoceno inferior hasta el inicio del Pleistoceno medio. La combinación de los datos magneto-bioestratigráfico permitió correlacionar las magnetozonas normales con el subcron Jaramillo y el cron Brunhes, situando cronológicamente el nivel 10 entre 0.99 y 0.78 Ma (Martínez *et al.*, 2010; Madurell *et al.*, 2010).

Para completar este marco cronoestratigráfico era imprescindible aplicar algún método de datación numérico. En consecuencia, se realizaron unas dataciones ESR sobre 4 dientes de caballos del nivel 10 (EVT7) y sobre 4 muestras de cuarzos sedimentarios procedentes de EVT7 (1 muestra) y de EVT8 (3 muestras) situado estratigráficamente por debajo (Duval *et al.*, 2015a).

Sólo se pudieron datar tres de los cuatro dientes del nivel 10 mediante el método ESR-US, ya que el análisis U-Th de los tejidos dentales del cuarto diente indicó presencia de lixiviación de uranio, impidiendo entonces el uso del modelo US. Los otros tres dientes analizados proporcionaron edades ESR-US de 830 ± 70 ka, 662 ± 111 ka y 856 ± 141 ka. La datación aparentemente más reciente que presenta una de las muestras probablemente se debe a la heterogeneidad de la distribución del uranio en los tejidos (ver discusión en Duval *et al.*, 2015a). En cualquier caso, es importante tener en cuenta que los tres resultados son coherentes a 2σ ya que los márgenes de error se solapan y por lo tanto no se puede considerar anormal el resultado más reciente.

La datación ESR de mediante el análisis del centro Al de los cuarzos sedimentarios blanqueados ópticamente proporcionó un resultado de 1046 ± 89 ka para la unidad EVT7 y tres resultados coherentes entre 778 ± 72 y 914 ± 90 ka para la unidad EVT8. Es importante mencionar que se intentó medir también el centro Ti, de acuerdo con el método de los centros múlti-

ples, pero la calidad de los datos obtenidos no permitió llegar a un resultado fiable desde el punto de vista metodológico. En efecto, la datación de la muestra procedente de EVT7 aparece como más antigua que las fechas de los dientes del mismo nivel, pero de nuevo observamos que está en acuerdo a 2 sigmas con los dientes (ver discusión completa en Duval *et al.*, en prensa-a) y por lo tanto no hay motivo objetivo para eliminarla. Aunque no se hayan conseguido datos coherente del centro Ti, se puede razonablemente considerar que la incertidumbre existente sobre un blanqueo incompleto del centro Al durante el transporte es mínima, ya que existe un buen acuerdo entre las dataciones derivadas del centro Al y el marco magnetoestratigráfico.

En conclusión, el estudio de Duval *et al.* (2015a) es uno de los pocos en que se ha aplicado el ESR a dos tipos de materiales distintos (dientes fosiles y granos de cuarzo) en un mismo yacimiento. La coherencia interna de los resultados ESR obtenidos permite calcular edades promedias de 858 ± 87 y 849 ± 48 ka para respectivamente las unidades EVT7 (que incluye el nivel arqueológico 10) y EVT8. Estos resultados son coherentes con el marco magneto-bio-estratigráfico establecido de manera independiente. La cronología ESR de EVT7 es indiferenciable de la obtenida previamente para el nivel TD6 de Gran Dolina (766 ± 81 ka, Duval *et al.*, 2012b) y por tanto se pueden considerar ambos yacimientos como contemporáneos. A nivel metodológico, estos resultados muestran que el método ESR puede ser aplicado con normalidad hasta $\sim 800-900$ ka.

Barranco León y Fuente Nueva-3 (Orce, Andalucía)

Descubiertos durante los años 90, los yacimientos vecinos de Barranco León y Fuente Nueva-3, situados cerca del pueblo de Orce en la cuenca intramontañosa de Guadix-Baza, han entregado una de las trazas de presencia humana más antiguas de Europa (ver Martínez-Navarro *et al.*, 1997; Oms *et al.*, 2000). Se trata de localidades clave para mejorar nuestro conocimiento del primero poblamiento del continente europeo. En este contexto, el establecimiento de un marco cronoestratigráfico completo y fiable es sin duda uno de los retos mayores.

Las excavaciones en Fuente Nueva-3 han permitido identificar varios nivel arqueo-paleontológicos y en particular un nivel superior con una asociación de industrias líticas de Modo 1 con restos fósiles de grandes mamíferos (dominados por restos de *Mammuthus meridionalis*) y coprolitos de hienas (Espigares *et al.*, 2010). El estudio magnetoestratigra-

fico identificó una polaridad inversa sobre toda la secuencia, indicando una cronología más antigua que el límite paleomagnético Brunhes-Matuyama (0,78 Ma), y posiblemente más antiguo que el subcron normal Jaramillo (0,99-1,07 Ma) según la asociación de roedores presentes (Oms *et al.*, 2000). El método ESR fue aplicado a 6 dientes de *Equus altidens* del yacimiento, produciendo resultados dispares (Duval *et al.*, 2012a). 4 dientes tenían una relación isotópica Th-230/U-234 superior al valor del equilibrio secular que sugiere una lixiviación del uranio de los tejidos. Esta situación impide datar estos dientes mediante el modelo US definido por Grün *et al.* (1988). Uno de los dos dientes restantes proporcionó una fecha claramente inferior a lo esperado de $0,52\pm 0,08$ Ma, motivada con toda probabilidad sencillamente por una concentración en uranio excepcionalmente alta en el esmalte (~ 9 ppm; ver discusión completa en Duval *et al.*, 2012a). Finalmente, el último diente produjo una edad de $1,19\pm 0,21$ Ma, que parece en buen acuerdo con los datos magneto-bio-estratigráficos y constituye una fecha de referencia para el nivel superior de Fuente Nueva-3.

