



La datación por Resonancia Paramagnética Electrónica de materiales cuaternarios

Electron Spin Resonance dating of Quaternary materials

Duval, M. ⁽¹⁾

(1) Programa de Geocronología y Geología, Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH).
Paseo Sierra de Atapuerca, 3, 09002, Burgos, España. E-mail autor principal: mathieu.duval@cenieh.es

Resumen

Este trabajo pretende proporcionar una visión general del método de datación por Resonancia Paramagnética Electrónica (más conocido por su acrónimo inglés ESR procedente de *Electron Spin Resonance*), presentando sus principios básicos, su potencial y límites actuales. La ESR es un método paleodosimétrico, al igual que la luminiscencia. Se basa en la cuantificación de la dosis de radiación absorbida por la muestra a lo largo del tiempo debido a su exposición a la radiactividad natural. La ESR compensa una precisión menor respecto a otros métodos de referencia como el C^{14} , Ar/Ar o U/Th, por una gran versatilidad de aplicación. Permite datar materiales muy diversos (p.ej., carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos) como probablemente ningún otro método, aunque la datación de cuarzos y dientes fósiles son aplicaciones mucho más populares que las demás. Finalmente, además de su interés en geocronología, la técnica de ESR ha demostrado su utilidad en varios estudios del Cuaternario como en trabajos de termocronometría y paleotemperaturas, o para caracterizar cuarzos y determinar su origen.

Palabras clave: datación por Resonancia Paramagnética Electrónica; datación por Resonancia de Espín Electrónico; carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos.

Abstract

This paper intends to provide an overview of the basic principles, potential and current limitations of the Electron Spin Resonance (ESR) dating method. Like Luminescence dating, ESR is a palaeodosimetric method based on the evaluation and quantification of the radiation dose absorbed by a sample resulting from its prolonged exposure to natural radioactivity. Despite a lower precision compared to other more established methods like ^{14}C , U-series or Ar/Ar, ESR offers an unbeatable versatility. It can date a wide range of materials (e.g., carbonates, phosphates, silicates or sulfates), although ESR dating of fossil teeth and quartz grains are



by far the most popular applications. Finally, beyond geochronology, ESR is also of special interest in other kinds of Quaternary studies rather focused on thermochronometry, palaeotemperature evaluation or sediment provenance, among others.

Key words: Electron Spin Resonance dating; carbonates; phosphates; silicates; sulfates.

1. Introducción

Existe hoy en día una gran diversidad de métodos de datación numérica a disposición de los cuaternaristas, tal como bien ilustra este volumen especial de *Cuaternario y Geomorfología*. La mayoría de estos métodos se basa en el fenómeno de la radiactividad, midiendo el crecimiento y/o decaimiento de algunos elementos (métodos llamados ‘radiométricos’, como el radiocarbono (C^{14}), uranio-plomo (U/Pb), uranio-torio (U/Th), argón-argón (Ar/Ar), los elementos cosmogénicos), o bien cuantificando sus efectos sobre la materia (métodos llamados ‘paleodosimétricos’, como la luminiscencia y la resonancia paramagnética electrónica). De precisión y exactitud variables, con procedimientos analíticos más o menos estandarizados, todos estos métodos permiten datar una gran variedad de materiales con cronologías cubriendo todo el Cuaternario, es decir los últimos 2,58 millones de años (Ma).

De hecho, esta diversidad de métodos numéricos se puede explicar sencillamente por el hecho de que no existe ningún método universal que pueda proporcionar dataciones precisas para cualquier tipo de muestra, en cualquier contexto sedimentario y para cualquier cronología. Al contrario, el uso de cualquier método de datación, incluso los más establecidos como el C^{14} , U/Th o Ar/Ar, está por definición asociado a una serie de condicionantes intrínsecos que delimitan su aplicabilidad. Por esta razón, el desarrollo de otros métodos geocronológicos, quizás menos conocidos y menos estandarizados, como la resonancia paramagnética electrónica (o resonancia de espín electrónico (ESR)), la luminiscencia (entre otras técnicas: termoluminiscencia (TL), luminiscencia estimulada ópti-

camente (OSL)) o los nucleídos cosmogénicos (p.ej. Aluminio-Berilio), es esencial para ofrecer alternativas viables y poder proporcionar cronologías numéricas en una gran variedad de materiales y contextos sedimentarios cuaternarios.

