



Datación de carbonatos por el método de U/Th: ejemplos en España

U-Th dating of carbonates: study cases from Spain

Muñoz-García, M.B. ⁽¹⁾; Martín-Chivelet, J. ^(1,2)

(1) Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 12, 28040, Madrid. mbmunoz@ucm.es

(2) Instituto de Geociencias – IGEO (CSIC-UCM). Calle del Dr. Severo Ochoa 7, 28040, Madrid.

Resumen

El método de U/Th permite datar materiales diversos de hasta 600.000 años de antigüedad. En este trabajo se revisan sus fundamentos y las técnicas analíticas disponibles, centrándose en su aplicación más habitual, que es la datación de carbonatos. En concreto, se discuten su potencial y limitaciones en la datación de espeleotemas, travertinos, calcretas, cementos, corales y moluscos aprovechando los ejemplos publicados en España. El cálculo de edades mediante U/Th se basa en la serie de desintegración del ^{238}U e involucra medidas de ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th . Su fundamento radica en el fraccionamiento entre los radionucleidos del uranio y del torio en los sistemas naturales. En el caso de la precipitación de carbonato puro, éste incorpora uranio en el momento de su formación, pero está libre de torio inicial de tal forma que, pasado un tiempo, todo el ^{230}Th medido en la muestra deriva de la desintegración del ^{234}U y esta relación permite calcular la edad de formación del mineral. Teóricamente, por tanto, el carbonato a datar: (1) debe incorporar cierta cantidad de uranio en el momento de su formación, (2) no debe incorporar cantidad significativa de torio y (3) debe comportarse como un sistema cerrado. De estas premisas, la segunda y la tercera no siempre se cumplen por lo que el método se ha adaptado a estos casos añadiendo cálculos y correcciones adicionales.

Dada la variedad de carbonatos susceptibles de ser datados, este método es de amplia aplicación en paleoclimatología, paleontología, arqueología, estratigrafía, geomorfología, tectónica y oceanografía, entre otras disciplinas.

Palabras clave: Cuaternario; series de uranio; datación radiométrica; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; espeleotemas; corales; calcretas; moluscos.

Abstract

The U/Th method allows age-dating of various materials up to 600,000 years old. In this work, its fundamentals and the available analytical techniques are reviewed with the focus on its most common application,



which is the dating of carbonates. Its potential and limitations in dating speleothems, travertines, tuffs, calcretes, corals and molluscs are discussed reviewing for this purpose some published examples from Spain. The U/Th age calculation is based on the ^{238}U decay series and involves measurements of ^{238}U , ^{234}U , and ^{230}Th . Its foundation lies on the fractionation among uranium and thorium radionuclides in natural systems. In the case of precipitation of pure carbonates, an amount of uranium is incorporated at the time of formation while the mineral remains free of initial thorium in such a way that, after a period of time, all the ^{230}Th measured in the sample derives from the disintegration of ^{234}U and this relationship allows calculating the age of formation of the mineral. Therefore, ideally, the carbonate to be dated: (1) must incorporate a certain amount of uranium at the time of its formation, (2) must not incorporate a significant amount of thorium, and (3) must behave as a closed system. Of these premises, the second and third are not always fulfilled and the method has been adapted to those cases by adding further calculations and corrections.

Given the variety of carbonates that can be dated, this method is widely applied in paleoclimatology, paleontology, archaeology, stratigraphy, geomorphology, tectonics and oceanography, among other disciplines.

Key words: Quaternary; U-series; radiometric dating; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; speleothems; corals; calcretes; molluscs.

1. Introducción

El método U/Th (conocido también como ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/\text{U}$ o Th/U) permite datar diferentes tipos de materiales con una antigüedad de hasta 600.000 años. Se trata de uno de los métodos más utilizados dentro de las dataciones por series de uranio y se basa en el análisis de las relaciones entre los radionucleidos ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th . En este artículo, nos centramos en su aplicación más habitual, que son los carbonatos formados en medios marinos y continentales, de origen tanto biogénico como abiogénico. Estos incluyen, entre otros, a espeleotemas, travertinos, tobas, calcretas, cementos, corales y moluscos; materiales cuya ubicación cronológica precisa es clave en distintos objetivos de índole paleoclimática, paleontológica, arqueológica, estratigráfica, geomorfológica, tectónica y oceanográfica.

El objetivo de este artículo no es una revisión exhaustiva de los fundamentos químicos del método ni de las técnicas disponibles para desarrollarlo, sino una introducción práctica para posibles usuarios, centrada en su aplicabilidad a diferentes tipos de carbonatos, discutiendo tanto su potencial como sus posibles limitaciones. Para ello, mostraremos algunos ejemplos españoles que puedan ser de especial utilidad.

2. Metodología

2.1. Principios del método

El método de datación U/Th se basa en la cadena de desintegración del ^{238}U (Fig. 1), e involucra a los radionucleidos ^{234}U y ^{230}Th . En un sistema cerrado, la actividad de todos los nucleidos hijos alcanza un estado de equilibrio radiactivo (el "equilibrio secular") con el nucleido padre después de un tiempo que depende de la vida media de los isótopos de la serie de desintegración. Sin embargo, algunos procesos naturales pueden romper ese estado de equilibrio, que es la clave de los métodos de datación basados en el desequilibrio de las series de uranio, como es el caso que nos ocupa. Una vez se ha producido el desequilibrio, el sistema, si se cierra, tenderá de nuevo hacia el equilibrio secular. Calcular la distancia a ese equilibrio es lo que nos permite cuantificar el tiempo y obtener la edad del momento del fraccionamiento químico o físico (p. ej., Bourdon *et al.*, 2003a).

El desequilibrio en la cadena de desintegración viene dado por procesos naturales que inducen un fraccionamiento de dos tipos: elemental e isotópico.

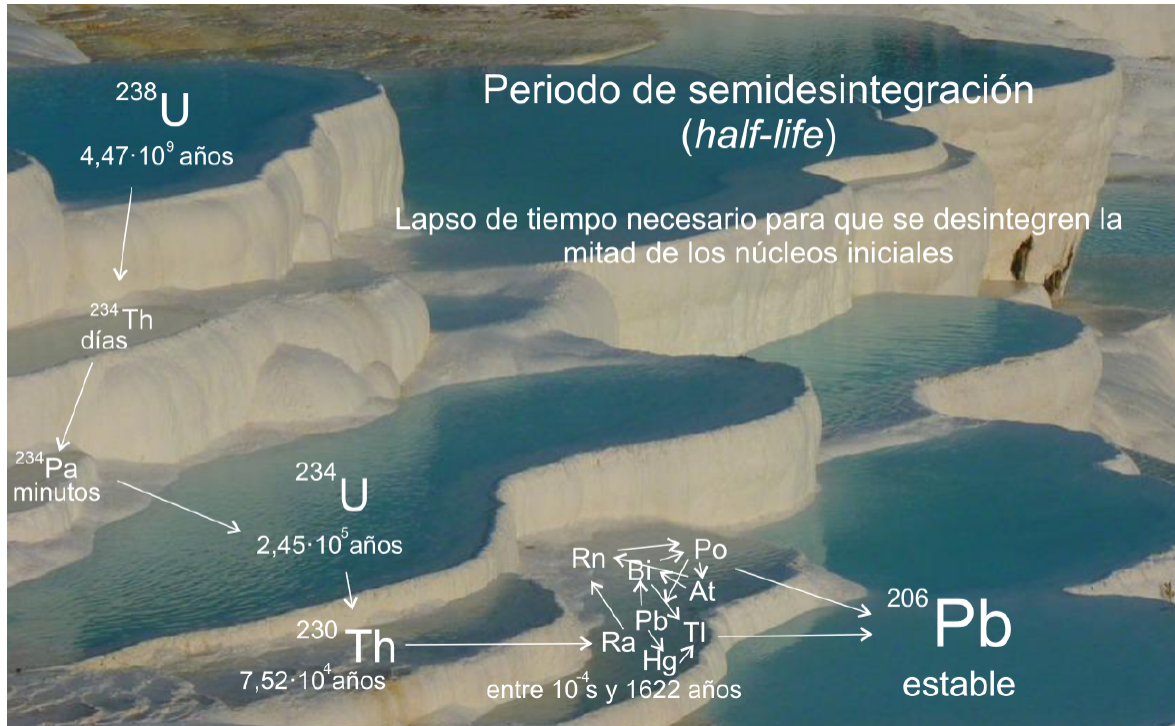


Figura 1. Imagen que ilustra la cadena de desintegración del ^{238}U como una serie de piscinas conectadas. Hemos pretendido que el tamaño de cada piscina tuviera cierta relación con el periodo de semidesintegración de cada isótopo que está indicado bajo su símbolo. Cuando los isótopos de la cadena de desintegración alcanzan el equilibrio secular, el agua fluye entre todas las piscinas y todas están igualmente llenas, independientemente de su tamaño. La analogía con el método de datación de carbonatos por U/Th sería que cuando precipita un carbonato lo hace con las piscinas correspondientes a ^{238}U y ^{234}U llenas mientras que las piscinas de Th están vacías. Éstas se irán rellorando por desintegración de sus padres y esa relación entre isótopos padre e hijos nos permite calcular la edad de formación del carbonato.

Figure 1. Image illustrating the ^{238}U decay chain as a series of connected pools. We have intended that the size of each pool bears some relation to the half-life of each isotope, which is shown under its symbol. When the decay chain reaches the secular equilibrium, water flows between all the pools and they are all equally full, regardless of their size. The analogy with the U/Th carbonate dating method would be that when a carbonate precipitates it does so with the ^{238}U and ^{234}U pools full while the Th pools are empty. These will be filled by the disintegration of their parents and this relationship between parent and daughter isotopes allows us to calculate the age of formation of the carbonate.

El fraccionamiento elemental resulta del diferente comportamiento geoquímico del uranio y el torio. El uranio aparece como elemento traza en silicatos y óxidos. Durante la meteorización, este uranio se oxida y tiende a formar complejos solubles en agua con bicarbonatos, fosfatos y otros ligandos. Sin embargo, el torio es altamente insoluble durante la meteorización y no se moviliza. Permanece adsorbido sobre las superficies de las arcillas y las moléculas orgánicas (Dosetto *et al.*, 2008), y frecuentemente acaba coprecipitando como hidróxidos. Todo esto conlleva que tanto las aguas continentales (fluviales, subterráneas,

etc.) como las marinas tengan uranio disuelto pero que esencialmente carezcan de torio. En consecuencia, los carbonatos que precipiten en esos medios acuosos incorporarán uranio, pero no torio, lo que generará un desequilibrio inicial muy significativo entre ambos elementos en esos minerales.

El fraccionamiento isotópico tiene que ver con los distintos nucleidos de uranio. El isótopo de uranio más abundante es el ^{238}U (99,2745%, Scholz y Hoffmann, 2008) mientras que la proporción de ^{234}U en la Tierra es muy inferior. Dado que el comportamiento

de ambos isótopos en los medios acuosos es similar, la relación entre sus actividades [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] debería ser 1 en todos los medios naturales que hubieran permanecido inalterados durante un periodo de tiempo suficientemente largo, es decir, ambos deberían estar en equilibrio secular. Sin embargo, esto no es así, tal y como se ilustra en la Figura 2 (Ivanovic y Harmon, 1992). La razón de esta falta de equilibrio viene dada por el fraccionamiento isotópico que se produce entre el ^{238}U y el ^{234}U asociado al efecto de "α-recoil". La emisión de partículas α (núcleos de ^4He) en el proceso de desintegración del ^{238}U libera energía cinética que induce cierta debilidad estructural en la red cristalina del mineral que lo contiene y favorece una mayor movilidad del isótopo hijo ligero ^{234}U frente al isótopo padre ^{238}U , más pesado. Esto hace que durante los procesos de meteorización se produzca un fraccionamiento a favor del isótopo más ligero (p.ej.: Gascoyne, 1992, DePaolo *et al.*, 2006 o Dosseto *et al.*, 2008) y, en consecuencia, que tanto las aguas marinas como la mayoría de las aguas continentales contengan relaciones de actividades [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] mayores que 1.