Además de un conjunto lítico dominado por núcleos y lascas atribuidos al Modo 1 como en Fuente Nueva-3, el yacimiento de Barranco León documenta también un molar de leche identificado como de *Homo* sp., uno de los restos de homínidos más antiguos de Europa (Toro-Moyano *et al.*, 2013). Al igual que Fuente Nueva-3 la magnetobioestratigrafía indica aquí una polaridad inversa a través de toda la secuencia con una fauna típica del Pleistoceno inferior. El método ESR fue aplicado a dientes de caballo y granos de cuarzo sedimentarios (Duval *et al.*, 2012a; Toro-Moyano *et al.*, 2013), sin embargo, todos los dientes mostraban procesos de lixiviación de uranio y por lo tanto resultó imposible datarlos mediante el método ESR-US. En compensación, la datación de granos de cuarzo de 5 muestras de sedimento procedentes de los niveles excavados proporcionó una cronología claramente del Pleistoceno inferior, de $1,73\pm 0,17$ Ma en la base a $1,02\pm 0,09$ Ma a techo, en buen acuerdo con la magneto-bio-estratigrafía. Todos estos resultados se basan en el centro Al, ya que no se consiguió obtener datos fiables del centro Ti, con intensidades ESR muy débiles. En particular, los resultados de las tres muestras procedentes del nivel arqueológico D de Barranco León permiten proponer una datación promedio de $1,43\pm 0,38$ Ma para la presencia humana en el yacimiento. Cabe señalar la importante desviación asociada a esta datación, que resulta sencillamente de la dispersión de las tres dataciones ESR del nivel ($1,23\pm 0,12$ Ma, $1,88\pm 0,19$ Ma y $1,46\pm 0,17$ Ma). Respecto a la interpretación de estos resultados, es

fundamental tener en cuenta que pueda existir una incertidumbre sobre el blanqueo completo de la señal ESR del Al antes del depósito del sedimento. Es muy difícil cuantificar esta incertidumbre ya que el análisis del centro Ti no produjo ningún dato fiable. Además, al contrario del yacimiento de Vallparadís no hay en Barranco León ninguna inversión paleomagnética que pueda proporcionar un punto de referencia. La polaridad inversa identificada sobre toda la secuencia sólo indica que los depósitos tienen una edad Matuyama (2.6-0.78 Ma). Para evaluar el impacto de un blanqueo incompleto de la señal ESR del centro Al sobre las dataciones, Toro-Moyano *et al.*, (2013) presentaron los resultados de un experimento de blanqueo de una muestra de Barranco León con un simulador de luz solar. Si la intensidad de la señal alcanza su nivel residual después de 600h, su evolución sigue en realidad una ley exponencial: se alcanzan los 50% del blanqueo muy rápidamente, después de ~10h, y 90% después de 135h de exposición (ver detalles en la figura S4 de Toro-Moyano *et al.*, 2013). En este caso, un blanqueo incompleto del 90% del componente blanqueable de la señal ESR, induciría una reducción de la dosis equivalente de 8%. En ese caso las dataciones ESR serían un 8% más recientes, rejuveneciendo Barranco León hasta $1,32 \pm 0,35$ Ma. Esta fecha seguiría conjugando a 1σ con la previa de $1,43 \pm 0,38$ Ma, por lo cual el impacto de un blanqueo incompleto del orden estimado no sería demasiado significativo (para más detalles sobre la discusión, Toro-Moyano *et al.*, 2013). Sin embargo, en ausencia de evidencias sobre el nivel de blanqueo óptico alcanzado por el sedimento durante su transporte, lo más razonable es por el momento interpretar las dataciones ESR obtenidas sobre granos de cuarzo como

fechas máximas posibles. Concretamente, esto significa que la edad real de los niveles de Barranco León puede corresponder a las dataciones ESR obtenidas o bien ser más recientes.

El trabajo de Duval *et al.*, (2012a) sobre la datación ESR de dientes fosiles de Fuente Nueva-3 y Barranco León pone de relieve los límites actuales del método ESR-US para muestras muy antiguas. La proporción de dientes con fenómenos de lixiviación resultó más alta que en yacimientos más recientes (por ejemplo Vallparadís o Gran Dolina TD6, Duval *et al.*, 2012b), impidiendo la aplicación de un protocolo de datación estándar. Para mejorar nuestra comprensión de los procesos de incorporación y migración del uranio dentro de los tejidos dentales, se seleccionó un diente de caballo de Fuente Nueva-3 para cartografiar la distribución espacial del uranio mediante análisis por ICP-MS con ablación laser (Duval *et al.*, 2011c). La figura 3 presenta un ejemplo de los resultados obtenidos para la sección transversal superior del diente. Por primera vez se pueden visualizar claramente los procesos de migración que afectan un diente fósil. Es posible observar como la concentración en uranio varía lateralmente y de manera importante dentro de cada tejido dental. Dentro de un mismo diente se pueden identificar zonas dominadas por un proceso de incorporación de uranio y otras dominadas por lixiviación. Además hay una correlación clara entre la estructura del tejido y la migración del uranio, ya que las zonas de fractura dentro del cemento y de la dentina muestran una concentración menor en uranio y una razón Th-230/U-234 muy alta, señal de la lixiviación del uranio. Estos resultados demuestran el interés de realizar análisis U-Th de alta resolución espacial en los dientes, especialmente en dientes