Basado en el fenómeno de resonancia paramagnética electrónica inicialmente descrito por E. Zavoisky a mediados de los 1940, el método ESR se utilizó por primera vez como una herramienta de datación unos 30 años más tarde (Ikeya, 1975). Desde entonces, la técnica ha sido probada y desarrollada en una amplia gama de materiales, incluidos fosfatos, carbonatos y silicatos. Aunque menos conocido que otros métodos numéricos, la ESR ha demostrado su utilidad en una gran variedad de contextos y de aplicaciones en los campos de la geología, arqueología, evolución humana, paleosismología, o paleoclimatología, entre otros. Por último, la utilidad de la propia técnica ESR en estudios cuaternarios no se limita solo a la geocronología, sino que es una herramienta empleada también en una gran variedad de trabajos relacionados con la caracterización y procedencia de cuarzos, en termocronología o bien para ayudar a determinar el grado de combustión de materiales carbonizados.

Frente a la poca literatura científica en castellano sobre la datación ESR, y más generalmente sobre los métodos geocronológicos empleados en estudios del Cuaternario, el presente trabajo pretende contribuir a remediar esta falta presentando una visión general actualizada del potencial y límites del método, con énfasis especial en su comparación con otros métodos numéricos. Para ejemplos concretos y detallados de aplicación del método ESR en la Península Ibérica, el lector

puede referirse a los trabajos previos de Duval *et al.* (2011) y Duval (2018), publicados también en castellano y muy complementarios del presente artículo.

2. Método de datación

2.1. Principios básicos

2.1.1. ¿Qué es la Resonancia Paramagnética Electrónica?

La Resonancia Paramagnética Electrónica, o Resonancia de Espín Electrónico (ESR), define a la vez un fenómeno físico y una técnica espectroscópica. La técnica permite medir el comportamiento magnético, y en particular el paramagnetismo, de los materiales. Concretamente, algunos materiales contienen especies minerales paramagnéticas que tienen la capacidad de producir una magnetización (de magnitud relativamente débil en comparación con los materiales ferromagnéticos) bajo el efecto de un campo magnético exterior. A nivel microscópico, el paramagnetismo está producido por la presencia de electrones o cargas atrapadas no apareadas dentro del material. La espectrometría de ESR consiste en medir la interacción entre una microonda de frecuencia fija y una muestra posicionada dentro un campo magnético variable creado por dos imanes (Fig. 1A). La aplicación del campo magnético genera una alineación de los momentos magnéticos de los electrones de manera paralela o antiparalela al campo externo, y distribuidos en dos niveles de energía distintos. El fenómeno de resonancia ocurre para un valor de campo magnético determinado, cuando la energía de la microonda corresponde a la diferencia entre los dos niveles energéticos anteriormente mencionados, generando la absorción de la microonda. El espectro ESR corresponde a la primera derivada de la señal de absorción. Por más información sobre la resonancia paramagnética electrónica como fenómeno y técnica espectroscópica, el lector puede referirse a Ikeya (1993).

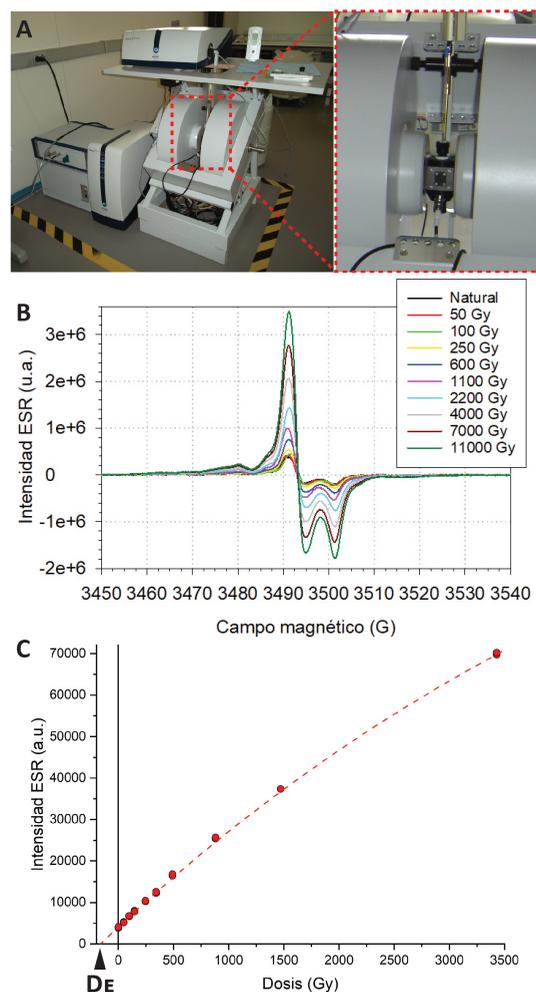


Figura 1. Determinación de la dosis equivalente.