La historia del método viene condicionada por este doble fraccionamiento que determina el desequilibrio en la serie de desintegración del ^{238}U . La idea original de datar rocas midiendo la desintegración de uranio y la producción de helio (partículas α) fue propuesta de manera teórica por Rutherford en 1904. En 1926, Khlapin trató de usar el par ^{238}U - ^{230}Th (ver cadena de desintegración de la Figura 1) para datar calcita aplicando directamente la ley de desintegración radiactiva ($^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230}t}$; siendo t = tiempo; λ = constante de desintegración; y e = constante 2,718; los valores isotópicos se expresan en actividades) sin obtener resultados satisfactorios. No fue hasta los años 60 y 70 cuando se comprendió la naturaleza del fraccionamiento isotópico existente en los medios naturales entre ^{234}U y ^{238}U (Fig. 2) y se comenzó a usar esta técnica de manera habitual, añadiendo varios miembros a la ecuación fundamental para corregir el efecto de ese desequilibrio inicial. De esta manera se propuso la fórmula que se utiliza en la actualidad:

$$^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U} = [(1 - e^{-\lambda_{230}t}) / (^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})] + \lambda_{230} / (\lambda_{230} - \lambda_{234}) \cdot [1 - 1 / (^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t})$$

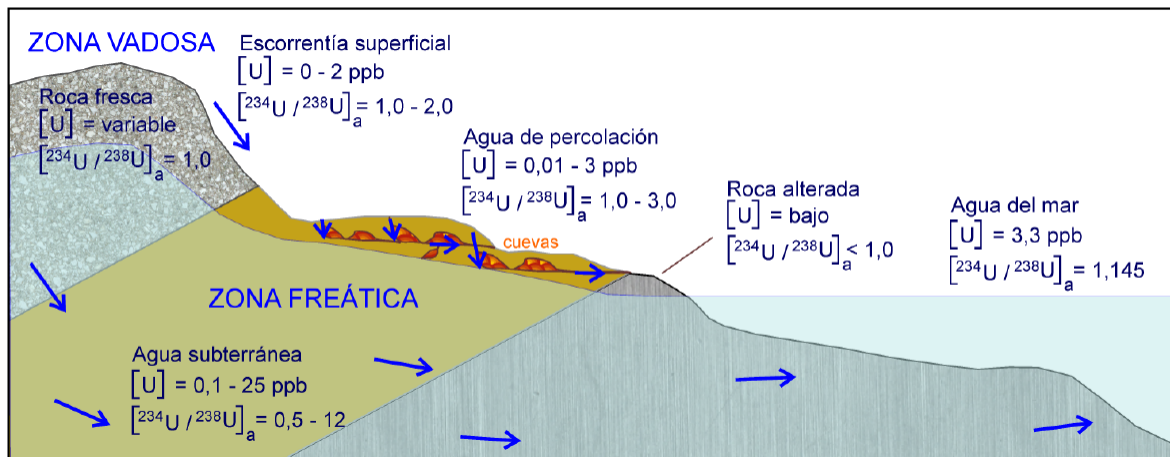


Figura 2. Concentraciones medias de uranio total [U] y relaciones de actividades [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] en distintos medios naturales (modificado de Ivanovic y Harmon, 1992). En teoría, la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ debería ser 1 en todos los medios naturales que hubieran permanecido inalterados durante un periodo de tiempo suficientemente largo como para alcanzar el equilibrio secular. Sin embargo, esto rara vez se cumple en la naturaleza.

Figure 2. Average total uranium concentrations [U] and activity ratios [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] in different natural environments (modified from Ivanovic and Harmon, 1992). In theory, the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio should be 1 in all natural media that had remained unchanged for a period of time long enough to reach the secular equilibrium. However, this value rarely holds in nature.

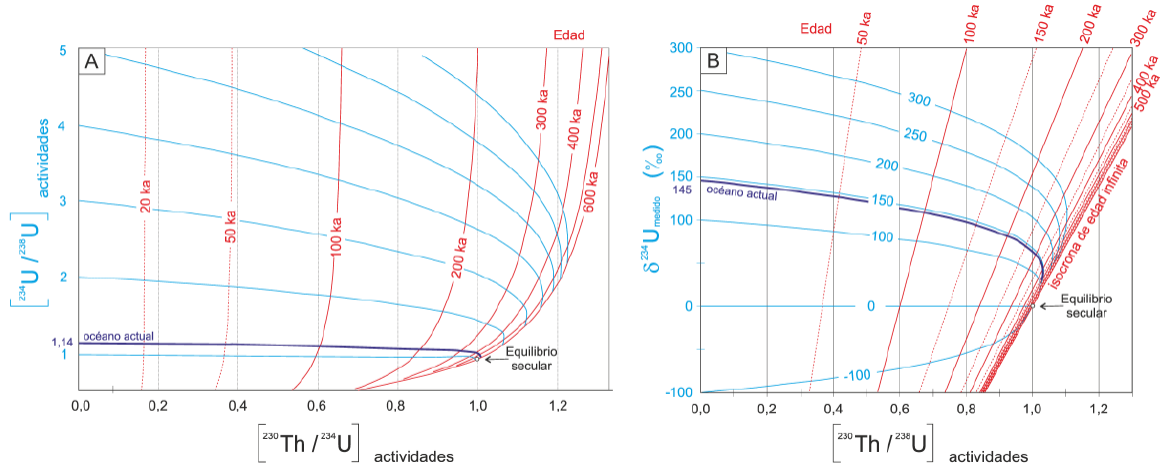


Figura 3. Dos de las soluciones gráficas más conocidas para la ecuación de datación por U/Th. La gráfica A) propuesta por Kaufman y Broecker (1965) relaciona las edades con las actividades de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y las de $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$. La gráfica B) corresponde al “diagrama de Edwards” (Wendt *et al.*, 2021) y relaciona las actividades de los isótopos de uranio ($\delta^{234}\text{U}_{\text{medido}} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{actividades}} - 1) \times 1000$) con la relación $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$. En ambas gráficas es muy visible la influencia del desequilibrio inicial entre los isótopos de uranio en la edad resultante, así como el aumento de las incertidumbres asociadas a los errores de medición en las muestras más antiguas. Ambas gráficas traducidas y adaptadas para este trabajo de los trabajos referidos.

Figure 3. Two graphical solutions to the U/Th dating equation. Graph A) proposed by Kaufman and Broecker (1965) relates the ages with the activities of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and those of $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Graph B) corresponds to the “Edwards diagram” (Wendt *et al.*, 2021) and relates the activities of the uranium isotopes ($\delta^{234}\text{U}_{\text{medido}} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{actividades}} - 1) \times 1000$) with the $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratio. In both graphs, the influence of the initial disequilibrium between the uranium isotopes on the resulting age is clearly shown, as well as the increase in the uncertainties associated with the measurement errors in the oldest samples. Graphs translated and adapted for the present work from the referenced papers.

y cuya solución fue dibujada por primera vez por Kaufman y Broecker en 1965 (Fig. 3). Se puede comprobar que la línea que representa el equilibrio secular entre los isótopos de uranio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=1$ en el eje de ordenadas) corresponde a una recta mientras que todas las demás relaciones entre estos dos isótopos de uranio se curvan en distinta medida. Esta curvatura se agudiza en los materiales más antiguos, lo que aumenta la incertidumbre asociada a la datación de esas muestras.

2.2. Técnicas de análisis

Existen dos maneras básicas de medir las relaciones isotópicas necesarias para calcular las dataciones: espectrometría α y espectrometría de masas. La primera se basa en la medida de la energía cinética de las partículas α que se emiten en cada desintegración radiactiva. Esta energía es característica de

cada isótopo y se obtiene así un conteo de la actividad (número de desintegraciones en un periodo de tiempo) de cada uno de ellos. El segundo tipo, la espectrometría de masas, mide el número de átomos de cada uno de los isótopos de la muestra separándolos en función de su masa. En este caso, la medida obtenida en el espectrómetro corresponde a concentraciones (ppb o ppt) y deben convertirse a actividades utilizando las constantes de desintegración adecuadas (Dutton *et al.*, 2017).

Históricamente se han aplicado diferentes tipos de espectrometría de masas a las dataciones de U/Th. La espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS) se desarrolló especialmente en los años 80 (Edwards *et al.*, 1987; Li *et al.*, 1989) y ha sido reemplazada paulatinamente por la espectrometría de masas de multicolector con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento induc-

tivo (MC-ICP-MS; Shen *et al.*, 2002; Cheng *et al.*, 2013), con mayor sensibilidad y resolución (Tabla 1).

Tanto la espectrometría α como la de masas requieren una preparación química de la muestra. En ambos casos el objetivo final es separar muestras de uranio y torio prácticamente puros. Para ello se disuelve el carbonato, se eliminan las partículas detríticas y la materia orgánica, se concentran el uranio y el torio y se separan entre sí por medio de columnas de intercambio iónico (Rodríguez-Vidal *et al.*, 2000; Alcaraz-Pelegrina y Martínez-Aguirre, 2007). Aunque el procedimiento es muy similar, existen varias diferencias que tienen que ver con el tamaño y la naturaleza de las muestras. El mayor tamaño de las muestras seleccionadas para espectrometría α hace que todos los procesos de disolución, separación y filtrado en laboratorio sean más lentos. Por el contrario, las muestras prepa-

radas para ICP-MS deben ser mucho más pequeñas y el procedimiento es generalmente más rápido, pero a cambio deben prepararse en sala blanca y con reactivos de alta pureza.

Por otra parte, también existe la posibilidad de datar carbonatos a partir de láminas delgadas o granos montados en cilindros de los que se obtienen micromuestras a través de ablación láser (LA-MC-ICP-MS; Eggins *et al.*, 2003; 2005; Potter *et al.*, 2005; Hoffmann *et al.*, 2009). Con esta técnica se pueden obtener dataciones preliminares de manera muy rápida y barata (Tabla 1). Aunque la ablación láser aún no permite obtener dataciones tan fiables como las medidas por TIMS o ICP-MS, el tiempo de preparación de las muestras es mucho menor (Tabla 1) y se pueden obtener múltiples medidas en el espacio de pocos milímetros (Eggin *et al.*, 2005). Estos perfiles permiten determinar qué zonas han sufrido alteraciones diagenéticas que afecten a los

Tabla 1. Comparativa de las principales características de las técnicas de medición más habituales utilizadas para obtener dataciones por el método U/Th. El tamaño de la muestra varía en función de la cantidad de uranio inicial de cada muestra. El porcentaje de incertidumbre está estimado para muestras sin contaminación detrítica u orgánica, con valores conocidos de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inicial y que se hayan comportado como un sistema cerrado. La incertidumbre aumenta si la muestra no cumple alguna de estas condiciones. TIMS: espectrometría de masas de ionización térmica. ICP-MS: espectrometría de masas con fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo. LA-MC-ICP-MS: ablación láser acoplada a espectrometría de masas de multicollector y fuente de ionización de plasma generado por acoplamiento inductivo.

Table 1. Comparison of main characteristics of the most common analytical techniques used for U/Th dating. The sample size varies depending on the initial amount of uranium in each sample. The uncertainty percentage is estimated for samples without detrital or organic contamination, with known values of initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and that have behaved as a closed system. The uncertainty increases if the sample does not meet any of these premises. TIMS: thermal ionization mass spectrometry. ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry. LA-MC-ICP-MS: laser ablation multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry

Técnica	Tamaño de muestra	Preparación de muestras	Tiempo de preparación de muestras	Tiempo de análisis	Incertidumbre
Espectrometría α	3 - 10 g	Química. Digestión en laboratorio convencional	Varias semanas	1 semana	1 σ - 10%
TIMS	0,1 - 2 g	Química. Digestión en sala blanca	1 semana	1 día	2 σ - 5%
ICP-MS	0,05 - 0,2 g	Química. Digestión en sala blanca	1 semana	2 - 3 horas	2 σ - 1%
LA-MC-ICP-MS	Spot: 100 μm	Láminas delgadas o granos montados	Días	20-50 minutos	2 σ - 1-5%

isótopos de la serie de desintegración del ^{238}U (Grün *et al.*, 2006; Hoffmann *et al.*, 2009) de manera que se puedan seleccionar las muestras más adecuadas para realizar dataciones con mayor resolución por las técnicas más convencionales y laboriosas.