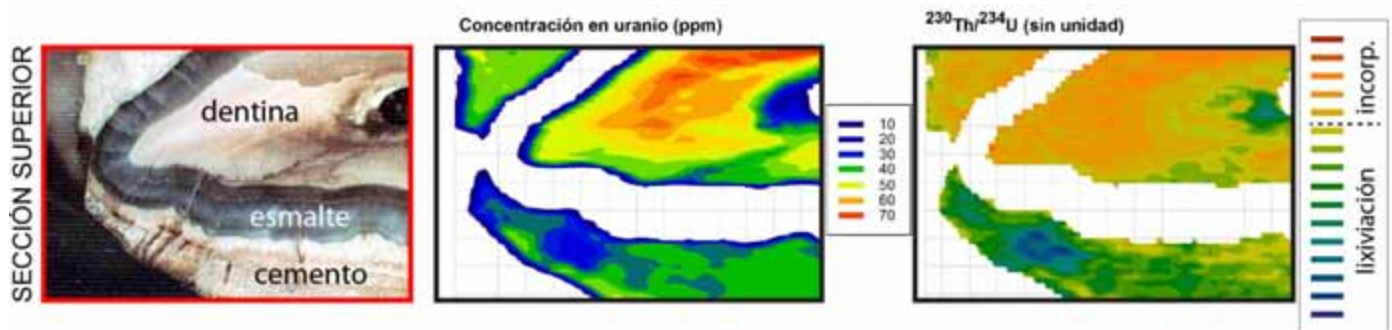


Figura 3. Mapa de distribución espacial de los elementos de la serie del U-238 dentro de los tejidos fósiles de un diente del yacimiento arqueológico de Fuente Nueva-3. Para ganar en claridad, se eliminaron de la figura los datos obtenidos para el esmalte. Todos los resultados de este estudio están disponibles en Duval *et al.* (2011c). En el gráfico de derecha, se puede identificar zonas dominadas por un proceso de incorporación de uranio y otras por la lixiviación.

Figure 3. Two-dimension map showing the spatial distribution of the U-238 series elements in dental tissues of a tooth sample from Fuente Nueva-3 (modified from Duval *et al.*, 2011c). For clarity, enamel values were removed. Detailed results and interpretation may be found in Duval *et al.* (2011c). Right graph: domains dominated by either U-uptake or U-leaching processes.

antiguos, para poder identificar previamente las zonas con características adecuadas para el uso del método ESR-US. El ICP-MS con ablación laser (LA-ICP-MS) resulta la herramienta clave para mejorar la fiabilidad del método ESR. Además, el estado del diente puede tener una influencia mayor sobre la migración de los radioelementos en los tejidos, por lo que es fundamental seleccionar preferiblemente para la datación las muestras mejor preservadas.

En conclusión, los resultados obtenidos en Fuente Nueva-3 y Barranco León muestran todo el potencial del método ESR para datar yacimientos del Pleistoceno inferior. Los resultados obtenidos proporcionan una edad de 1.19 ± 0.21 Ma para el nivel superior de Fuente Nueva-3 y de $1,43 \pm 0,38$ Ma para Barranco León, en acuerdo con la magnetoestratigrafía. Si a primera vista estos resultados podrían indicar que el segundo yacimiento es más antiguo, es sin embargo importante tener en mente los comentarios previos sobre el significado del resultado obtenido sobre granos de cuarzo. El solapamiento de los márgenes de error indica que desde el punto de vista del ESR ambos yacimientos no se pueden diferenciar cronológicamente. El mismo razonamiento se puede aplicar al nivel TE-9 datado mediante núclidos cosmogénicos de $1,22 \pm 0,16$ Ma (Carbonnell *et al.*, 2008) y por el momento se necesitan otros tipos de datos, como la bioestratigrafía, para poder refinar las cronologías relativas de esos yacimientos (Cuenca-Bescós *et al.*, 2015; Agustí *et al.*, 2015). Los márgenes de error relativamente importantes de las dataciones ESR tanto para Barranco León como para Fuente Nueva-3 dejan naturalmente espacio a interpretaciones distintas (ver Toro-Moyano *et al.*, 2013 *contra* Muttoni *et al.*, 2014), generando un intenso debate científico sobre la cronología del primer poblamiento de Europa (por ejemplo García *et al.*, 2014; Muttoni *et al.*, 2015). En consecuencia, a nivel metodológico es hoy en día imprescindible centrar ya la investigación en la reducción estas limitaciones, ya que el ESR es uno de los pocos métodos cronométricos aplicables al Pleistoceno inferior. Por lo tanto, su desarrollo es crucial para mejorar nuestra comprensión de estos primeros homínidos que llegaron en el continente europeo hace más de 0,8 Ma. Con este objetivo en mente se realizó hace un par de años una segunda campaña de muestreo de dientes y cuarzos tanto en Fuente Nueva-3 como en Barranco León, análisis que están actualmente en curso.

Conclusiones

Al igual que cualquier método de datación, el ESR

tiene fortalezas y limitaciones que en relación con la investigación arqueológica se ha intentado presentar en este trabajo. Si el método no puede alcanzar una precisión equiparable a la de los métodos radiométricos (C-14, Ar-Ar, U-Th), a veces es el único que se puede aplicar en un yacimiento arqueológico gracias a su gran versatilidad. Por ejemplo ha permitido datar unas de las ocupaciones más antiguas de Europa como los yacimientos de Fuente Nueva-3 y Barranco León.

Al igual que el radiocarbono permite datar directamente restos de homínidos, pero con la ventaja de abarcar un margen de tiempo mucho más amplio. En el caso de muestras muy sensibles, se ha visto que se puede adaptar el protocolo analítico estándar sobre fragmentos de esmalte combinando análisis U-Th de alta resolución con LA-ICP-MS y ESR, reduciendo así de manera significativa la cantidad de material necesaria que resultará destruido en los análisis. Sin embargo, para que el método sea aplicable, es importante asegurarse que la muestra no ha sido previamente escaneada por microtomografía ("CT-scan"), ya que una irradiación con rayos X envejecería artificialmente la muestra, y sería muy complicado estimar la dosis recibida durante los análisis.

La datación de granos de cuarzo blanqueados ópticamente tiene mucho interés cronológico ya que el cuarzo es el mineral más abundante en la superficie terrestre. Con el constante aumento de yacimientos arqueológicos descubiertos en terrazas fluviales (Mishra *et al.*, 2007) el ESR puede jugar un papel clave para el establecimiento de marcos cronoestratigráficos fiables, permitiendo tomar el relevo para los periodos que están fuera del rango de aplicación estándar de la OSL (>200 ka). El centro Al ha demostrado su potencial para el Pleistoceno inferior y medio, especialmente en contexto aluvial. Sin embargo su cinética de blanqueo, bastante lenta, puede generar una incertidumbre sobre los resultados obtenidos. El uso en paralelo de otro centro como el Ti tiene ahora mucho interés, porque es por el momento la única manera de evaluar si el blanqueo del Al fue completo o no. Sin embargo, la dificultad de medir este centro en todas las muestras limita hoy por hoy su uso por el momento.