A: Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica, con zoom sobre la cavidad situada entre los dos imanes (marco rojo) y dentro de la cual se coloca la muestra por medir. B: ejemplos de señales ESR medidas en muestras de esmalte dental fósil. La intensidad de la señal crece con la dosis de radiación aplicada. C: Ejemplo de curva de crecimiento obtenido para una muestra de esmalte dental fósil. La dosis equivalente (D_e) corresponde a la extrapolación de la función ajustada hasta una intensidad nula.

Figure 1. Determination of the equivalent dose. A: ESR spectrometer, with a zoom on the resonator (red frame). The sample to be measured is positioned within the resonator located between the two magnets. B: examples of radiation-induced ESR signals measured in fossil tooth enamel. The intensity of the signals increases with the radiation dose applied. C: Example of dose response curve obtained for one tooth enamel sample. The equivalent dose (D_e) value is determined by back extrapolation of the fitted curve to a null intensity.

2.1.2. Ecuación de edad

La ESR es un método de datación numérica de tipo paleodosimétrico, basado en la evaluación de los efectos de la radiactividad natural sobre los materiales a lo largo de los tiempos geológicos, de manera similar a los métodos centrados en los fenómenos de luminiscencia. Esos efectos se cuantifican en términos de dosis de radiación absorbida, es decir, una cantidad de energía absorbida por un determinado material debido a su exposición a las radiaciones ionizantes procedente de la radioactividad natural presente dentro del propio material y de su entorno más o menos inmediato. Estas radiaciones, principalmente partículas alfa y beta, y rayos gamma y cósmicos, tienen una profundidad de penetración en la materia muy variable, de aproximadamente unas decenas de micras para las alfas, un par de milímetros para las betas, hasta 30 cm para los gammas, y hasta más de 20 m para los cósmicos.

Como consecuencia de esta interacción, la muestra adquiere un comportamiento magnético llamado paramagnetismo. A nivel microscópico, esta interacción entre las radiaciones ionizantes y la materia genera la formación de electrones desapareados y otras cargas eléctricas (hueco) que quedan atrapados en la red cristalina del material. La presencia de estas cargas atrapadas da lugar a una señal que se puede medir mediante espectroscopia de ESR. La intensidad de dicha señal ESR es directamente proporcional al número de cargas atrapadas, y por tanto a la cantidad de dosis de radiación absorbida por la muestra a lo largo del tiempo. La magnitud de esta dosis depende (i) de la intensidad de la radiactividad natural presente en la propia muestra y su entorno, y (ii) de la duración de la exposición de la muestra a la radiactividad. Esta relación se puede convertir en la ecuación de edad ESR siguiente:

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

Donde D_E es la dosis equivalente (en Gray [Gy]), una estimación de la dosis total absor-

bida por la muestra durante el tiempo transcurrido entre la puesta a cero del reloj ESR ($t=0$) y el muestreo (hoy, $t=T$); $D(t)$ es la tasa de dosis (generalmente en Gy/ka o $\mu\text{Gy/a}$), o dosis anual: es una estimación de la dosis absorbida por la muestra en un año. En muchos casos, la tasa de dosis es constante en el tiempo y la ecuación entonces puede simplificarse así:

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

Donde T es la edad de ESR de la muestra, es decir, el tiempo de exposición de la muestra a radiactividad natural desde que la señal de ESR se estableció o reseteó por última vez. Se puede encontrar una presentación más detallada de los principios básicos del método en Ikeya (1993) y Grün (1989).