Todas las técnicas de análisis requieren medir al menos los isótopos ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th de la muestra a datar. Con frecuencia se mide también el isótopo ^{232}Th , que es de origen cosmogénico y es el padre de otra serie de desintegración. Dada su larguísima vida media, permanece en el carbonato mucho tiempo sin desintegrarse y suele usarse como un isótopo de referencia que permite determinar la actividad inicial de torio de origen detrítico. Si la actividad de torio radiogénico ^{230}Th es mucho mayor que la de ^{232}Th cosmogénico se puede asumir que la contaminación por torio inicial es despreciable. Esta relación se suele situar en $[\text{Th}^{230}/\text{Th}^{232}] > 20$ para las medidas por espectrometría α (Przybyłowicz *et al.*, 1991) y $[\text{Th}^{230}/\text{Th}^{232}] > 300$ para ICP-MS (Richards y Dorale, 2003). Sin embargo, cuando los carbonatos contienen una cantidad importante de torio inicial es necesario tenerla en cuenta para corregir la datación obtenida. Esto se puede hacer de dos maneras: 1) asumiendo un valor para esa relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ inicial (Przybyłowicz *et al.*, 1991; van Calsteren y Thomas, 2006; Hellstrom, 2006; Geyh, 2008; Martínez-Aguirre *et al.*, 2019; Wortham *et al.*, 2022) o 2) aplicando el método de la isócrona para cada muestra (van Calsteren y Thomas, 2006; Hellstrom, 2006; Grün *et al.*, 2006; Alcazar-Pelegrina y Martínez-Aguirre, 2007; Geyh, 2008; Martínez-Aguirre *et al.*, 2019). El método de la isócrona que se utiliza para datar carbonatos impuros por U/Th fue propuesto por Bischoff y Fitzpatrick en 1991 y se basa en el análisis de varias muestras contemporáneas, que pueden ser seleccionadas en el campo (p.ej. Candy y Black, 2009) o generadas en el laboratorio a partir de una única muestra más grande (p.ej., Rodríguez-Vidal *et al.* 2000). Cada una de estas muestras contemporáneas contendrá cantidades diferentes de contaminación detrítica, cuantificable por las relaciones $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ respecto de $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ u otras

similares. La recta de regresión obtenida a partir de todas las muestras corresponderá a una línea de mezcla entre los términos detrítico y autigénico y permitirá extrapolar la edad de la muestra autigénica pura, sin contaminación detrítica inicial (Geyh, 2008). Una buena revisión de la influencia de estas correcciones en el incremento de la incertidumbre asociada a la edad final se puede ver en Wortham *et al.* (2022).

2.3. Rango temporal y limitaciones del método

El rango temporal de aplicación del método de U-Th está íntimamente relacionado con la técnica de medición que se utilice. Las mediciones con espectrometría α permiten alcanzar sólo 300.000 años BP. Para edades más antiguas, las incertidumbres asociadas a esta técnica de medición (Tabla 1 y Fig. 3) no permiten obtener edades fiables. La resolución de los distintos tipos de espectrometría de masas permite alcanzar los 600.000 años BP de manera habitual con distintos grados de incertidumbre (Tabla 1), dependiendo del tipo de espectrometría que se utilice. La incertidumbre se verá muy incrementada si las muestras contienen torio inicial o una relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inicial distinta de la esperada. Los últimos avances en espectrometría permiten datar muestras limpias y con bajas concentraciones de uranio (pocos cientos de ppb) de hasta 800.000 años de antigüedad (Cheng *et al.*, 2013).

2.4. Materiales geológicos más habituales

Aunque en este trabajo el foco se pone en la datación de carbonatos, cabe reseñar que el método U/Th es potencialmente aplicable a otros muchos materiales (Ivanovic y Harmon, 1992; Blackwell y Schwarcz, 1995; Bourdon *et al.*, 2003b; van Calsteren y Thomas, 2006): fosfatos (Grün *et al.*, 2014; Pike *et al.*, 2002), sulfatos (Sancho *et al.*, 2004; Gázquez *et al.*, 2020, 2022) y rocas ígneas (Schwarcz *et al.*, 1982; Zellmer *et al.*, 2008), entre muchos otros. El estudio del equilibrio secular entre

estos isótopos se utiliza incluso para evaluar almacenes de residuos radiactivos (Gascoyne y Schwarcz, 1986; Papadopoulos *et al.*, 2013).

Respecto a los carbonatos, el método se ha aplicado a muchos tipos, tanto marinos como continentales e inorgánicos y orgánicos (espeleotemas, venas, travertinos, calcretas, nódulos, cementos, calizas, margas, corales, bivalvos, gasterópodos, huevos, foraminíferos...). Aunque el método es esencialmente el mismo en todos los casos, cada material presenta características diferentes que pueden requerir asunciones o correcciones propias y que dan como resultado que las dataciones sean más o menos fiables. Estas particularidades se discutirán en más detalle en el apartado 3.

2.5. Metodología de muestreo

En principio, el muestreo para dataciones por U/Th no supone ningún procedimiento especial. Sin embargo, el tamaño de las micromuestras que se utilizan en algunos materiales hace que sean indispensables algunas medidas básicas de limpieza en el laboratorio para evitar posible contaminación como, por ejemplo, el uso de campana de flujo laminar, guantes, mascarilla o la limpieza cuidadosa de las brocas (Fig. 4A-C). Algunos materiales especialmente sensibles, como los corales, se suelen muestrear con un protocolo que asegura la inalterabilidad de la muestra y que suele incluir un análisis de difracción de rayos X (Fig. 4B-F).

El tamaño de la muestra dependerá de la técnica analítica elegida, así como de la cantidad de isótopos padre (^{234}U y ^{238}U) e isótopos hijo (^{230}Th) del carbonato. La cantidad de uranio tendrá que ver con el tipo de carbonato que se quiera datar y su contexto geológico mientras que la cantidad de torio radiogénico estará determinada por la antigüedad de la muestra. Por ejemplo, si queremos datar por espectrometría α una calcreta holocena con material detrítico incorporado que previsiblemente contendrá una gran cantidad de

^{232}Th de origen detrítico junto con una pequeña cantidad de ^{230}Th de origen radiogénico, será necesario escoger una muestra grande (de varios gramos) para poder medir el pico de ^{230}Th . En cambio, la espectrometría de masas MC-ICP-MS permite datar una muestra de coral pleistoceno, con una alta concentración de uranio inicial (por ser un coral) y altas concentraciones de isótopo hijo (por ser de edad pleistocena), con muestras de sólo 30 o 50 mg (Isobar, 2022). Para datar espeleotemas o cementos, que previsiblemente contienen menos uranio inicial que los corales, las muestras deben ser algo más grandes, del orden de 100 a 500 mg, dependiendo de la edad de la muestra (Tabla 1). Es fundamental contactar con el laboratorio que realizará los análisis para que asesoren sobre el tamaño de la muestra necesaria. En muchos casos, sugerirán realizar un análisis previo para conocer la concentración de uranio y la cantidad de material detrítico.

2.6. Interpretación de los resultados

Como hemos visto, hay varios factores que influyen en la fiabilidad de las dataciones de U/Th y varios tipos de correcciones que pueden hacer variar sensiblemente el resultado final. Algunos autores como Dutton *et al.* (2017) sugieren diferenciar entre “datación” (el valor que se deriva directamente de las medidas de laboratorio) y “edad”, que sería la datación interpretada teniendo en cuenta el contexto geológico (añadiendo una corrección para contaminación detrítica inicial, por ejemplo). De esta manera las tablas en las que se presentan los resultados deberían incluir siempre ambos valores junto con todos los datos necesarios para poder reproducir los pasos necesarios para pasar de uno a otro. Esto incluye información sobre la abundancia relativa de ^{232}Th y la relación inicial de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Los resultados de las medidas de los distintos isótopos pueden presentarse como concentraciones (medidas por espectrometría de masas en ppb o ppt) o como actividades de los distintos isótopos, necesarias para calcular

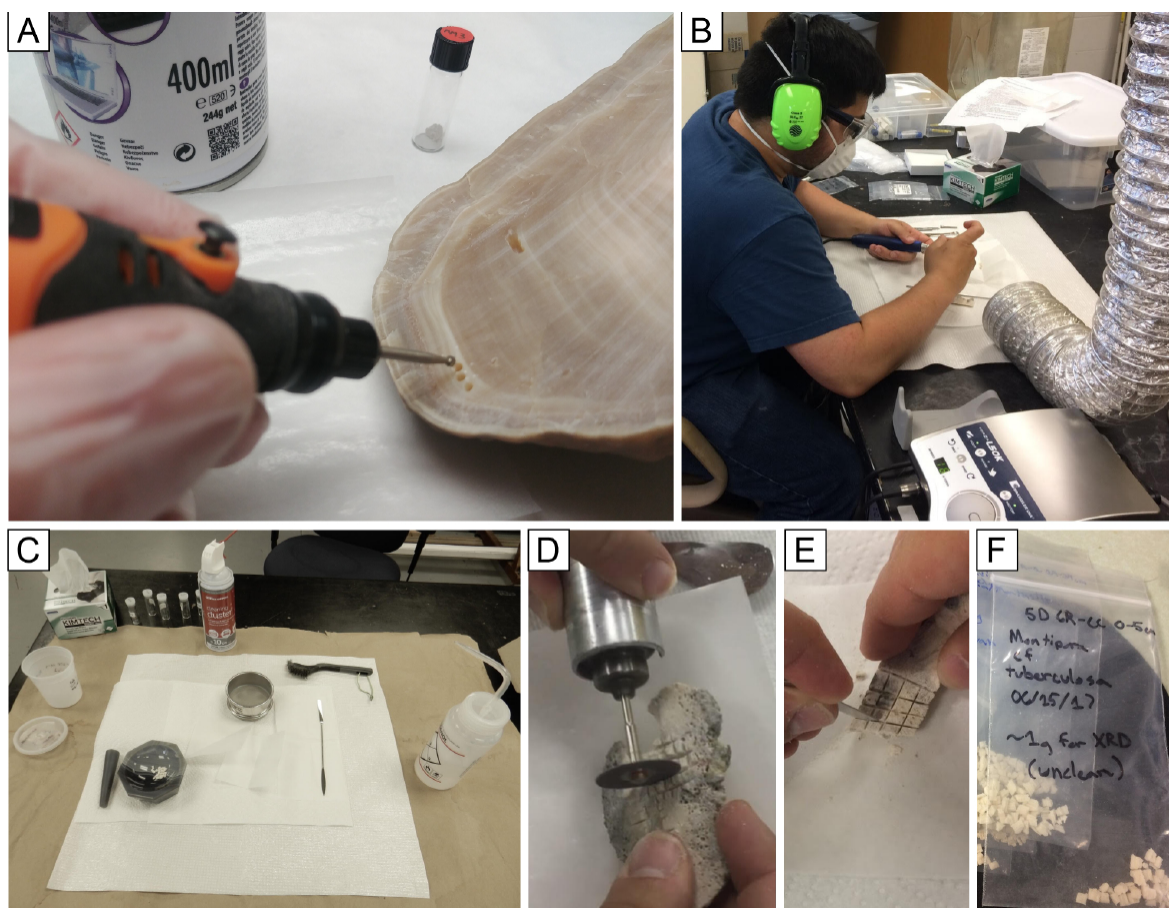


Figura 4. A) Extracción de muestra para datación U/Th de un espeleotema con la ayuda de un torno de dentista y una broca de acero. La extracción debe hacerse sobre el espeleotema limpio y preferiblemente en una campana de flujo laminar para evitar contaminación. B-F) Diferentes imágenes del proceso empleado habitualmente para obtener muestras para datación por U/Th de un coral. Se suele usar un torno de dentista con una sierra circular para cortar y separar pequeños “chips” cuadrados que después se limpian con ultrasonidos. Se separa ~1 g para difracción de rayos X (DRX) y unos 50 mg para cada datación. La muestra de DRX se sumerge en etanol antes de triturlarla en un mortero de ágata puesto que el machaqueo en seco puede favorecer la transformación de aragonito en calcita. Finalmente, se tamiza la muestra y se recoge la fracción menor de 250 μm para DRX. (Imágenes B-F cedidas por el Dr. Peter Chutcharavan).

Figure 4. A) Sampling for U/Th dating in a speleothem with the aid of a steel dental drill. The extraction must be done on a clean surface and in a laminar flow hood to avoid contamination. B-F) Different images of coral sampling for U/Th dating. A dental drill with a circular saw blade is usually used to cut square “chips” of coral that are ultrasonically cleaned. ~1 gram is collected for X-ray diffraction (XRD) analysis and <50 mg for each U-series date. The chips of the XRD sample are immersed in ethanol before being crushed in agate mortar (dry-crushing can actually convert some of the aragonite crystals to calcite). The final sample for XRD is obtained through a 250-micron sieve. (Images B-F are courtesy of Dr. Peter Chutcharavan).

la edad. En este caso pueden aparecer como una relación directa entre las actividades de dos isótopos ($[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{actividades}}$) o con la notación δ , que permite aumentar la resolución eliminando a la vez los decimales ($\delta^{234}\text{U}_{\text{medido}} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{actividades}} - 1) \times 1000$)).

Para poder comparar resultados de distintas fuentes (p. ej. Hibbert *et al.*, 2016; Chutcharavan *et al.*, 2018; Chutcharavan y Dutton, 2021; Pasquetti *et al.*, 2021) es necesario especificar junto a las tablas de resultados la ecuación con la que se han calculado las

actividades de los distintos isótopos a partir de las concentraciones medidas, así como las constantes de desintegración utilizadas para calcularlas, dado que éstas han sido revisadas varias veces en las últimas décadas (p. ej. Cheng *et al.*, 2000, 2013).

Por último, todas las medidas deberían ir acompañadas de sus incertidumbres, tanto en las tablas como en las figuras, así como el nivel de confianza utilizado (2σ o 1σ).