En estos últimos años, el ICP-MS con ablación laser se ha convertido en herramienta clave del protocolo analítico de datación estándar para los dientes. Con una preparación mínima es ahora posible escanear los dientes para visualizar la distribución espacial de los elementos de la serie del uranio dentro de los tejidos y así identificar las mejores zonas para realizar el muestreo ESR. Es un avance mayor que permite eliminar rápidamente las muestras inadecuadas (p.ej.

con concentración en uranio en el esmalte muy alto, o bien con lixiviación de uranio en uno de los tejidos) para el método ESR-US y ganar así en fiabilidad.

Agradecimientos

Agradezco a Joseba Ríos, CENIEH, por su ayuda importante en la compilación de los trabajos de datación ESR publicados sobre yacimientos de la Península Ibérica. Muchas gracias también a Manuel Santonja, CENIEH, por su paciencia y sus comentarios siempre acertados durante la fase de revisión del manuscrito. La redacción de este artículo ha sido financiado por fondos de la Unión Europea y de Australia, concretamente un proyecto Marie Curie IOF (International Outgoing Fellowship) con referencia PEOF-GA-2013-626474, y otro proyecto Future Fellowship (FT150100215) del Australian Research Council (ARC). Por fin agradezco también al revisor anónimo como los editores del volumen especial por sus correcciones y comentarios que han contribuido a mejorar el presente trabajo.

Referencias

- Agustí, J., Lozano-Fernández, I., Oms, O., Piñero, P., Furió, M., Blain, H. A., López-García, J. M., and Martínez-Navarro, B. 2015. Early to Middle Pleistocene rodent biostratigraphy of the Guadix-Baza Basin (SE Spain). *Quaternary International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2014.11.005> 389, 139-147.
- Aguirre, E., Arsuaga, J. L., Bermúdez de Castro, J. M., Carbonell, E., Ceballos, M., Díez, C., Enamorado, J., Fernández-Jalvo, Y., Gil, E., Gracia, A., Martín-Nájera, A., Martínez, I., Morales, J., Ortega, A. I., Rosas, A., Sánchez, A., Sánchez, B., Sesé, C., Soto, E. and Torres, T. J. 1990. The Atapuerca sites and the ibeas hominids. *Human Evolution*, 5 (1), 55-73.
- AIEA, 2002. *Use of electron paramagnetic resonance dosimetry with tooth enamel for retrospective dose assessment*. Report of a coordinated research project, IAEA-TECDOC-1331, Vienna.
- Arsuaga, J. L., Martínez, I., Arnold, L. J., Aramburu, A., Gracia-Téllez, A., Sharp, W. D., Quam, R. M., Falguères, C., Pantoja-Pérez, A., Bischoff, J., Poza-Rey, E., Parés, J. M., Carretero, J. M., Demuro, M., Lorenzo, C., Sala, N., Martín-Torres, M., García, N., Alcázar de Velasco, A., Cuenca-Bescós, G., Gómez-Olivencia, A., Moreno, D., Pablos, A., Shen, C.-C., Rodríguez, L., Ortega, A. I., García, R., Bonmatí, A., Bermúdez de Castro, J. M. and Carbonell, E. 2014. Neandertal roots: Cranial and chronological evidence from Sima de los Huesos. *Science*, 344 (6190), 1358-1363.
- Aubert, M., Brumm, A., Ramli, M., Sutikna, T., Saptomo, E. W., Hakim, B., Morwood, M. J., van den Bergh, G. D., Kinsley, L. and Dosseto, A. 2014. Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature*, 514 (7521), 223-227.
- Bahain, J.-J., Falguères, C., Voinchet, P., Duval, M., Dolo, J.-M., Despriée, J., García, T. and Tisoux, H. 2007. Electron Spin resonance (ESR) dating of some European Late Lower Pleistocene sites. *Quaternaire*, 18 (2), 175-186.
- Bartoll, J. and Ikeya, M. 1997. ESR dating of pottery: a trial. *Applied Radiation and Isotopes*, 48, 981-984.
- Beerten, K. and Stesmans, A. 2006. Some properties of Ti-related paramagnetic centres relevant for electron spin resonance dating of single sedimentary quartz grains. *Applied Radiation and Isotopes*, 64 (5), 594-602.
- Bermúdez de Castro, J.M. and Nicolás, M.E. 1997. Palaeodemography of the Atapuerca-SH Middle Pleistocene hominid sample. *Journal of Human Evolution*, 33 (2-3), 333-355.
- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J. A., León, L., Arsuaga, J. L., Falgueres, C., Bahain, J.-J. and Bullen, T. 1997. Geology and preliminary dating of the hominid-bearing sedimentary fill of the Sima de los Huesos Chamber, Cueva Mayor of the Sierra de Atapuerca, Burgos, Spain. *Journal of Human Evolution*, 33 (2-3), 129-154.
- Bischoff, J.L., Shamp, D.D., Aramburu, A., Arsuaga, J.L., Carbonell, E. and Bermudez de Castro, J.M. 2003. The Sima de los Huesos Hominids Date to Beyond U/Th Equilibrium (>350 kyr) and Perhaps to 400-500 kyr: New Radiometric Dates. *Journal of Archaeological Science*, 30 (3), 275-280.
- Bischoff, J.L., Williams, R.W., Rosenbauer, R.J., Aramburu, A., Arsuaga, J.L., García, N. and Cuenca-Bescós, G. 2007. High-resolution U-series dates from the Sima de los Huesos hominids yields: implications for the evolution of the early Neanderthal lineage. *Journal of Archaeological Science*, 34 (5), 763-770.
- Blackwell, B.A. 1994. Problems associated with reworked teeth in electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary Geochronology (Quaternary Science Reviews)*, 13, 651-660.
- Carbonell, E., Bermudez de Castro, J. M., Pares, J. M., Perez-Gonzalez, A., Cuenca-Bescos, G., Olle, A., Mosquera, M., Huguet, R., van der Made, J., Rosas, A., Sala, R., Vallverdu, J., Garcia, N., Granger, D. E., Martinon-Torres, M., Rodriguez, X. P., Stock, G. M., Verges, J. M., Allue, E., Burjachs, F., Caceres, I., Canals, A., Benito, A., Díez, C., Lozano, M., Mateos, A., Navazo, M., Rodriguez, J., Rosell, J. and Arsuaga, J. L. 2008. The first hominin of Europe. *Nature*, 452 (7186), 465-469.
- Cordier, S., Harmand, D., Lauer, T., Voinchet, P., Bahain, J.-J. and Frechen, M. 2012. Geochronological reconstruction of the Pleistocene evolution of the Sarre valley (France and Germany) using OSL and ESR dating techniques. *Geomorphology*, 165-166 (0), 91-106.
- Cuenca-Bescós, G., Blain, H.-A., Rofes, J., Lozano-Fernández, I., López-García, J. M., Duval, M., Galán, J. and Núñez-Lahuerta, C. 2015. Comparing two different Early Pleistocene microfaunal sequences from the caves of Atapuerca, Sima del Elefante and Gran Dolina (Spain): Biochronological implications and significance of the Jaramillo subchron. *Quaternary International*, 389, 148-158.