2.1.3. Procesos de reseteo de la señal ESR

Cuatro eventos principales pueden llevar a poner a cero, o resetear parcialmente, el reloj ESR (ver detalles en Ikeya, 1993, y Grün, 1989): (i) la disolución/(re)cristalización (o formación del mineral), (ii) el calor, (iii) el blanqueo óptico (exposición a la luz solar), y (iv) el estrés mecánico. Según el tipo de aplicación considerado y el material analizado, los eventos dados pueden ser muy diversos (ver ejemplos en la Tabla 1). Todos los materiales no están impactados de la misma manera, y con la misma amplitud, frente a estos procesos.

El proceso de formación de la muestra, su mineralización, es, en muchas ocasiones, el evento que se puede datar mediante ESR, pero no siempre. Por ejemplo, en el caso de los granos de cuarzo blanqueados ópticamente, se data su última exposición a la luz solar, y no su cristalización, que puede ser muy anterior según su origen e historia deposicional. En el caso de la datación de restos de organismos como moluscos, dientes, corales o foraminíferos, se suele considerar que su formación, muerte y depósito son contemporáneos a escala de tiempos geológicos y que

la diferencia cronológica existente entre cada evento es insignificante respecto al tiempo transcurrido desde su depósito. Sin embargo, cualquier retrabajamiento posterior, o cambio en el contexto sedimentario, puede potencialmente sesgar la datación ESR (ver sección 3.3).

La exposición del material a una fuente de calor genera en todos los casos un reseteo de la señal ESR, aunque su magnitud depende de varios factores, como la temperatura y la duración de la exposición, o la estabilidad térmica de la señal ESR considerada. En algunos casos, este reseteo por calentamiento puede ser una oportunidad excelente para la aplicación del método ESR, como en el caso de la datación de sílex o sedimento quemado por la actividad antrópica (Tabla 1).

El blanqueo óptico es el proceso clave para la datación de los granos de cuarzo, cuya exposición a los rayos ultravioleta (radiación UV) puede llevar al reseteo de algunas señales ESR (Tissoux *et al.* 2007). Sin embargo, esta misma exposición genera también el efecto opuesto en otros materiales como el esmalte dental (Joannes-Boyau y Grün, 2010).

Por último, el estrés mecánico o la presión pueden también contribuir a resetear la señal ESR, a veces en combinación con el blanqueo óptico como en el caso del transporte de granos de cuarzo (Liu y Grün, 2011). Este proceso permite por ejemplo datar cuarzos asociados a movimientos de falla resultando de la actividad sísmica (Tabla 1).

2.1.4. Características de las muestras datadas

En ESR, la muestra es un dosímetro, es decir un material que tiene la capacidad de registrar y restituir la dosis de radiación absorbida a lo largo del tiempo. Por ello, para poder ser datado, un material tiene que presentar ciertas características dosimétricas (ver Grün, 2007), siendo la más importante que la señal ESR aumente de manera proporcional a la dosis absorbida. La señal debe tener también una estabilidad térmica al menos diez veces

superior a la edad de la muestra que se quiere datar. Además, la estructura cristalina de la muestra no debe haber sufrido ningún proceso de modificación como por ejemplo recristalización, ya que puede llevar a un reseteo parcial o total de la señal ESR. También, la señal considerada no debe decrecer de manera anormal con el tiempo (fenómeno llamado *fading*). Por último, es esencial que la señal ESR no esté afectada por la preparación físico-química de la muestra.

2.2. Procedimiento analítico

El proceso de datación por ESR consiste en una combinación de trabajos de campo y de laboratorio cuyo objetivo final es llegar a determinar dos parámetros principales: la dosis equivalente y la tasa de dosis (ver ecuaciones de edad 1 y 2). Empieza por la recogida de la muestra, preferiblemente in situ, y su contextualización, una fase esencial para una evaluación correcta de la tasa de dosis. La preparación de la muestra en el laboratorio tiene como objetivo extraer y limpiar el material que se va a datar mediante técnicas físico-químicas (p. ej., tamizado y ataques con ácidos en el caso del cuarzo; uso de una fresa de dentista para los dientes fósiles).