Fernández *et al.* (2021) han realizado dataciones por espectrometría α y de masas (ICP-MS) y sus tablas de resultados constituyen un buen ejemplo de presentación de los datos necesarios para poder comparar ambas técnicas, así como para comprender la naturaleza y magnitud de las correcciones asociadas con la contaminación detrítica inicial que generan una diferencia importante entre datación y edad corregida.

3. Ejemplos españoles de aplicaciones de las dataciones de U/Th en carbonatos

A continuación, ilustraremos las principales aplicaciones del método de U/Th en carbonatos. Para ello nos apoyaremos en trabajos publicados en diferentes contextos geológicos en España. En algunos casos, la literatura es tan abundante que la selección de citas podrá parecer muy escasa. El criterio será mencionar los trabajos que aporten información más detallada sobre el método de datación. Además, discutiremos las posibles limitaciones del método en cada tipo de material y sus causas más habituales (Tabla 2).

3.1. Espeleotemas

Los espeleotemas engloban, con diferencia, el mayor número de dataciones mediante U/Th obtenidas a escala global, y también en nuestro país. Se consideran como el material ideal para aplicar el método dado que en muchos casos se comportan como sistemas cerrados y presentan proporciones muy ba-

jas de torio inicial (Tabla 2; p. ej., Richards y Dorale, 2003; Wendt *et al.*, 2021). Presentan además estratigrafías internas de alta resolución, que permiten construir series temporales muy precisas (p. ej., Muñoz-García *et al.*, 2016; Martín-Chivelet *et al.*, 2017). Conviene señalar, sin embargo, que es frecuente que sufran transformaciones diagenéticas (disolución, precipitación de nuevo carbonato en los poros, recristalización, lavado diferencial del uranio o “leaching”, etc.) que abren el sistema y tienen consecuencias directas en la relación $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ (p. ej., Bajo *et al.*, 2016; Martín-García *et al.*, 2019). Así mismo, los espeleotemas pueden incorporar cantidades relevantes de torio inicial (reveladas en la analítica por la presencia de ^{232}Th), que implican la estimación del ^{230}Th inicial y el consiguiente incremento en la incertidumbre (Tabla 2; p.ej., Hellstrom, 2006; Wendt *et al.* 2021).

En España se han realizado dataciones sobre espeleotemas con distintos objetivos, que revisamos brevemente según temáticas:

Paleoclimatología: Trabajos encaminados a obtener la base geocronológica de series paleoclimáticas de alta resolución en estalagmitas. Estas incluyen series de paleotemperaturas (p.ej., Martín-Chivelet *et al.*, 2011), paleoprecipitaciones y paleohidrología (p.ej., Cruz *et al.*, 2015; Moreno *et al.*, 2017; Cisneros *et al.*, 2021), patrones estacionales (Baldini *et al.*, 2021), cambios en procesos atmosféricos, como los flujos de polvo sahariano sobre la península (Cruz *et al.*, 2021) o incluso reconstrucción de paleoinundaciones (Gázquez *et al.*, 2014; González-Lemos *et al.*, 2015; Bartolomé *et al.* 2021a). Con frecuencia, cambios geoquímicos abruptos registrados en series espeleotémicas son el reflejo de eventos climáticos regionales o globales cuya cronología es fundamental documentar. Es el caso de los eventos 2.8 ka, 4.2 ka y 8.2 ka en el Holoceno (Domínguez-Villar *et al.*, 2009; Cruz *et al.*, 2015), el Dryas Reciente (Bartolomé *et al.* 2015a; Cheng *et al.*, 2020) y los eventos asociados a las terminaciones glaciales (p.ej., Muñoz-García *et al.*, 2007; Moreno *et al.*,

Tabla 2. Resumen de los principales parámetros que condicionan la aplicabilidad del método de U/Th en los materiales carbonáticos más habituales. El rango de variabilidad de los valores iniciales de U y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se puede consultar la Figura 2.

Table 2. Main parameters that determine the applicability of the U/Th method to different carbonatic materials. The variability range for initial U and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ is shown in Figure 2.

Material	Uranio inicial	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inicial	Torio inicial	Procesos habituales que pueden abrir el sistema	Otros comentarios
Espeleotemas	Suficiente o bajo	Variable	Muy bajo Corrección para relaciones iniciales $[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}] < 300$		Puede haber diagénesis oculta
Calcretas	Suficiente	Variable	Alto		Se suele utilizar la técnica de la isócrona
Travertinos	Suficiente	Variable	Puede ser alto	Removilización de uranio y torio y recristalización de fábricas porosas	
Cementos	Puede ser muy bajo	Variable	Puede ser alto		Incertidumbres grandes
Corales	Alto	1,145 (valor del mar)	Despreciable para muestras antiguas Puede requerir correcciones en muestras muy recientes	Transformación de aragonito a calcita	Puede haber diagénesis oculta
Moluscos	Muy variable	Marinos: 1,145 (valor del mar) Continetales: Variable	Bajo	Absorción de uranio <i>post-mortem</i>	Imprescindible conocer el contexto geológico

2010; Pérez-Mejías *et al.*, 2017; Rossi *et al.*, 2018; Bernal-Wormull *et al.*, 2021).

Espeleogénesis: La datación de las formaciones de espeleotemas permite entender las fases de crecimiento más favorable y, con ello, contribuir a la reconstrucción de la evolución del sistema kárstico. Estos trabajos pueden ser de índole local (p. ej., Quinif y Marie, 1998; Bartolomé *et al.*, 2015b, 2021b; Rodríguez *et al.*, 2018; Pérez-Mejías *et al.*, 2019;

Arriolabengoa *et al.*, 2020), o de integración regional (Stoll *et al.*, 2013; Ballesteros *et al.*, 2015).

Estratigrafía arqueológica: La datación de intercalaciones espeleotémicas (normalmente coladas) en las series estratigráficas de rellenos de cuevas permite establecer dataciones absolutas puntuales y con ello precisar las cronologías arqueológicas. Valga como ejemplo la secuencia pleistocena de la Sima de los Huesos

en la Sierra de Atapuerca, cuya cronología se viene afinando desde los años 90, primero mediante espectrometría α (Bischoff *et al.*, 1997), más tarde con espectrometría de masas TIMS (Bischoff *et al.*, 2003) y finalmente con MC-ICP-MS (Bischoff *et al.*, 2007; Arsuaga *et al.*, 2014). Recientemente también se ha datado el yacimiento neandertal más antiguo de Aragón combinando OSL y U/Th en una colada estalagmítica (Peña-Monné *et al.*, 2022).

Arte rupestre paleolítico: La datación de los espeleotemas sobre los cuales se realizó el arte rupestre, así como de aquellos que lo recubren, tiene potencial para constreñir de forma notable la cronología de unas manifestaciones artísticas (grabados y pinturas) cuya datación es, con frecuencia, inviable con otros métodos. Destacan los trabajos de Pike *et al.* (2012) y de Hoffmann *et al.* (2018) sobre arte rupestre en diversas cuevas españolas. Entre las implicaciones de estos trabajos está una reubicación cronológica de diversas manifestaciones de arte rupestre (con edades bastante más antiguas de las estimadas previamente) que ha suscitado fuerte controversia (e.g., Bednarik, 2012; Clottes, 2012; Sauvet *et al.*, 2017; Slimak *et al.*, 2018).

Campo magnético terrestre: Las series espeleotémicas pueden registrar los cambios en el campo magnético, las cuales son susceptibles de ser datadas radiométricamente en el mismo espeleotema. Sirva como ejemplo la identificación y caracterización cronológica del evento geomagnético Blake en un espeleotema de la Cueva del Cobre, en Palencia (Osete *et al.*, 2012).

Cambios del nivel del mar: En cuevas costeras, los espeleotemas freáticos que aparecen en forma de recrecimientos sobre espeleotemas “convencionales” de zona vadosa, son indicadores de la posición del nivel del mar local en el momento de su formación. En Mallorca, su datación radiométrica está permitiendo reconstruir la posición del nivel marino durante distintos periodos, tanto en el Holoceno (Tuccimei *et al.*, 2010), como del Pleistoceno superior (Vesica *et al.*, 2000; Tuccimei *et*

al., 2006; Dorale *et al.*, 2010). La comparación entre distintas cuevas permite discernir el forzamiento glacioeustático y/o neotectónico de los mismos (p. ej., Fornós *et al.*, 2002).

3.2. Calcretas

Dada la enorme abundancia de calcretas en las zonas más áridas de nuestro territorio, la datación de calcretas por el método de U/Th se ha utilizado en España desde hace décadas (p.ej. Radtke *et al.*, 1988).

Las calcretas se forman en íntima relación con otros sedimentos por lo que suelen contener una cantidad importante de torio inicial de origen detrítico (Tabla 2). Para sortear este problema las calcretas suelen datarse por el método de la isócrona propuesto por Bischoff y Fitzpatrick en 1991 (ver apartado 2.2). Como este método se basa en el análisis de varias muestras contemporáneas, la selección de las muestras es muy importante para el resultado final y su incertidumbre. Para asegurarse de que todas las muestras son representativas de un único episodio de formación, algunos autores optan por muestrear nódulos pequeños en horizontes inmaduros que deberían haberse formado en intervalos de tiempo más cortos (Candy y Black, 2009) mientras que otros optan por utilizar un microtaladro para obtener varias muestras pequeñas en láminas de crecimiento bien definidas en horizontes más maduros y cementados (Candy y Black, 2009; Moreno *et al.*, 2015). También es posible generar varias submuestras en el laboratorio a partir de una sola, disolviendo distintas cantidades de carbonato y detríticos en cada submuestra (Rodríguez-Vidal *et al.*, 2000).

Una buena discusión sobre las fortalezas y debilidades de las cronologías obtenidas a partir de calcretas y los orígenes de sus incertidumbres se encuentra en el trabajo clásico de Candy y Black (2009). Los autores de este trabajo obtuvieron un registro de fases de formación de calcretas en la Cuenca de Sorbas (Almería) a partir de la revisión de un buen número de dataciones anteriores. En este registro compuesto se podía deducir que la formación

de calcretas ocurrió principalmente durante los episodios cálidos (MIS 1 y 5) y que el crecimiento de calcretas se vio muy reducido durante los estadios fríos (MIS 2, 3 y 4). Este registro y la base de datos que lo acompaña se ha utilizado posteriormente para asignar una edad probable a otras calcretas del SE de España con el objetivo de caracterizar la actividad tectónica reciente de algunas estructuras (Falla de Palomares, Roquero *et al.*, 2019; Falla de Carrascoy, Martín-Banda *et al.*, 2021).

En la misma línea, Moreno *et al.* (2015) utilizaron una combinación de U/Th, termoluminiscencia, ^{14}C y ^{10}Be para datar varias calcretas afectadas por el movimiento de la Falla de Carboneras y calcular los eventos y tasas de deformación más recientes para esta falla.

La datación de carbonatos pedogénicos de tipo calcreta en la depresión de Guadix-Baza ha permitido calcular tasas de erosión y reconstruir la evolución del paisaje aunque la interpretación de los resultados y la representatividad de las muestras haya generado cierta discusión (Pérez-Peña *et al.*, 2009; Díaz-Hernández y Julià, 2012).

3.3. Travertinos

En este apartado incluimos dataciones de carbonatos formados a partir de surgencias de agua fría y caliente, incluyendo los carbonatos que tradicionalmente se han nombrado como tobas en la literatura española. Nos referiremos aquí a todos ellos con el término general de “travertino”.

Las dataciones de U/Th de travertinos suelen dar buenos resultados (Soligo *et al.*, 2002). Sin embargo, es necesario tener cuidado con 1) la posible presencia de torio inicial relacionado con partículas detríticas, 2) la posible lixiviación de uranio o adición de torio posterior en las zonas con fábricas más porosas y 3) la recristalización (Tabla 2; Mallick y Frank, 2002). Estos autores publicaron un estudio muy detallado sobre cómo minimizar estos problemas para conseguir dataciones en este tipo de materiales, describiendo en detalle

todo el proceso, desde la estrategia de muestreo y los métodos de preparación hasta la técnica de la isócrona y la interpretación de los resultados.

Los travertinos españoles se han datado por el método de U/Th desde hace décadas (Durán *et al.*, 1988; Ordóñez *et al.*, 1990). Se han utilizado abundantemente para reconstruir los episodios de crecimiento de los edificios travertínicos (Delgado Castilla, 2009; Sancho *et al.*, 2010, 2015; Arenas *et al.*, 2014) y caracterizar las condiciones climáticas de cada uno de ellos en distintos lugares de España (p. ej., Ordóñez *et al.*, 2005; Domínguez-Villar *et al.*, 2011). También se han utilizado para generar el marco cronoestratigráfico general de distintos sistemas fluviales (p. ej., Díaz-Hernández y Julià (2006) en la depresión de Guadix-Baza y Schulte *et al.* (2008) en las cuencas de Sorbas y Vera).