- Duval, M. 2012. Dose response curve of the ESR signal of the Aluminum center in quartz grains extracted from sediment. *Ancient TL*, 30 (2), 1-9.
- Duval, M. 2013. La datación por Resonancia Paramagnética Electrónica (ESR). In: García Diez, M. and Zapata, L. (eds.), *Métodos y Técnicas de análisis y estudio en arqueología prehistórica. De lo técnico a la reconstrucción de los grupos humanos*. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, 96-102.
- Duval, M. 2014. Dating fossil teeth by Electron Paramagnetic Resonance: how is that possible? *Spectroscopy Europe*, 26(1), pp. 6-13.
- Duval, M., Moreno, D., Shao, Q., Voinchet, P., Falguères, C., Bahain, J.-J., García, T., García, J. and Martínez, K. 2011a. Datación por ESR del yacimiento arqueológico del Pleistoceno inferior de Vallparadís (Terrassa, Cataluña, España). *Trabajos de Prehistoria*, 68, 7-23.
- Duval, M., Falguères, C., Bahain, J.-J., Grün, R., Shao, Q., Aubert, M., Hellstrom, J., Dolo, J.-M., Agustí, J., Martínez-Navarro, B., Palmqvist, P. and Toro-Moyano, I. 2011b. The challenge of dating Early Pleistocene fossil teeth by the combined uranium series–electron spin resonance method: the Venta Micena palaeontological site (Orce, Spain). *Journal of Quaternary Science*, 26 (6), 603-615.
- Duval, M., Aubert, M., Hellstrom, J. and Grün, R. 2011c. High resolution LA-ICP-MS mapping of U and Th isotopes in an early Pleistocene equid tooth from Fuente Nueva-3 (Orce, Andalusia, Spain). *Quaternary Geochronology*, 6 (5), 458-467.
- Duval, M., Falguères, C., Bahain, J.-J., Grün, R., Shao, Q., Aubert, M., Dolo, J.-M., Agustí, J., Martínez-Navarro, B., Palmqvist, P. and Toro-Moyano, I. 2012a. On the limits of using combined U-series/ESR method to date fossil teeth from two Early Pleistocene archaeological sites of the Orce area (Guadix-Baza basin, Spain). *Quaternary Research*, 77 (3), 482-491.
- Duval, M., Falguères, C. and Bahain, J.-J. 2012b. Age of the oldest hominin settlements in Spain: Contribution of the combined U-series/ESR dating method applied to fossil teeth. *Quaternary Geochronology*, 10, 412-417.
- Duval, M. and Guilarte, V. 2015. ESR dosimetry of optically bleached quartz grains extracted from Plio-Quaternary sediment: evaluating some key aspects of the ESR signal associated to the Ti-center. *Radiation Measurements*, 78, 28-41.
- Duval, M., Bahain, J.-J., Falguères, C., García, J., Guilarte, V., Grün, R., Martínez, K., Moreno, D., Shao, Q. and Voinchet, P. en 2015a. Revisiting the ESR chronology of the Early Pleistocene hominin occupation at Vallparadís (Barcelona, Spain). *Quaternary International*, 389, 213-223.
- Duval, M., Sancho, C., Calle, M., Guilarte, V. and Peña-Monné, J.L. en 2015b. On the interest of using the Multiple Center approach in ESR dating of optically bleached quartz grains: some examples from the Early Pleistocene terraces of the Alcanadre River (Ebro basin, Spain). *Quaternary Geochronology*, 29, 58-69.
- Duttine, M., Villeneuve, G., Bechtel, F. and Demazeau, G. 2002. Caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE) de quartz naturels issus de différentes sources. *C. R. Geoscience*, 334 (2002), 949 - 955.
- Espigares, M. P., Martínez-Navarro, B., Palmqvist, P., Ros-Montoya, S., Toro, I., Agustí, J. and Sala, R. 2013. *Homo vs. Pachycrocuta*: Earliest evidence of competition for an elephant carcass between scavengers at Fuente Nueva-3 (Orce, Spain). *Quaternary International*, 295, 113-125.
- Falguères, C. 2003. ESR dating and the human evolution: contribution to the chronology of the earliest humans in Europe. *Quaternary Science Reviews*, 22 (10–13), 1345-1351.
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Arsuaga, J. L., Bermudez de Castro, J. M., Carbonel, E., Bischoff, J. L. and Dolo, J. M. 1999. Earliest humans in Europe: the age of TD6 Gran Dolina, Atapuerca, Spain. *Journal of Human Evolution*, 37, 343-352.
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Bischoff, J. L., Arsuaga, J. L., Bermudez de Castro, J.M., Carbonell, E. and Dolo, J.-M. 2001. Datation par RPE et U-TH des sites pléistocènes d'Atapuerca: Sima de los Huesos, Trinchera Dolina et Trinchera Galería. bilan géochronologique. *L'Anthropologie*, 105 (1), 71-81.
- Falguères, C., Yokoyama, Y. and Arrizabalaga, A. 2005. La Geocronología del yacimiento pleistocénico de Lezetxiki (Arrasate, País Vasco). Crítica de las dataciones existentes y algunas nuevas aportaciones. *Munibe (Antropología-Arkeología)*, 57, 93-106.
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Pérez-González, A., Mercier, N., Santonja, M. and Dolo, J.-M. 2006. The Lower Acheulian site of Ambrona, Soria (Spain): ages derived from a combined ESR/U-series model. *Journal of Archaeological Science* 33(2): 149-157.
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Bischoff, J. L., Pérez-González, A., Ortega, A. I., Ollé, A., Quiles, A., Ghaleb, B., Moreno, D., Dolo, J.-M., Shao, Q., Vallverdú, J., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J. M. and Arsuaga, J.L. 2013. Combined ESR/U-series chronology of Acheulian hominid-bearing layers at Trinchera Galería site, Atapuerca, Spain. *Journal of Human Evolution*, 65 (2), 168-184.
- Gabunia, L., Vekua, A., Lordkipanidze, D., Swisher C.C., Ferring, R., Justus, A., Nioradze M., Tvalchrelidze, M., Antón, S. C., Bosinski, G, Jöris O., de Lumley M.A., Majsuradze G. and Mouskhelishvili, A. 2000. Earliest Pleistocene Hominid Cranial Remains from Dmanisi, Republic of Georgia: Taxonomy, Geological Setting, and Age. *Science*, 288 (5468), 1019-1025.
- García, J., Martínez, K., Carbonell, E., Agustí, J. and Burjachs, F. 2012. Defending the early human occupation of Vallparadís (Barcelona, Iberian Peninsula): A reply to Madurell-Malapeira *et al.* (2012). *Journal of Human Evolution*, 63 (3), 568-575.
- García, J., Martínez, K., Cuenca-Bescós, G. and Carbonell, E. 2014. Human occupation of Iberia prior to the Jaramillo magnetochron (>1.07 Myr). *Quaternary Science Reviews*, 98, 84-99.
- Grün, R. 1989. Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International* 1, 65-109.
- Grün, R. 2007. LUMINESCENCE DATING | Electron Spin Resonance Dating. *Encyclopedia of Quaternary Science*. Elsevier, Oxford, 1505-1516.