La dosis equivalente se obtiene mediante espectroscopia ESR (Fig. 1A), envejeciendo artificialmente las muestras a dosis de radiación crecientes para describir el comportamiento de la señal estudiada. Concretamente, se divide una muestra en varias alícuotas, irradiadas luego a dosis distintas (método aditivo) y medidas individualmente por espectroscopia ESR (Fig. 1B). En consecuencia, a cada alícuota corresponde una dosis de irradiación y una intensidad ESR. La representación gráfica de estos datos permite construir una curva de crecimiento (Fig. 1C). El ajuste de una función conocida a los puntos experimentales permite determinar por extrapolación la dosis de radiación absorbida por la muestra entre $t=0$ y hoy. Variaciones del procedimiento analítico se pueden basar en una alícuota única (*single aliquot*) sucesivamente irradiada y medida de

manera repetida, o bien en el reseteo de la señal antes de su irradiación (método regenerativo).

Por otro lado, la tasa de dosis se obtiene por la evaluación de la cantidad de radiactividad dentro de la muestra y su entorno (Figura 2), midiendo principalmente la concentración en radioelementos como el uranio, torio y potasio. A partir de esta radiactividad, se calcula la dosis absorbida por la muestra tomando en cuenta diferentes factores de corrección y

atenuación relacionados con la densidad del material, su geometría y espesor, o el agua contenida en la muestra como en su entorno (ver más detalles en Grün, 1989). Tradicionalmente, se divide la tasa de dosis total (D_{total}) en varios componentes, según el origen de las radiaciones, o según el tipo de radiación considerado:

$$D_{total} = D_{interna} + D_{externa} = D_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_{c\acute{o}s mica} \quad (3)$$