Las dataciones en travertinos afectados por fallas cuaternarias se han utilizado para obtener tasas de deformación y caracterizar la actividad paleosísmica en distintas zonas de España (Martínez-Díaz y Hernández-Enrile, 2001; Rodríguez-Pascua *et al.*, 2009; Moreno *et al.*, 2021).

Además, comenzaron a utilizarse muy tempranamente en relación con la Arqueología y la Evolución Humana. Julià y Bischoff (1991), en uno de los trabajos pioneros en España, utilizaron el método de U/Th para datar el carbonato que englobaba la mandíbula de Banyolas, un hueso de homínido encontrado en una cantera de travertino en 1915. Grün *et al.* (2006) revisaron esta datación y discutieron las posibles causas de las incertidumbres basándose en los resultados de las técnicas de medición más modernas, incluyendo dataciones por ablación láser (LA-ICP-MS).

3.4. Cementos

Con una metodología similar a la aplicada a las calcretas y los travertinos, es posible datar cementos continentales y marinos (Henderson *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2002) aun-

que el bajo contenido inicial de uranio y la gran contaminación detrítica pueden generar incertidumbres muy grandes en las edades finales o resultados imposibles (Tabla 2; Villa *et al.*, 2013). Estos autores analizaron ocho cementos (*coatings*) de brechas relacionadas con morfologías glaciares en Picos de Europa. Consiguieron dos dataciones. La más antigua les permitió asignar la primera cementación de la brecha al MIS 11, lo que corresponde a una edad mínima para las morfologías glaciares sobre las que se apoya y que podrían corresponder al MIS 12.

Fernández *et al.* (2021) estudiaron los episodios de inestabilidad de la Falla de León. Para ello dataron siete cementos de calcita que recubrían bloques de brechas formadas por avalanchas de roca relacionadas con movimientos tectónicos de esa falla. Demostraron que esta falla ha pasado por episodios de inestabilidad durante al menos los últimos 300 ka, con cementación episódica coincidiendo con los últimos 5 estadios interglaciales.

3.5. Corales

Los corales se utilizan principalmente como paleoindicadores de la posición del nivel del mar (corales de aguas someras) y también como archivos paleoclimáticos de alta resolución (tanto corales de aguas someras como profundas). En ambos cometidos es fundamental precisar su ubicación cronológica y, para ello, el U/Th ha sido el método más utilizado desde los tiempos pioneros en los que se utilizaba la espectrometría α (p. ej., Barnes *et al.*, 1956), a la actualidad, con dataciones mediante MC-ICP-MS y LA-MC-ICP-MS (p.ej., Thompson, 2022). Tal y como dicta el método, esa aplicabilidad viene condicionada por los dos aspectos clave habituales: que el carbonato, en este caso aragonito coralino, tenga una cantidad de ^{230}Th inicial despreciable, y que se comporte como un sistema cerrado (Hibbert *et al.*, 2016; Pasquetti *et al.*, 2021). Durante la formación del aragonito, el uranio y el torio no sufren fraccionamiento y se incorporan en proporciones similares a las del

agua del mar, es decir, contiene normalmente una cantidad de torio muy pequeña (Tabla 2). Aun con cantidades de ^{232}Th superiores a 1000 picogramos/gramo, si el coral tiene más de unos pocos miles de años, la cantidad de ^{230}Th inicial puede considerarse despreciable comparada con la producida por la desintegración del ^{234}U . Para corales muy recientes, sin embargo, puede ser necesaria una corrección basada en una estimación máxima y mínima de la relación inicial de actividad $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ si la cantidad de torio inicial es elevada (Cobb *et al.*, 2003) o la utilización de isócronas (p. ej., Shen *et al.*, 2008). La incorporación de cantidades anómalas de torio puede estar relacionada con aportes de polvo eólico, intrusiones marinas, material detrítico, etc.

Más complejo es determinar si el carbonato se ha comportado como un sistema cerrado, ya que, en muchos casos, no es así. La situación más sencilla viene dada por el carácter metaestable del aragonito, que en condiciones ambiente y en presencia de agua se transforma en calcita. Dado que la calcita es capaz de incorporar mucho menos uranio que el aragonito, la transformación produce una pérdida significativa de ese elemento y el consiguiente desequilibrio isotópico, lo que conduce a edades erróneas, más antiguas de las reales. Es fundamental, por tanto, analizar el grado de transformación diagenética de las muestras a datar mediante análisis petrográficos o mineralógicos. Algunos autores fijan que la cantidad de calcita no debería sobrepasar el 1% (Scholz y Hoffmann, 2008). También es recomendable comprobar que el contenido en uranio de la muestra no difiera significativamente del de corales actuales en la misma región.

Pero la transformación del aragonito original en calcita no es el único mecanismo que “abre” el sistema. Con frecuencia, muestras sin alteración aparente según los criterios expuestos, presentan una relación ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) inicial que se aleja sorprendentemente de los valores del océano (Scholz y Hoffmann, 2008), lo que alerta de un comportamiento “abierto” sin cambios diagenéticos evidentes

(Edwards *et al.*, 2003; Pasquetti *et al.*, 2021). La datación de corales que se han comportado como sistemas abiertos supone un reto todavía no resuelto pese a que los avances han sido significativos (p.ej., Scholz y Hoffmann, 2008; Thompson, 2022) y no existe, por el momento, una técnica general de corrección (p.ej., Hibbert *et al.*, 2016; Obert *et al.*, 2016).

Existen buenos ejemplos de dataciones de U/Th de corales en España: Goy *et al.* (2006), caracterizaron mediante TIMS la edad de corales del penúltimo intervalo interglacial aflorantes en el sureste peninsular; Muhs *et al.* (2014) dataron mediante ICP-MS corales para caracterizar formaciones marinas del MIS 11 y del MIS 5e hoy aflorantes en las Islas Canarias; Muhs *et al.* (2015) dataron los corales del último intervalo interglacial en Mallorca; y Corbera *et al.* (2021) caracterizaron cronológicamente los *mounds* de corales de aguas profundas en el mar de Alborán, con edades obtenidas principalmente mediante ablación laser, que abarcan los últimos 400 ka.

3.6. Moluscos

La datación de conchas de moluscos presenta algunos problemas relacionados con el movimiento de los isótopos de uranio y torio después de la muerte del animal (*open system U-series ages*, Goy *et al.* 2006). Las concentraciones de uranio varían desde 0,1 ppm en las conchas actuales hasta > 4ppm en conchas fósiles (Tabla 2; Kaufman *et al.*, 1971; Pasquetti *et al.*, 2021). También es común que los valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no coincidan con la relación esperada en carbonatos precipitados a partir de agua de mar (Hillaire-Marcel *et al.*, 1986; Arslanov *et al.*, 2002). Por estos motivos se sabe que las conchas absorben uranio *post mortem* (Arslanov *et al.*, 2002; van Calsteren y Thomas, 2006) aunque el mecanismo concreto es aún poco conocido puesto que muchas de estas conchas que muestran signos de alteración de la cantidad de uranio conservan la mineralogía y textura originales.

Sin embargo, muy pronto comenzaron a utilizarse estas dataciones en las costas cementa-

das del SE español y Baleares con buenos resultados (Bernat *et al.*, 1978; Hillaire-Marcel *et al.*, 1986, 1996). Estos trabajos pioneros contienen explicaciones detalladas sobre la problemática de estas dataciones, la metodología de muestreo, el análisis y, sobre todo, sobre la interpretación de los resultados finales y su validez.

Se han utilizado las conchas de moluscos de manera habitual para estudiar los cambios en el nivel de mar y su relación con la tectónica y el clima en muchas zonas de España (p. ej., Zazo *et al.*, 1999, 2002, 2003; Goy *et al.*, 2006). Sin embargo, la datación de estos materiales no se puede considerar rutinaria (Pasquetti *et al.*, 2021) y la interpretación de los resultados debe hacerse conociendo en profundidad el contexto geológico. Criterios como el tiempo transcurrido hasta la cementación del depósito (Hillaire-Marcel *et al.*, 1996) y la contaminación del entorno (Gómez *et al.*, 2021) son fundamentales para valorar el grado de alteración de las muestras y la posibilidad de corregir estadísticamente los resultados para obtener una edad adecuada. En este sentido, Gómez *et al.*, (2021) realizaron dataciones de U/Th y ^{14}C en conchas de bivalvos de la especie *Glycymeris sp.* en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. Las edades obtenidas por U/Th eran sistemáticamente más recientes que las obtenidas por ^{14}C , probablemente por un continuo aporte de ^{234}U y ^{238}U *post mortem*. Sugieren que este proceso puede ser especialmente importante en entornos con altas contaminaciones de metales como en el caso que presentan.

4. Resumen y conclusiones

El método U/Th aplicado a carbonatos de diversa naturaleza permite obtener dataciones muy precisas para los últimos 600.000 años. Se viene utilizando desde hace décadas y ha evolucionado con el desarrollo de técnicas analíticas cada vez más precisas. En la actualidad, el procedimiento más extendido se basa en la espectrometría de masas con multicolector (MC-ICP-MS). La espectrometría α , que fue la técnica pionera del método, tiene

todavía una notable utilidad en aplicaciones específicas mientras que la espectrometría de masas con ablación láser representa una línea frontera de investigación geocronológica, con gran potencial de desarrollo.

Dado que los carbonatos se generan en diversos sistemas naturales (cuevas, lagos, mares, fracturas, brechas, suelos), ya sea por mediación biológica o precipitación inorgánica, su datación resulta de gran utilidad en campos diversos de paleoclimatología, arqueología, geomorfología, estratigrafía, oceanografía, paleontología, tectónica, etc. Conviene señalar que el amplio abanico de aplicabilidad en carbonatos condiciona que el método de datación U/Th diste bastante de estar estandarizado y se requieran procedimientos específicos para los distintos tipos de materiales, algunos de ellos todavía en fase de desarrollo. Esa especificidad viene determinada sobre todo por la composición isotópica inicial del carbonato (la presencia de mayor o menor cantidad de torio detrítico) y su posible comportamiento como un sistema isotópicamente abierto. La datación mediante U/Th precisa, por tanto, no solo de técnicas analíticas altamente resolutivas, sino también de un buen conocimiento del material a datar, en particular de su génesis y su evolución en el tiempo.

Agradecimientos

Queremos dar las gracias a los investigadores y técnicos de los laboratorios en los que, a lo largo de dos décadas, hemos trabajado con el método U/Th aplicado a la datación de carbonatos. En particular, nuestro agradecimiento a Derek Ford, Henry Schwarcz, Allan Dickin, (McMaster University, Canadá), Mayte Crespo (Ciemat, España), Helena Hercman (Polska Akademia Nauk, Polonia), y Larry Edwards y su grupo de investigación de la Universidad de Minnesota (USA). Agradecemos los comentarios y sugerencias de Jaime Cuevas González, Pablo G. Silva y un revisor anónimo que han ayudado a mejorar el manuscrito. Contribución a los proyectos CGL2017-83287-R y

PID2021-122854OB-100 y al grupo CLIMSED (UCM-910198).