- Grün, R. and Invernati, C. 1985. Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating—A detailed study of a mammoth tooth. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* (1982), 10 (4-6), 869-877.
- Grün, R., Maroto, J., Eggins, S., Stringer, C., Robertson, S., Taylor, L., Mortimer, G. and McCulloch, M. 2006. ESR and U-series analyses of enamel and dentine fragments of the Banyoles mandible. *Journal of Human Evolution*, 50 (3), 347-358.
- Grün, R., Aubert, M., Hellstrom, J. and Duval, M. 2010. The challenge of direct dating old human fossils. *Quaternary International*, 223-224, 87-93.
- Higham, T., Douka, K., Wood, R., Ramsey, C. B., Brock, F., Basell, L., Camps, M., Arrizabalaga, A., Baena, J., Barroso-Ruiz, C., Bergman, C., Boitard, C., Boscato, P., Caparros, M., Conard, N. J., Draily, C., Froment, A., Galvan, B., Gambassini, P., Garcia-Moreno, A., Grimaldi, S., Haesaerts, P., Holt, B., Iriarte-Chiapusso, M.-J., Jelinek, A., Jorda Pardo, J. F., Maillo-Fernandez, J.-M., Marom, A., Maroto, J., Menendez, M., Metz, L., Morin, E., Moroni, A., Negrino, F., Panagopoulou, E., Peresani, M., Pirson, S., de la Rasilla, M., Riel-Salvatore, J., Ronchitelli, A., Santamaria, D., Semal, P., Slimak, L., Soler, J., Soler, N., Villaluenga, A., Pinhasi, R. and Jacobi, R. 2014. The timing and spatiotemporal patterning of Neanderthal disappearance. *Nature*, 512 (7514): 306-309.
- Ikeya, M. 1982. A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel bones. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21, 690-692.
- Ikeya, M. 1993. New applications of electron spin resonance - dating, dosimetry and microscopy. World Scientific Publishing.
- Ikeya, M. and Miki, T. 1980. Electron Spin Resonance Dating of Animal and Human Bones. *Science*, 207 (4434), 977-979.
- Juliá, R. and Bischoff, J.L. 1991. Radiometric dating of Quaternary deposits and the hominid mandible of Lake Banyolas, Spain. *J. Archaeol. Sci.* 18, 707-722.
- Laurent, M., Falguères, C., Bahain, J.-J., Rousseau, L. and van Vliet Lanoé, B. 1998. ESR dating of quartz extracted from Quaternary and neogene sediments: method, potential and actual limits. *Quaternary Geochronology* 17, 1057-1062.
- Liberda, J. J., Thompson, J. W., Rink, W. J., Bernaldo de Quirós, F., Jayaraman, R., Selvaretinam, K., Chancellor-Maddison, K. and Volterra, V. (2010). ESR dating of tooth enamel in Mousterian layer 20, El Castillo, Spain. *Geoarchaeology*, 25 (4), 467-474.
- de Lumley, M.A. 1971/2. La mandibula de Bañolas. *Ampurias* 33-34, 1-91.
- Madurell-Malapeira, J., Minwer-Barakat, R., Alba, D. M., Garcés, M., Gómez, M., Aurell-Garrido, J., Ros-Montoya, S., Moyà-Solà, S. and Berástegui, X. 2010. The Vallparadís section (Terrassa, Iberian Peninsula) and the latest Villafranchian faunas of Europe. *Quaternary Science Reviews*, 29 (27-28), 3972-3982.
- Madurell-Malapeira, J., Alba, D. M., Minwer-Barakat, R., Aurell-Garrido, J. and Moyà-Solà, S. 2012. Early human dispersals into the Iberian Peninsula: A comment on Martínez et al. (2010) and Garcia et al. (2011). *Journal of Human Evolution*, 62 (1), 169-173.
- Martínez, K., Garcia, J. and Carbonell, E. 2013. Hominin multiple occupations in the Early and Middle Pleistocene sequence of Vallparadís (Barcelona, Spain). *Quaternary International*, 316, 115-122.
- Martínez, K., Garcia, J., Carbonell, E., Agustí, J., Bahain, J.-J., Blain, H.-A., Burjachs, F., Cáceres, I., Duval, M., Falguères, C., Gómez, M. and Huguet, R. 2010. A new Lower Pleistocene archeological site in Europe (Vallparadís, Barcelona, Spain). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(13), 5762-5767.
- Mazo, C., Utrilla, P., Blasco, F., Mandado J., Torres, T., Ortiz, E. and Rink, J.W. 2012. El nivel musteriense de la cueva de Abautz (Arraitz, Navarra) y su aportación al debate "vasconense". *Mainake*, 33, 187-214.
- Michel, V., Delanghe-Sabatier, D., Bard, E. and Barroso Ruiz, C. 2013. U-series, ESR and 14C studies of the fossil remains from the Mousterian levels of Zafarraya Cave (Spain): A revised chronology of Neandertal presence. *Quaternary Geochronology*, 15, 20-33.
- Mishra, S., White, M. J., Beaumont, P., Antoine, P., Bridgland, D. R., Limondin-Lozouet, N., Santisteban, J. I., Schreve, D. C., Shaw, A. D., Wenban-Smith, F. F., Westaway, R. W. C. and White, T.S. 2007. Fluvial deposits as an archive of early human activity. *Quaternary Science Reviews*, 26 (22-24). 2996-3016.
- Molodkov, A. 2001. ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cave-site in the Northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shells. *Quaternary Science Reviews*, 20, 1051-1055.
- Monnier, J.L., Hallégouët, B., Hinguant, S., Laurent, M., Auguste, P., Bahain, J.-J., Falguères, C., Gebhardt, A., Marguerie, D., Molines, N., Morzadec, H., and Yokoyama, Y., 1994. A new regional group of the Lower Palaeolithic in Brittany (France), recently dated by Electron Spin Resonance. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences de Paris*, 319, 155-160.
- Moreno García, D. 2011. Datation par ESR de quartz optiquement blanchis (ESR-OB) de la région de Atapuerca (Burgos, Espagne). Application au site préhistorique de Gran Dolina (contexte karstique) et aux systèmes fluviaux quaternaires de l'Arlanzón et l'Arlanza. Prehistoire. Paris, Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN). PhD.
- Moreno, D., Falguères, C., Pérez-González, A., Duval, M., Voinchet, P., Benito-Calvo, A., Ortega, A.I., Bahain, J.-J., Sala, R., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M. and Arsuaga, J.L. 2012. ESR chronology of alluvial deposits in the Arlanzón valley (Atapuerca, Spain): Contemporaneity with Atapuerca Gran Dolina site. *Quaternary Geochronology*, 10, 418-423.
- Moreno, D., Falguères, C., Pérez-González, A., Voinchet, P., Ghaleb, B., Despriée, J., Bahain, J.-J., Sala, R., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M. and Arsuaga, J.L. en prensa. New radiometric dates on the lowest stratigraphical section (TD1 to TD6) of Gran Dolina site (Atapuerca, Spain). *Quaternary Geochronology*, DOI:10.1016/j.quageo.2015.05.007.