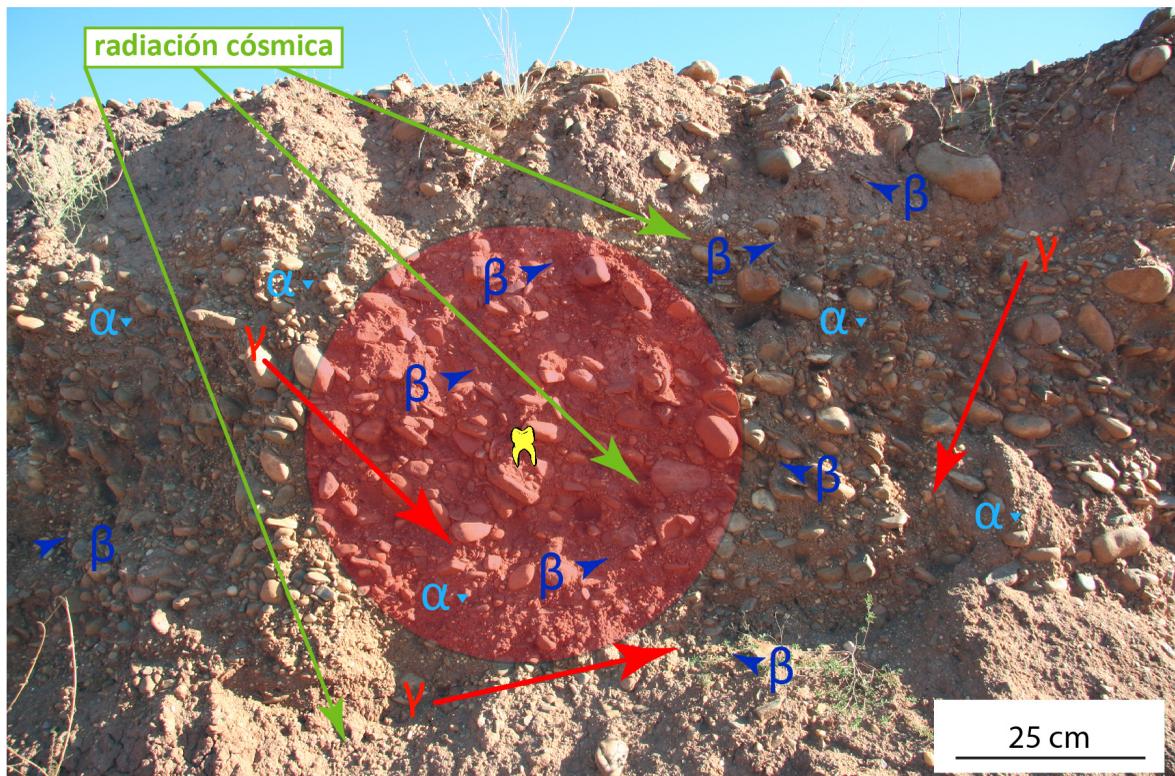


Figura 2. Representación esquemática de los varios componentes involucrados en la irradiación natural de una muestra (un diente fósil en este caso) (modificado de Duval, 2014). La dosis absorbida por la muestra a lo largo del tiempo procede de los rayos gamma, partículas alfa y beta de los radioelementos presentes en la propia muestra y su entorno inmediato, al cual se suman las radiaciones cósmicas. Cada tipo de radiación tiene una profundidad de penetración en la materia distinta: unas decenas de micras para las partículas alfa, unos 2 mm para las partículas beta y aproximadamente 30 cm para los rayos gamma. La reconstrucción de la tasa de dosis toma en cuenta las radiaciones ionizantes localizadas dentro de una esfera (en rojo) de 30 cm de radio (distancia estimada alcanzada por los rayos gamma en el sedimento) centrada la muestra.

Figure 2. Illustration of the various components involved in the natural irradiation of a sample (here, a fossil tooth): alpha and beta particles, together with gamma rays from the tooth itself and its surrounding sedimentary environment, and cosmic rays (modified from Duval, 2014). Each type of radiation has a specific penetration depth in matter: a few tens of micrometres for alpha particles, about 2mm for beta particles and about 30 cm for gamma rays. The reconstitution of the dose rate is carried out by considering all the ionising radiations within a sphere of ~30 cm-radius (= the penetration range of gamma rays in sediment) centred on the sample to be dated.

Donde D_{interna} y D_{externa} son las tasas de dosis interna y externa, que corresponden las dosis procedentes de la propia muestra y su entorno, incluyendo las radiaciones cósmicas. D_{α} , D_{β} , D_{γ} , D_{cosmica} son los componentes derivados de las partículas alfa, beta y rayos gamma y cósmicos. La evaluación de la tasa de dosis se realiza mediante una combinación de mediciones in situ y de laboratorio utilizando una amplia gama de técnicas analíticas. Para más información sobre el procedimiento analítico, el lector se puede referir a Duval (2018).

Algunos materiales actúan como sistemas abiertos para los elementos de la serie de uranio. En otras palabras, el uranio puede entrar (incorporación) o salir (lixiviación) en cualquier momento. En este caso, la evolución de la tasa de dosis se hace más compleja, porque requiere modelizar la cinética de dicha incorporación mediante el análisis U/Th de la muestra (Grün *et al.*, 1988). Por eso, se suele hablar de método ESR-U/Th combinado en el caso de la datación de dientes fósiles, corales o moluscos por ejemplo (Grün, 1989).

Para conseguir información más concreta respecto al procedimiento analítico de datación, el lector puede referirse por ejemplo al trabajo realizado en el yacimiento paleolítico de Vallparadis (Duval *et al.*, 2011), en el cual se describen en detalle el proceso de datación de dientes fósiles y granos de cuarzo.

3. Puntos fuertes y límites del método

3.1. Materiales de interés

Sin duda, una de las principales ventajas del método ESR es su posible aplicación a una gran variedad de materiales, como probablemente ningún otro método numérico, dándole una cierta utilidad en una gran diversidad de campos de investigación cubriendo el Cuaternario (y más allá) como la arqueológica, paleoantropología, geomorfología, paleoclimatología u otras disciplinas de Ciencias de la Tierra. Concretamente, el método ESR permite datar carbonatos (p. ej., espeleotemas,

estalagmita/estalactita, calcreta, travertinos, corales, foraminíferos, moluscos terrestres y marinos), fosfatos (p. ej., esmalte dental, apatito geológico), silicatos (p. ej., cuarzos, sílex, minerales arcillosos) o sulfatos (p.ej., yeso, barita). La tabla 1 presenta algunos ejemplos de estudios (con fiabilidad y precisión variable) publicados durante las últimas décadas, mientras los trabajos de síntesis de Ikeya (1993) y Grün (1989) permiten profundizar la cuestión. Dentro de este listado, la datación de dientes fósiles y granos de cuarzo son las aplicaciones más empleadas (Duval *et al.*, 2020). Cada una tiene su especificidad: la primera se caracteriza por la necesidad de combinar datos U/Th y ESR para modelizar la incorporación del uranio en los tejidos dentales, mientras que la segunda se suele basar en el análisis de varias señales ESR asociadas a los centros Aluminio (Al) y Titanio (Ti-H y Ti-Li) dentro de una misma muestra (método de los centros múltiples). El lector encontrará más detalles e información específica sobre la metodología y el potencial de estas dos aplicaciones respectivamente en Duval (2015) y Rixhon *et al.* (2017).