Bibliografía

- Alcaraz-Pelegrina, J.M., Martínez-Aguirre, A. (2007). U/Th dating of carbonate deposits from Constantina (Sevilla), Spain. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(7), 798-804. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.01.006>
- Arenas, C., Vázquez-Urbez, M., Pardo, G., Sancho, C. (2014). Sedimentology and depositional architecture of tufas deposited in stepped fluvial systems of changing slope: Lessons from the Quaternary Añamaza valley (Iberian Range, Spain). *Sedimentology*, 61, 133-171. <https://doi.org/10.1111/sed.12053>
- Arriolabengoa, M., Intxaurbe, I., Medina-Alcaide, M.Á., Rivero, O., Rios-Garaizar, J., Lábano, I., Bilbao, P., Aranburu, A., Cheng, H., Edwards, R.L., Garate, D. (2020). From cave geomorphology to Palaeolithic human behaviour: speleogenesis, palaeoenvironmental changes and archaeological insight in the Atxurra-Armiña cave (northern Iberian Peninsula). *Journal of Quaternary Science*, 35(6) 841-853. <https://doi.org/10.1002/jqs.3225>
- Arslanov, Kh.A., Tertychny, N.I., Kuznetsov, V.Yu., Chernov, S.B., Lokshin, N.V., Gerasimova, S.A., Maksikov, F.E., Dodonov, A.E. (2002). 230Th/U and 14C dating of mollusc shells from the coast of the Caspian, Barents, White and Black Seas. *Geochronometria*, 21, 49-56.
- Arsuaga, J. L., Martínez, I., Arnold, L. J., Aranburu, 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., Martínón-Torres, M., García, N., Alcázar De Velasco, A., ... Carbonell, E. (2014). Neandertal roots: Cranial and chronological evidence from Sima de los Huesos. *Science*, 344(6190), 1358-1363. <https://doi.org/10.1126/science.1253958>
- Bajo, P., Hellstrom, J., Frisia, S., Drysdale, R., Black, J., Woodhead, J., Borsato, A., Zanchetta, G., Wallace, M. W., Regattieri, E., Haese, R. (2016). "Cryptic" diagenesis and its implications for speleothem geochronologies. *Quaternary Science Reviews*, 148, 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.06.020>
- Baldini, J.U.L., Lechleitner, F.A., Breitenbach, S.F.M., Hunen, J., Baldini, L.M., Wynn, P.M., Jamieson, R.A., Ridley, H.E., Baker, A.J., Wal-

- czak, I.W., Fohlmeister, J. (2021). Detecting and quantifying palaeoseasonality in stalagmites using geochemical and modelling approaches. *Quaternary Science Reviews*, 254, 106784. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106784>
- Ballesteros, D., Jiménez-Sánchez, M., Giral, S., García-Sansegundo, J., Meléndez-Asensio, M. (2015). A multi-method approach for speleogenetic research on alpine karst caves. Torca La Texa shaft, Picos de Europa (Spain). *Geomorphology*, 247, 35-54. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.02.026>
- Barnes, J. W., Lang, E. J., Potratz, H. A. (1956). Ratio of Ionium to Uranium in Coral Limestone. *Science*, 124(3213), 175-176. <https://doi.org/10.1126/science.124.3213.175.b>
- Bartolomé, M., Moreno, A., Sancho, C., Stoll, H.M., Cacho, I., Spötl, C., Belmonte, A., Edwards, R.L., Cheng, H., Hellstrom, J.C. (2015a). Hydrological change in Southern Europe responding to increasing North Atlantic overturning during Greenland Stadial 1. *PNAS*, 112(21), 6568-6572. <https://doi.org/10.1073/pnas.1503990112>
- Bartolomé, M., Sancho, C., Moreno, A., Oliva-Urcia, B., Belmonte, Bastida, J., Cheng, H., Edwards, R. L. (2015b). Upper Pleistocene interstratal piping-cave speleogenesis: The Seso cave system (Central Pyrenees, northern Spain). *Geomorphology*, 228, 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.09.007>
- Bartolomé, M., Benito, G., Luetscher, M., Badules-Iglesias, J., Pérez-Villar, G., Edwards, R.L., Moreno, A. (2021a). The potential of Ojo de Valjunquera cave (NE of Iberia) sediments for paleoflood reconstructions. *Cuaternario y Geomorfología*, 35 (3-4), 11-28. <https://doi.org/10.17735/cyg.v35i3-4.89413>
- Bartolomé, M., Sancho, C., Benito, G., Medialdea, A., Calle, M., Moreno, A., Leunda, M., Luetscher, M., Muñoz, A., Bastida, J., Cheng, H., Edwards, R.L. (2021b). Effects of glaciation on karst hydrology and sedimentology during the Last Glacial Cycle: The case of Granito cave, Central Pyrenees (Spain). *Catena*, 206, 105252. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105252>
- Bednarik, R. G. (2012). U-Th analysis and rock art: a response to Pike *et al.* *Rock Art Research*, 29(2), 244-246.
- Bernal-Wormull, J.L., Moreno, A., Pérez-Mejías, C., Bartolomé, M., Aramburu, A., Arriolabengoa, M., Iriarte, E., Cacho, I., Spötl, C., Edwards, R.L., Cheng, H. (2021). Immediate temperature response in northern Iberia to last deglacial changes in the North Atlantic. *Geology*, 49, 999-1003. <https://doi.org/10.1130/G48660.1>
- Bernat, M., Bousquet, J.-C., Dars, R. (1978). lo-U dating of the Ouljian stage from Torre Garcia (southern Spain). *Nature*, 275, 302-303. <https://doi.org/10.1038/275302a0>
- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A. (1991). U-series dating of impure carbonates: an isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2), 543-554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90011-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90011-S)
- Bischoff, J. L., Fitzpatrick, J. A., León, L., Arsuaga, J. L., Falgueres, C., Bahain, J. J., Bullen, T., de Los, S., Chamber, H., Mayor, C. (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*, Vol. 33. <https://doi.org/10.1006/jhev.1997.0130>
- Bischoff, J. L., Shamp, D. D., Aramburu, A., Arsuaga, J. L., Carbonell, E., 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. <https://doi.org/10.1006/jasc.2002.0834>
- Bischoff, J. L., Williams, R. W., Rosenbauer, R. J., Aramburu, A., Arsuaga, J. L., García, N., Cuenca-Bescós, G. (2007). High-resolution U-series dates from the Sima de los Huesos hominids yields 600- 66+ ∞ kyrs: implications for the evolution of the early Neanderthal lineage. *Journal of Archaeological Science*, 34 (5), 763-770. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.08.003>
- Blackwell, B., Schwarcz, H.P. (1995). The Uranium series disequilibrium dating methods. En: Rutter, N.W. y Catto, N.R. (eds.) *Dating methods for Quaternary deposits*. GEOText, Geological Association of Canada, Newfoundland, Canada. 167-208.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C. (2003a). Introduction to U-Series geochemistry. En: *Applications of U-Series methodology* (B. Bourdon, S. Turner, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, eds.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1). 1-21. <https://doi.org/10.1515/9781501509308-006>
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C. (eds.) (2003b). *Applications of U-Series methodology*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1).

- Candy, I., Black, S. (2009). The timing of Quaternary calcrete development in semi-arid southeast Spain: Investigating the role of climate on calcrete genesis. *Sedimentary Geology*, 218, 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2009.03.005>
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A., Asmerom, Y. (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, 169, 17-33. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00157-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00157-6)
- Cheng, H., Edwards, R.L., Shen, C.C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Alexander, E.C. Jr. (2013). Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 371-372, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- Cheng, H., Zhang, H., Spötl, C., Baker, J., Sinha, A., Li, H., Bartolomé, M., Moreno, A., Kathayat, G., Zhao, J., Dong, X., Li, Y., Ning, Y., Jia, X., Zong, B., Brahim, Y. A., Pérez-Mejías, A., Cai, Y., Novello, V.F., Cruz, F.W., Severinghaus, J.P., An, Z., Edwards, R.L. (2020). Timing and structure of the Younger Dryas event and its underlying climate dynamics. *PNAS*, 117(38), 23408-23417. <https://doi.org/10.1073/pnas.2007869117>
- Chutcharavan, P. M., Dutton, A. (2021). A global compilation of U-series-dated fossil coral sea-level indicators for the Last Interglacial period (Marine Isotope Stage 5e). *Earth System Science Data*, 13(7), 3155-3178. <https://doi.org/10.5194/essd-13-3155-2021>
- Chutcharavan, P.M., Dutton, A., Ellwood, M.J. (2018). Seawater $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ recorded by modern and fossil corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.017>
- Cisneros, M., Cacho, I., Moreno, A., Stoll, H., Torner, J., Català, A., Edwards, R. L., Cheng, H., Fornós, J. J. (2021). Hydroclimate variability during the last 2700 years based on stalagmite multi-proxy records in the central-western Mediterranean. *Quaternary Science Reviews*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2021.107137>
- Clottes, J. (2012). Datations U-Th, évolution de l'art and Neandertal. *International Newsletter on Rock Art*, 64, 1-6.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., Kastner, M., Edwards, R. L. (2003). U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2), 91-103. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00138-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00138-9)
- Corbera, G., lo Iacono, C., Standish, C. D., Anagnostou, E., Titschack, J., Katsamenis, O., Cacho, I., van Rooij, D., Huvenne, V. A. I., Foster, G. L. (2021). Glacio-eustatic variations and sapropel events as main controls on the Middle Pleistocene-Holocene evolution of the Cabliers Coral Mound Province (W Mediterranean). *Quaternary Science Reviews*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106783>
- Cruz, J., Turrero, M.J., Cáceres, J.O., Marín-Roldán, A., Ortega, A.I., Garralón, A., Sánchez, L., Gómez, P., Muñoz-García, M.B., Edwards, R.L., Martín-Chivelet, J. (2015). Long-term hydrological changes in northern Iberian (4.9-0.0 ky BP) from speleothem Mg/Ca ratios and cave monitoring (Ojo Guareña Karst Complex, Spain). *Environmental Earth Science*, 74(12), 7741-7753. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4687-x>
- Cruz, J. A., McDermott, F., Turrero, M. J., Lawrence Edwards, R., Martín-Chivelet, J. (2021). Strong links between Saharan dust fluxes, monsoon strength, and North Atlantic climate during the last 5000 years. In *Sci. Adv.* (Vol. 7). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abe6102>
- Delgado Castilla, L. (2009). Edades U/Th de los travertinos del cuaternario reciente de la Cuenca de Tabernas, Almería: implicaciones en su evolución geodinámica y paleoambiental. *Cuaternario y Geomorfología*, 23 (1-2), 33-42.
- DePaolo, D.J., Maher, K., Christensen, J.N., McManus, J. (2006). Sediment transport time measured with U-series isotopes: results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2), 394-410. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.004>
- Díaz-Hernández, J.L., Julià, R. (2006). Geochronological position of badlands and geomorphological patterns in the Guadix-Baza basin (SE Spain). *Quaternary Research*, 65, 467-477. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2006.01.009>
- Díaz-Hernández, J.L., Julià, R. (2012). Comments on "Quaternary landscape evolution and erosion rates for an intramontane Neogene basin (Guadix-Baza basin, SE Spain)" by J.V. Pérez-Peña, J.M. Azañón, A. Azor, P. Tuccimei, M. Della Seta, M. Soligo, (2009) *Geomorphology* 106, 206-218. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.05.018>

- Dominguez-Villar, D., Fairchild, I. J., Baker, A., Wang, X., Edwards, R. L., Cheng, H. (2009). Oxygen isotope precipitation anomaly in the North Atlantic region during the 8.2 ka event. *Geology*, 37(12), 1095-1098. <https://doi.org/10.1130/G30393A.1>
- Dominguez-Villar, D., Vázquez-Navarro, J.A., Cheng, H., Edwards, R.L. (2011). Freshwater tufa record from Spain supports evidence for the past interglacial being wetter than the Holocene in the Mediterranean region. *Global and Planetary Change*, 77, 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.04.006>
- Dorale, J. A., Onac, B. P., Fornós, J. J., Ginés, J., Ginés, A., Tucimei, P., Peate, D. W. (2010). Sea-Level Highstand 81,000 Years Ago in Mallorca. *New Series*, 12(5967), 860-863. <https://doi.org/10.1126/science.1181725>
- Dosseto, A., Bourdon, B., Turner, S.P. (2008). Uranium-series isotopes in river materials: insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.023>
- Durán, J.J., Grün, R., Soria, J.M. (1988). Edad de las formaciones travertínicas del flanco meridional de la Sierra de Mijas (provincia de Málaga, Cordilleras Béticas). *Geogaceta*, 5, 61-63.
- Dutton, A., Rubin, K., McLean, N., Bowring, J., Bard, E., Edwards, R.L., Henderson, G.M., Reid, M.R., Richards, D.A., Sims, K.W.W., Walker, J.D., Yokoyama, Y. (2017). Data reporting standards for publication of U-series data for geochronology and timescale assessment in the earth sciences. *Quaternary Geochronology*, 39, 142e149. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2017.03.001>
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J. (1987). ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 81, 175-192. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90154-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90154-3)
- Edwards, R. L., Gallup, C.D., Cheng, H. (2003). Uranium-series Dating of Marine and Lacustrine Carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 363-405. <https://doi.org/10.2113/0520363>
- Eggins, S., Grün, R., Pike, A.W.G., Shelley, M., Taylor, L. (2003). ^{238}U , ^{232}Th profiling and U-series isotope analysis of fossil teeth by laser ablation-ICPMS. *Quaternary Science Reviews*, 22(10), 1373-1382. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00064-7)
- Eggins, S.M., Grün, R., McCulloch, M.T., Pike, A.-W.G., Chappell, J., Kinsley, L., Mortimer, G., Shelley, M., Murray-Wallace, C.V., Spötl, C., Taylor, L. (2005). In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: new prospects for Quaternary geochronology. *Quaternary Science Reviews*, 24, 2523-2538. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.07.006>
- Fernández, F.J., Menéndez-Duarte, R., Pando, L., Rodríguez-Rodríguez, L., Iglesias, M. (2021). Gravitational slope processes triggered by past earthquakes on the Western Cantabrian Mountains (Sierra de la Sobia, Northern Spain). *Geomorphology*, 390, 107867. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2021.107867>
- Fornós, J. J., Gelabert, B., Ginés, A., Ginés, J., Tucimei, P., Vesica, P. (2002). Phreatic overgrowths on speleothems: A useful tool in structural geology in littoral karstic landscapes. The example of eastern Mallorca (Balearic Islands). *Geodinamica Acta*, 15(2), 113-125. <https://doi.org/10.1080/09853111.2002.10510745>
- Gascoyne, M. (1992). Geochemistry of the actinides and their daughters. En: Ivanovich, M. y Harmon, R.S. Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, marine, and environmental sciences. (2nd ed.). Clarendon Press, Oxford. 34-61.
- Gascoyne, M., Schwarcz, H.P. (1986). Radionuclide migration over recent geologic time in a granitic pluton. *Chemical Geology*, 59, 75-85. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(86\)90058-8](https://doi.org/10.1016/0168-9622(86)90058-8)
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., Stoll, H., Ghaleb, B., Delgado-Huertas, A. (2014). Paleoflood events recorded by speleothems in caves. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39, 1345-1353. <https://doi.org/10.1002/esp.3543>
- Gázquez, F., Bauska, T.K., Comas-Bru, L., Ghaleb, B., Calaforra, J.-M., Hodell, D.A. (2020). The potential of gypsum speleothems for paleoclimatology: application to the Iberian Roman Humid Period. *Scientific Reports*, 10, 14705. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71679-3>
- Gázquez, F., Monteserín, A., Obert, C., Münker, C., Fernández-Cortés, Á., Calaforra, J.M. (2022). The Absolute Age and Origin of the Giant Gypsum Geode of Pulpí (Almería, SE Spain). *Geosciences*, 12, 144. <https://doi.org/10.3390/geosciences12040144>
- Geyh, M.A. (2008). Selection of suitable data sets improves $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dates of dirty material. *Geochronometria*, 30, 69-77. <https://doi.org/10.2478/v10003-008-0001-1>