- Muttoni, G., Kent, D. V., Scardia, G. and Martin, R. A. 2015. Bottleneck at Jaramillo for human migration to Iberia and the rest of Europe? *Journal of Human Evolution*, 80, 187-190.
- Oms, O., Parés, J. M., Martínez-Navarro, B., Agustí, J., Toro, I., Martínez-Fernández, G. and Turq, A. 2000. Early human occupation of Western Europe: Paleomagnetic dates for two paleolithic sites in Spain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97 (19), 10666-10670.
- Pike, A. W. G., Hoffmann, D. L., García-Diez, M., Pettitt, P. B., Alcolea, J., de Balbín, R., González-Sainz, C., de las Heras, C., Lasheras, J. A., Montes, R. and Zilhão, J. 2012. U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, 336 (6087), 1409-1413.
- Pinto-Llona, A.C., Clark, G., Karkanas, P., Blackwell, B., Skinner, A.R., Andrews, P., Reed, K., Miller, A., Macías-Rosado, R. and Vakiporta, J. 2012. The Sopeña Rockshelter, a New Site in Asturias (Spain) bearing evidence on the Middle and Early Upper Palaeolithic in Northern Iberia. *Munibe. Antropología-Arkeología*, 63, 45-79.
- Porat, N., and Schwarcz, H.P. 1991. Use of signal subtraction methods in ESR dating of burned flint. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18, 203-212.
- Prescott, J.R. and Hutton, J.T. 1994. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: Large depths and long-term time variations. *Radiation Measurements*, 23 (2-3), 497-500.
- Preusser, F., Chithambo, M., Götze, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E., Susino, G. and Wintle, A. 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews*, 97, 184-214.
- Quade, J., Levin, N.E., Simpson, S. W., Butler, R., McIntosh, W. C., Semaw, S., Kleinsasser, L., Dupont-Nivet, G., Renne, P. and Dunbar, N. 2008. The geology of Gona, Afar, Ethiopia. *Geological Society of America Special Papers*, 446, 1-31.
- Rink, W.J., Bartoll, J., Goldberg, P. and Ronen, A. 2003. ESR dating of archaeologically relevant authigenic terrestrial apatite veins from Tabun Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science*, 30, 1127-1138.
- Rink, W. J., Bartoll, J., Schwarcz, H. P., Shane, P. and Bar-Yosef, O. 2007. Testing the reliability of ESR dating of optically exposed buried quartz sediments. *Radiation Measurements*, 42 (10), 1618-1626.
- Santonja, M. and Pérez-González, A., 2005 (eds.). *Los yacimientos Paleolíticos de Ambrona y Torralba (Soria)*. *Zona Arqueológica*, 5, Museo Arqueológico Regional de Madrid. Alcalá de Henares.
- Santonja, M., Pérez-González, A., Domínguez-Rodrigo, M., Panera, J., Rubio-Jara, S., Sesé, C., Soto, E., Arnold, L. J., Duval, M., Demuro, M., Ortiz, J. E., de Torres, T., Mercier, N., Barba, R. and Yravedra, J. 2014. The Middle Paleolithic site of Cuesta de la Bajada (Teruel, Spain): a perspective on the Acheulean and Middle Paleolithic technocomplexes in Europe. *Journal of Archaeological Science*, 49, 556-571.
- Shao, Q., Bahain, J.-J., Falguères, C., Peretto, C., Arzarello, M., Minelli, A., Thun Hohenstein, U., Dolo, J.-M., Garcia, T., Frank, N. and Douville, E. 2011. New ESR/U-series data for the early Middle Pleistocene site of Isernia la Pineta, Italy. *Radiation Measurements*, 46 (9), 847-852.
- Shao, Q., Bahain, J.-J., Falguères, C., Dolo, J.-M. and Garcia, T. 2012. A new U-uptake model for combined ESR/U-series dating of tooth enamel. *Quaternary Geochronology*, 10, 406-411.