3.2. Rango temporal de aplicación del método

De manera general, se suele considerar que el método ESR puede cubrir todo el Cuaternario, aunque en realidad este rango temporal puede variar según el material datado. Además, conviene diferenciar el rango óptimo de aplicación del rango máximo. Por ejemplo, la mayoría de las dataciones ESR de dientes fósiles cubren un rango entre 50 y 500 ka. En comparación, la datación ESR de cuarzos blanqueados ópticamente suele dar los resultados más fiables entre aproximadamente 50 y 300 ka para la señal Ti-H, y entre 200 ka y 2 Ma para las señales Ti-Li y Al.

El límite superior de aplicación del método depende principalmente: (i) de la capacidad de la muestra a registrar dosis de radiaciones muy débiles (o sea, la muestra debe tener una alta radiosensibilidad), y (ii) del límite

Tabla 1. Ejemplos de aplicaciones geocronológicas recientes.

Table 1. Examples of recent ESR dating application studies.

Material	Muestra datada	Ejemplo de aplicación (referencia)
Carbonato	Espeleotema	Datación de espeleotemas posicionados en la base del relleno sedimentario de la Cueva de Payre, Francia, proporcionando fechas máximas para las ocupaciones neandertales en la cueva (Valladas <i>et al.</i> , 2008).
	Calcreta	Datación de nódulos de calcreta procedente de la sección de Bala, Turquía (Küçükuysal <i>et al.</i> , 2011).
	Coral	Datación de terrazas marinas formadas por corales en Cuba, para poder reconstruir las variaciones del nivel del mar durante el Último Interglaciario (Schielein <i>et al.</i> , 2020).
	Foraminíferos	Datación de foraminíferos procedentes del sedimento del sondeo ártico PS1535 (Hoffmann <i>et al.</i> , 2001).
	Conchas de moluscos (terrestres y marinos)	Datación de terrazas marinas de la costa atlántica de Patagonia (Schellmann y Radtke, 2000). Reconstrucción del marco paleoambiental en el Norte de Eurasia durante el Pleistoceno superior (Molodkov <i>et al.</i> , 2020). Datación de conchas de moluscos terrestres asociadas a niveles de ocupación humana en la cueva Cueva de Treugolnaya (Rusia) (Molodkov <i>et al.</i> , 2001).
Fosfato	Dientes fósiles	Datación de dientes de équidos fósiles del yacimiento achelense de Ambrona, España (Falguères <i>et al.</i> , 2006). Datación de un diente de <i>Homo Antecessor</i> del nivel TD6 de Atapuerca Gran Dolina (Duval <i>et al.</i> , 2018).
	Apatito geológico	Datación de niveles de apatito procedente de procesos diagenéticos post-deposicionales en la cueva de Tabun, Israel (Rink <i>et al.</i> , 2003).
Silicatos	Granos de cuarzo (blaqueados ópticamente)	Datación de granos de cuarzo sedimentarios procedentes de las terrazas fluviales altas del Ebro (Parés <i>et al.</i> , 2021). Datación de granos de cuarzo sedimentarios asociados a actividad tectónica cuaternaria (Moreno <i>et al.</i> , 2021).
	Granos de cuarzo (reseteados por presión y calentamiento)	Datación de cuarzos de falla para la datación directa de la actividad tectónica (Buhay <i>et al.</i> , 1988).
	Canto de cuarcita y cuarzo sedimentario (quemados)	Datación de canto cuarcita y de cuarzo sedimentario quemados como resultado de la actividad antrópica en la localidad paleolítica de Menez Dregan, Francia (Monnier <i>et al.</i> , 1994).
	Sílex	Datación de sílex quemado de las localidades paleolíticas de Nahr Ibrahim y Yabroud (Israel) (Porat y Schwarcz, 1991).
	Cuarzo	Datación de cerámica neolítica procedente de la localidad de Rohrbeck (Alemania) (Bartoll y Ikeya, 1997). El evento datado corresponde a la última calefacción de los minerales arcillosos durante realización de la cerámica.
	Caolinita	Datación de minerales arcillosos formados en sedimentos y paleosuelos asociados a la formación sedimentaria de Içá, Amazonia, Brasil (Allard <i>et al.</i> , 2020).
Sulfatos	Yeso	Datación de yeso procedente de los depósitos evaporíticos de la formación miocena de Ras Mala'ab, Egipto (Abdel-Monem <i>et al.</i> , 2010).
	Barita	Datación de barita procedentes de depósitos de sulfidos formados por actividades hidrotermales en los fondos oceánicos (Toyoda <i>et al.</i> , 2014).