- Gómez, P., Toscano, A., Rodríguez-Vidal, J., Cáceres, L.M., González-Regalado, M.L., Abad, M., Izquierdo, T., Ruiz, F., Monge, G., Campos, J.M., Bermejo, J. (2021). Comparativa de dataciones radiométricas en muestras de conchas marinas tardi-holocenas: El ejemplo de las tempestitas del estuario de Huelva. *Cuaternario y Geomorfología*, 35(1-2), 165-177. <https://doi.org/10.17735/cyg.v35i1-2.89315>
- González-Lemos, S., Jiménez-Sánchez, M., Stoll, H.M. (2015). Sediment transport during recent cave flooding events and characterization of speleothem archives of past flooding. *Geomorphology*, 228, 87-100. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.08.029>
- Goy, J.L., Hillaire-Marcel, C.I., Zazo, C., Ghaleb, B., Dabrio, C.J., González-Delgado, J.A., Bardají, T., Civis, J., Preda, M., Yébenes, A., Forte, A.M. (2006). Further evidence for a relatively high sea level during the penultimate interglacial: open system U-series ages from La Marina (Alicante, East Spain). *Geodinamica Acta*, 19/6, 409-426. <https://doi.org/10.3166/ga.19.409-426>
- Grün, R., Maroto, J., Eggins, S., Stringer, C., Robertson, S., Taylor, L., Mortimer, G., McCulloch, M. (2006). ESR and U-series analyses of enamel and dentine fragments of the Banyoles mandible. *Journal of Human Evolution*, 50, 347-358. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2005.10.001>
- Grün, R., Eggins, S., Kinsley, L., Moseley, H., Sambridge, M. (2014). Laser ablation U-series analysis of fossil bones and teeth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 416, 150-167. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.023>
- Hellstrom, J. (2006). U-Th dating of speleothems with high initial ^{230}Th using stratigraphical constraint. *Quaternary Geochronology*, 1, 289-295. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.01.004>
- Henderson, G., Slowey, N.C., Fleisher, M.Q. (2001). U-Th dating of carbonate platform and slope sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16), 2757-2770. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00621-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00621-4)
- Hibbert, F. D., Rohling, E. J., Dutton, A., Williams, F. H., Chutcharavan, P. M., Zhao, C., Tamisiea, M. E. (2016). Coral indicators of past sea-level change: A global repository of U-series dated benchmarks. *Quaternary Science Reviews*, 145, 1-56. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.04.019>
- Hillaire-Marcel, C., Carro, O., Causse, C., Goy, J.-L., Zazo, C. (1986). The/U dating of Strombus bu-bonius-bearing marine terraces in southeastern Spain. *Geology*, 14, 613-616. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<613:TDOSBM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<613:TDOSBM>2.0.CO;2)
- Hillaire-Marcel, Cl., Gariépy, Cl., Ghaleb, B., Goy, J.L., Zazo, C., Cuerda, J. (1996). U-series measurements in Tyrrhenian deposits from Mallorca. Further evidence for two Last Interglacial high sea-levels in the Balearic Islands. *Quaternary Science Reviews*, 15, 53-62. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(95\)00079-8](https://doi.org/10.1016/0277-3791(95)00079-8)
- Hoffmann, D.L., Spötl, C., Mangini, A. (2009). Micromill and in situ laser ablation sampling techniques for high spatial resolution MC-ICPMS U-Th dating of carbonates. *Chemical Geology*, 259(3-4), 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.015>
- Hoffmann, D. L., Standish, C. D., García-Diez, M., Pettitt, P. B., Milton, J. A., Zilhão, J., Alcolea-González, J. J., Cantalejo-Duarte, P., Collado, H., de Balbín, R., Lorblanchet, M., Ramos-Muñoz, J., Weniger, G. C., Pike, A. W. G. (2018). U-Th dating of carbonate crusts reveals Neanderthal origin of Iberian cave art. *Science*, 359(6378), 912-915. <https://doi.org/10.1126/science.aap7778>
- Isobar (2022). <https://isobarscience.com/u-th/application/> [Consultado el 6 de abril de 2022]
- Ivanovic, M., Harmon, R.S. (1992). Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, marine, and environmental sciences. (2nd ed.). Clarendon Press, Oxford. 910 pp.
- Julià, R., Bischoff, J.L. (1991). Radiometric dating of Quaternary deposits and the Hominid mandible of Lake Banyolas, Spain. *Journal of Archaeological Science*, 18, 707-722. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(91\)90031-J](https://doi.org/10.1016/0305-4403(91)90031-J)
- Kaufman, A., Broecker, W.S. (1965). Comparison of Th^{230} and C^{14} ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville. *Journal of Geophysical Research*, 70, 4039-4054. <https://doi.org/10.1029/JZ070i016p04039>
- Kaufman, A., Broecker, W. S., Ku, T. L., Thurber, D. L. (1971). The status of U series methods of mollusk dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1155-1183. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90031-7)
- Li, W.-X., Lundberg, J., Dickin, A.P., Ford, D.C., Schwarcz, H.P. (1989). High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature*, 339, 534-536. <https://doi.org/10.1038/339534a0>
- Mallick, R., Frank, N. (2002). A new technique for precise uranium-series dating of travertine

- micro-samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 4261-4272. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00999-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00999-7)
- Martín-Banda, R., Insua-Arévalo, J.M., García-Mayordomo, J. (2021). Slip Rate Variation During the Last ~210 ka on a Slow Fault in a Transpressive Regime: The Carrascoy Fault (Eastern Betic Shear Zone, SE Spain). *Frontiers in Earth Science*, 8, 599608. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.599608>
- Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Edwards, R. L., Turrero, M. J., & Ortega, A. I. (2011). Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77(1-2), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.02.002>
- Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Cruz, J. A., Ortega, A. I., Turrero, M. J. (2017). Speleothem Architectural Analysis: Integrated approach for stalagmite-based paleoclimate research. *Sedimentary Geology*, 353, 28-45. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.03.003>
- Martín-García, R., Alonso-Zarza, A. M., Frisia, S., Rodríguez-Berriguete, Á., Drysdale, R., & Hellstrom, J. (2019). Effect of aragonite to calcite transformation on the geochemistry and dating accuracy of speleothems. An example from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 383, 41-54. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.014>
- Martínez-Aguirre, A., Alcaraz-Pelegrina, J.M., Rodríguez-Vidal, J. (2019). U/Th dating of impure carbonates: $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios in detrital material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 321, 71-81. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06560-3>
- Martínez-Díaz, J.J., Hernández Enrile, J.L. (2001). Using travertine deformations to characterize paleoseismic activity along an active oblique-slip fault: the Alhama de Murcia fault (Betic Cordillera, Spain). *Acta Geologica Hispanica*, 36(3-4), 297-313.
- Moreno, A., Stoll, H., Jiménez-Sánchez, M., Cacho, I., Valero-Garcés, B., Ito, E., Edwards, R. L. (2010). A speleothem record of glacial (25-11.6 kyr BP) rapid climatic changes from northern Iberian Peninsula. *Global and Planetary Change*, 71 (3-4), 218-231. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.10.002>
- Moreno, X., Masana, E., Pallàs, R., Gràcia, E., Rodés, A., Bordonau, J. (2015). Quaternary tectonic activity of the Carboneras Fault in the La Serrata range (SE Iberia): Geomorphological and chronological constraints. *Tectonophysics*, 663, 78-94. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.08.016>
- Moreno, A., Pérez-Mejías, C., Bartolomé, M., Sanchó, C., Cacho, I., Stoll, H., Delgado-Huertas, A., Hellstrom, J., Edwards, R. L., Cheng, H. (2017). New speleothem data from Molinos and Ejulve caves reveal holocene hydrological variability in northeast Iberia. *Quaternary Research (United States)*, 88(2), 223-233. <https://doi.org/10.1017/qua.2017.39>
- Moreno, D., Gutiérrez, F., Val, M. del, Carbonel, D., Jiménez, F., Jesús Alonso, M., Martínez-Pillado, V., Guzmán, O., López, G.I., Martínez, D. (2021). A multi-method dating approach to reassess the geochronology of faulted Quaternary deposits in the central sector of the Iberian Chain (NE Spain). *Quaternary Geochronology*, 65, 101185. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2021.101185>
- Muhs, D. R., Meco, J., Simmons, K. R. (2014). Uranium-series ages of corals, sea level history, and palaeozoogeography, Canary Islands, Spain: An exploratory study for two Quaternary interglacial periods. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 394, 99-118. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.11.015>
- Muhs, D. R., Simmons, K. R., Meco, J., Porat, N. (2015). Uranium-series ages of fossil corals from Mallorca, Spain: The "Neotyrrenian" high stand of the Mediterranean Sea revisited. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 438, 408-424. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.043>
- Muñoz-García, M. B., Rossi, C., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., Martín-Chivelet, J. (2007). Chronology of Termination II and the Last Interglacial Period in North Spain based on stable isotope records of stalagmites from Cueva del Cobre (Palencia). *Journal of Iberian Geology*, 33(1), 17-30.
- Muñoz-García, M. B., Cruz, J., Martín-Chivelet, J., Ortega, A. I., Turrero, M. J., López-Elorza, M. (2016). Comparison of speleothem fabrics and microstratigraphic stacking patterns in calcite stalagmites as indicators of paleoenvironmental change. *Quaternary International*, 407, 74-85. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.02.036>
- Obert, J. C., Scholz, D., Felis, T., Brocas, W. M., Jochum, K. P., Andreae, M. O. (2016). $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of Last Interglacial brain corals from Bonaire (southern Caribbean) using bulk and theca wall material. *Geochimica et Cos-*