- Stringer, C. (2012). The status of *Homo heidelbergensis* (Schoetensack 1908). *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews*, 21 (3), 101-107.
- Szabo, B. 1979. Dating Fossil Bone from Cornelia, Orange Free State, South Africa. *Journal of Archaeological Science*, 6, 201-203.
- Toro-Moyano, I., Martínez-Navarro, B., Agustí, J., Souday, C., Bermúdez de Castro, J. M., Martínón-Torres, M., Fajardo, B., Duval, M., Falguères, C., Oms, O., Parés, J. M., Anadón, P., Julià, R., García-Aguilar, J. M., Moigne, A.-M., Espigares, M. P., Ros-Montoya, S. and Palmqvist, P. 2013. The oldest human fossil in Europe, from Orce (Spain). *Journal of Human Evolution*, 65 (1), 1-9.
- Torres, T., Cobo, R., Ortiz, J.E., García-Redondo, A., de Hoz, P., Grün, R. and Juliá, R. 2013. El yacimiento paleontológico. In: Torres Pérez-Hidalgo, Trinidad José (Ed.). *La historia del oso de las cavernas: vida y muerte de un animal desaparecido*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Madrid. 73-208.
- Torres, T. de, Ortiz, J.E., Cobo, R., Juliá, R., Camacho, A., Puch, C. and Llama, J.F. 2005. Presence of two cave bear species in La Lucía cave (Lamasón, Cantabria, N Spain): *Ursus deningeri* von Reichenau and *Ursus spelaeus* Rosenmüller-Heinroth. *Munibe (Antropología-Arkeología)*, 57, 103-122.
- Torres, T. de, Ortiz, J.E., Grün, R., Eggins, S., Valladas, H., Mercier, N., Tisnérat-Laborde, N., Juliá, R., Soler, V., Martínez, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Lario, J., Badal, E., Lalueza-Fox, C., Rosas, A., Santamaría, D., de la Rasilla, M. and Fortea, J., 2010. Dating of the hominid (*Homo neanderthalensis*) remains accumulation from el Sidrón cave (Piloña, Asturias, North Spain): an example of a multi-methodological approach to the dating of upper Pleistocene sites. *Archaeometry*, 52 (4), 680-705.
- Toyoda S. and Ikeya, M. 1991. Thermal stabilities of paramagnetic defects and impurity centers in quartz: basis for ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, 25, 437-445.
- Toyoda, S., Voinchet, P., Falguères, C., Dolo, J.M. and Laurent, M. 2000. Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 52 (5), 1357-1362.
- Tissoux, H., Voinchet, P., Lacquement, F., Prognon, F., Moreno, D., Falguères, C., Bahain, J.-J. and Toyoda, S. 2012. Investigation on non-optically bleachable components of ESR aluminium signal in quartz. *Radiation Measurements*, 47 (9), 894-899.
- Valladas, H., Mercier, N., Ayliffe, L.K., Falguères, C., Bahain, J.-J., Dolo, J.-M., Froget, L., Joron, J.L., Masaoudi, H.,

- Reyss, J.L. and Moncel, M.H. 2008. Radiometric dates for the Middle Palaeolithic sequence of Payre (Ardèche, France). *Quaternary Geochronology*, 3, 377-389.
- Villa, P. 2009: DISCUSSION 3: The Lower to Middle Paleolithic Transition. In: Camps, M. and Chauhan, P. (eds.), *Sourcebook of Palaeolithic Transitions*. Springer, New York, 173-193.
- Voinchet P., Falguères, C., Tissoux, H., Bahain, J.-J., Despriée, J. and Pirouelle, F. 2007. ESR dating of fluvial quartz: estimate of the minimal distance transport required for getting a maximum optical bleaching. *Quaternary Geochronology*, 2, 363-366.
- Weil, J.A. 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Minerals*, 10, 149-165.
- Yokoyama, Y., Falguères, C. and Quaegebeur, J.P. 1985. ESR dating of quartz from Quaternary sediments: first attempts. *Nuclear Tracks*, 10, 921-928.

Recibido: marzo 2015
Revisado: mayo 2015
Aceptado: junio 2015
Publicado: marzo 2018