- mochimica Acta*, 178, 20-40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.011>
- Osete, M. L., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Edwards, R. L., Egli, R., Muñoz-García, M. B., Wang, X., Pavón-Carrasco, F. J., Heller, F. (2012). The Blake geomagnetic excursion recorded in a radiometrically dated speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 353-354, 173-181. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.041>
- Ordóñez, S., González Martín, J.A., García del Cura, M.A. (1990). Datación radiogénica (U-234/U-238 y Th-230/U-234) de sistemas travertínicos del Alto Tajo (Guadalajara). *Geogaceta*, 8, 53-56.
- Ordóñez, S., González-Martín, J.A., García del Cura, M.A., Pedley, H.M. (2005). Temperate and semi-arid tufas in the Pleistocene to Recent fluvial barrage system in the Mediterranean area: The Ruidera Lakes Natural Park (Central Spain). *Geomorphology*, 69, 332-350. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.02.002>
- Papadopoulos, A. Christofides, G. Koroneos, A., Stoulos, S., Papastefanou, C. (2013). Radioactive secular equilibrium in ^{238}U and ^{232}Th series in granitoids from Greece. *Applied Radiation and Isotopes*, 75, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.06.002>
- Pasquetti, F. Bini, M., Giaccio, B., Ratti, A., Vacchi, M., Zanchetta, G. (2021). Chronology of the Mediterranean sea-level highstand during the Last Interglacial: a critical review of the U/Th-dated deposits. *Journal of Quaternary Science*, 36(7), 1174-1189. <https://doi.org/10.1002/jqs.3359>
- Peña-Monné, J.L., Ramírez, L.M., Sampietro-Vattuone, M.M., Martínez, R.D., Medialdea, A., Bartolomé, M., Fernández, V.R., Giménez, R.G., Turú, V., Ros, X., Baró, P., Bernal-Wormull, J.L., Edwards, R.L. (2022). Geomorphological, chronological, and paleoenvironmental context of the Mousterian site at Roca San Miguel (Arén, Huesca, Spain) from the penultimate to the last glacial cycle. *Quaternary Research*, 106, 162-181. <https://doi.org/10.1017/qua.2021.61>
- Pérez-Mejías, C., Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Stoll, H., Cacho, I., Cheng, H., Edwards, R.L. (2017). Abrupt climate changes during Termination III in Southern Europe. *PNAS*, 114(38), 10047-10052. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619615114>
- Pérez-Mejías, C., Sancho, C., Gázquez, F., Moreno, A., Bartolomé, M., Osácar, M. C., Cheng, H. (2019). Insights into the speleogenesis of Ejulve cave (Iberian Range, NE Spain): quaternary hydrothermal karstification? *Journal of Iberian Geology*, 45(3), 511-527. <https://doi.org/10.1007/s41513-019-00107-x>
- Pérez-Peña, J.V., Azañón, J.M., Azor, Z., Tuccimei, P., Della Seta, M., Soligo, M. (2009). Quaternary landscape evolution and erosion rates for an intramontane Neogene basin (Guadix-Baza basin, SE Spain). *Geomorphology*, 106, 206-2188. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2008.10.018>
- Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M., van Calsteren, P. (2002). U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(24), 4273-4286. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00997-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00997-3)
- 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., Zilhão, J. (2012). U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, 336(6087), 1409-1413. <https://doi.org/10.1126/science.1219957>
- Potter, E.K., Stirlinga, C.H., Wiecherta, U.H., Halliday, A.N., Spötl, C. (2005). Uranium-series dating of corals in situ using laser-ablation MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 240, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.10.007>
- Przybyłowicz, W., Schwarcz, H.P., Latham, A.G. (1991). Dirty calcite 2: U-series dating of artificial calcite-detritus mixtures. *Chemical Geology*, 86, 161-178. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90060-A](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90060-A)
- Quinif, Y., Maire, R. (1998). Pleistocene Deposits in Pierre Saint-Martin Cave, French Pyrenees. *Quaternary Research*, 49, 37-50. <https://doi.org/10.1006/qres.1997.1939>
- Radtke, U., Briickner, H., Mangini, A., Hausmann, R. (1988). Problems encountered with absolute dating (U-series, ESR) of Spanish calcretes. *Quaternary Science Reviews*, 7, 439-445. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(88\)90043-1](https://doi.org/10.1016/0277-3791(88)90043-1)
- Richards, D. A., Dorale, J. (2003). Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 407-460. <https://doi.org/10.2113/0520407>
- Robinson, L.F., Henderson, G.M., Slowey, N.C. (2002). U/Th dating of marine isotope stage 7 in Bahamas slope sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 175-187. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00610-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00610-0)
- Rodríguez, J.C., Ardila, P.A.R., Valsero, J.J.D., Igúzquiza, E.P., Cheng, H., Rosillo, S.M., Espinar,

- J.A.L., Moreno, L. (2018). Deducciones paleoclimáticas a partir del estudio de una secuencia sedimentaria alternante de espeleotemas y sedimentos detríticos en Sima Engañá, Sierra de las Nieves (Málaga). *Cuaternario y Geomorfología*, 32, 75-89. <https://doi.org/10.17735/cyg.v32i1-2.56659>
- Rodríguez Vidal, J., Cáceres, L.M., Martínez Aguirre, A., Alcaraz, J.M., Belluomini, G., Alonso Chaves, F.M., Rodríguez Ramírez, A., Cantano, M. (2000). Dataciones isotópicas de carbonatos continentales en el Pleistoceno Superior de las Islas Chafarinas (N África, España). *Cuaternario y Geomorfología*, 14(3-4), 101-107.
- Rodríguez-Pascua, M.A., Bischoff, J., Garduño-Monroy, V.H., Pérez-López, R., Giner-Robles, J.L., Israde-Alcántara, I., Calvo, J.P., Williams, R.W. (2009). Estimation of the tectonic slip-rate from Quaternary lacustrine facies within the intraplate Albacete province (SE of Spain). *Sedimentary Geology*, 222, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2009.06.007>
- Roquero, E., Silva, P.G., Rodríguez-Pascua, M.A., Bardají, T., Elez, J., Carrasco-García, P., Giner-Robles, J.L. (2019). Analysis of faulted fan surfaces and paleosols in the Palomares Fault Zone (Betic Cordillera, SE Spain): Paleoclimatic and paleoseismic implications. *Geomorphology*, 342, 88-102. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2019.06.003>
- Rossi, C., Bajo, P., Lozano, R. P., & Hellstrom, J. (2018). Younger Dryas to Early Holocene paleoclimate in Cantabria (N Spain): Constraints from speleothem Mg, annual fluorescence banding and stable isotope records. *Quaternary Science Reviews*, 192, 71-85. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.05.025>
- Sancho, C., Peña, J.L., Mikkan, R., Osácar, C., Quinif, Y. (2004). Morphological and speleothemic development in Brujas Cave (Southern Andean Range, Argentina): palaeoenvironmental significance. *Geomorphology*, 57, 367-384. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(03\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(03)00166-1)
- Sancho, C., Arenas, C., Pardo, G., Vázquez, M., Hellstrom, J., Ortiz, J.E., Torres, T., Rhodes, E., Osácar, M.C., Auqué, L. (2010). Ensayo cronológico de las tobas cuaternarias del río Piedra (Cordillera Ibérica). *Geogaceta*, 48, 31-34.
- Sancho, C., Arenas, C., Vázquez-Urbez, M., Pardo, G., Lozano, M.V., Peña-Monné, J.L., Hellstrom, J., Ortiz, J.E., Osácar, M.C., Auqué, L., Torres, T. (2015). Climatic implications of the Quaternary fluvial tufa record in the NE Iberian Peninsula over the last 500 ka. *Quaternary Research*, 84, 398-414. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2015.08.003>
- Sauvet, G., Bourrillon, R., Conkey, M., Fritz, C., Gárate-Maidagan, D., Rivero Vilá, O., Tosello, G., & White, R. (2017). Uranium-thorium dating method and Palaeolithic rock art. *Quaternary International*, 432, 86-92. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.03.053>
- Scholz, D., Hoffmann, D. (2008). $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of fossil corals and speleothems. *E&G Quaternary Science Journal*, 57, 52-76. <https://doi.org/10.3285/eg.57.1-2.3>
- Schulte, L., Julià, R., Burjachs, F., Hilgers, A. (2008). Middle Pleistocene to Holocene geochronology of the River Aguas terrace sequence (Iberian Peninsula): Fluvial response to Mediterranean environmental change. *Geomorphology*, 98, 13-33. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.03.018>
- Schwarcz, H.P., Gascoyne, M., Ford, D.C. (1982). Uranium series disequilibrium studies of granitic rocks. *Chemical Geology*, 36, 87-102. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(82\)90040-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(82)90040-7)
- Shen, C.C., Edwards, R.L., Cheng, H., Dorale, J.A., Thomas, R.B., Moran, S.B., Weinstein, S.E., Edmonds, H.N. (2002). Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, 185, 165-178. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00404-1)
- Shen, C. C., Li, K. S., Sieh, K., Natawidjaja, D., Cheng, H., Wang, X., Edwards, R. L., Lam, D. D., Hsieh, Y. te, Fan, T. Y., Meltzner, A. J., Taylor, F. W., Quinn, T. M., Chiang, H. W., Kilbourne, K. H. (2008). Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U-Th dating of shallow-water corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), 4201-4223. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.011>
- Slimak, L., Fietzke, J., Geneste, J. M., Ontañón, R. (2018). Comment on "U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art." *Science*, 361(6408). <https://doi.org/10.1126/science.aau1371>
- Soligo, M., Tuccimei, P., Barberi, R., Delitala, M.C., Miccadei, E., Taddeucci, A. (2002). U/Th dating of freshwater travertine from Middle Velino Valley (Central Italy): paleoclimatic and geological implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 184, 147-161. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00253-5](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00253-5)
- Stoll, H. M., Moreno, A., Mendez-Vicente, A., Gonzalez-Lemos, S., Jimenez-Sanchez, M.,

- Dominguez-Cuesta, M. J., Edwards, R. L., Cheng, H., Wang, X. (2013). Paleoclimate and growth rates of speleothems in the northwestern Iberian Peninsula over the last two glacial cycles. *Quaternary Research (United States)*, 80(2), 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2013.05.002>
- Thompson, D. M. (2022). Environmental records from coral skeletons: A decade of novel insights and innovation. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change* (Vol. 13, Issue 1). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/wcc.745>
- Tuccimei, P., Gines, J., Delitala, M. C., Ginés, A., Gràcia, F., Fornós, J. J., Taddeucci, A. (2006). Last interglacial sea level changes in Mallorca island (Western Mediterranean). High precision U-series data from phreatic overgrowths on speleothems. *Zeitschrift Fur Geomorphologie*, 50(1), 1-21. <https://doi.org/10.1127/zfg/50/2006/1>
- Tuccimei, P., Soligo, M., Ginés, J., Ginés, A., Fornós, J., Kramers, J., Villa, I. M. (2010). Constraining Holocene sea levels using U-Th ages of phreatic overgrowths on speleothems from coastal caves in Mallorca (Western Mediterranean). *Earth Surface Processes and Landforms*, 35(7), 782-790. <https://doi.org/10.1002/esp.1955>
- van Calsteren, P., Thomas, L. (2006). Uranium-series dating applications in natural environmental science. *Earth Science Reviews*, 75(1-4) pp. 155-175. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.09.001>
- Vesica, P. L., Tuccimei, P., Turi, B., Fornoh, J. J., Ginés, A., Ginés, J. (2000). Late Pleistocene Paleoclimates and sea-level change in the Mediterranean as inferred from stable isotope and U-series studies of overgrowths on speleothems, Mallorca, Spain. *Quaternary Science Reviews*, 19, 865-879. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00026-8)
- Villa, E., Stoll, H., Farias, P., Adrados, L., Edwards, R.L., Cheng, H. (2013). Age and significance of the Quaternary cemented deposits of the Duje Valley (Picos de Europa, Northern Spain). *Quaternary Research*, 79, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2012.10.005>
- Wendt, K. A., Li, X., Edwards, R. L. (2021). Uranium-thorium dating of speleothems. *Elements*, 17(2), 87-92. <https://doi.org/10.2138/GSELEMENTS.17.2.87>
- Worthan, B.E., Banner, J.L., James, E.W., Edwards, R.L., Loewy, S. (2022). Application of cave monitoring to constrain the value and source of detrital $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in speleothem calcite: Implications for U-series geochronology of speleothems. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 596, 110978. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.110978>
- Zazo, C., Silva, P.G., Goy, J.L., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Lario, J., Bardají, T., González, J.A. (1999). Coastal uplift in continental collision plate boundaries: data from the Last Interglacial marine terraces of the Gibraltar Strait area (south Spain). *Tectonophysics*, 301, 95-109. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00217-0)
- Zazo, C., Goy, J.L., Hillaire-Marcel, C., Gillot, P.Y., Soler, V., González-Delgado, J.A., Dabrio, C.J., Ghaleb, B. (2002). Raised marine sequences of Lanzarote and Fuerteventura revisited - a reappraisal of relative sea-level changes and vertical movements in the eastern Canary Islands during the Quaternary. *Quaternary Science Reviews*, 21, 2019-2046. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(02\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(02)00009-4)
- Zazo, C., Goy, J.L., Dabrio, C.J., Bardají, T., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., González-Delgado, J.A., Soler, V. (2003). Pleistocene raised marine terraces of the Spanish Mediterranean and Atlantic coasts: records of coastal uplift, sea-level high-stands and climate changes. *Marine Geology*, 194, 103-133. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00701-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00701-6)
- Zellmer, G.F., Rubin, K.H., Grönvold, K., Jurado-Chichay, Z. (2008). On the recent bimodal magmatic processes and their rates in the Torfajökull-Veidivötn area, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 388-398. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.02.026>

Recibido el 7 de mayo de 2022

Aceptado el 6 de septiembre de 2022