de detección y límite de cuantificación de los instrumentos de medición, y en particular del espectrómetro ESR. En el caso del esmalte dental, se pueden detectar dosis de radiación inferiores a 1mGy (IAEA, 2002), por lo cual el método de datación es potencialmente aplicable a dientes modernos. Este límite de detección es un poco más alto para otros materiales como carbonatos (~2 Gy) o granos de cuarzo (unas decenas de Gy), resultando en límites superiores en torno a 1-2 ka y 10-20 ka respectivamente (García-Vadillo *et al.*, 2021; Bassiakos, 2001).

En comparación, el límite inferior de aplicación del método depende sobre todo de la estabilidad térmica de la señal ESR analizada (ver sección 2.1.3.), aunque la saturación de la señal puede también interferir en el caso de tasas de dosis muy elevadas. También depende de si las muestras y su entorno presentan características adecuadas para su datación. Por ejemplo, la presencia de lixiviación del uranio en los dientes es un factor limitante para su datación (p.ej. Duval *et al.*, 2012). Igualmente, cualquier cambio en el contexto sedimentario de la muestra (retrabajamiento; modificaciones de las condiciones geoquímicas) impide su datación (ver sección 3.3.). Hay ejemplos de datación de dientes fósiles > 2 Ma en yacimientos arqueológicos de Suráfrica (Schwarcz *et al.*, 1994; Herries *et al.* 2020), mientras Laurent *et al.* (1998) dataron cuarzos procedentes de depósitos miocenos del norte de Francia. En comparación, la datación ESR de espeleotemas de la Cueva del Vallonnet permitió alcanzar edades de hasta unos 1,4 Ma (Yokoyama *et al.*, 1988).

3.3. Condicionantes inherentes al uso del método

Por definición, el uso de cualquier método de datación está delimitado por una serie de condicionantes intrínsecos, muchas veces implícitos, y por tanto desconocidos por las personas que no son especialistas del método en cuestión. En el caso del ESR, es importante tomar en cuenta lo siguiente:

1. A diferencia de muchos métodos radiométricos *sensu stricto* (p. ej., C^{14} , U/Th, Ar/Ar) para los cuales solo se necesita analizar la propia muestra para producir una datación, los métodos paleodosimétricos como la OSL, TL y ESR requieren información adicional sobre el entorno sedimentario inmediato de la muestra (típicamente, dentro de una esfera de unos 30 cm radio centrada en la muestra, correspondiendo a la profundidad de penetración aproximada de los rayos gamma en el sedimento) para garantizar una evaluación correcta de la tasa de dosis. En otras palabras, no se puede datar mediante ESR una muestra aislada, encontrada fuera de contexto. En el caso de que la información contextual sea limitada, o si el propio yacimiento/afloramiento ya no es accesible, la incertidumbre asociada a la evaluación de la tasa de dosis puede ser significativa e impactar mucho la edad ESR calculada.
2. La D_e representa una estimación de la dosis total de radiaciones absorbida por la muestra a lo largo del tiempo geológico. Esta estimación puede ser errónea o sesgada si la muestra se ha visto afectada por procesos que conducen (i) a un reseteo parcial o completo de la señal ESR (p. ej., disolución/recristalización, calor, blanqueo óptico, estrés mecánico), (ii) o al aumento de la señal ESR por exposición a una fuente de radiactiva. Estos procesos pueden suceder no solo durante la historia geológica de la muestra (p.ej. proceso de erosión que lleva a la exposición del cuarzo a la luz solar), sino también después de la recogida de la muestra (p. ej., exposición de un diente fósil a rayos X durante un análisis por microtomografía computarizada [μ CT]; Duval y Martín-Francés, 2017), antes o durante la preparación de la muestra, e inducir a una sobrestimación o infravaloración de su edad ESR.
3. La tasa de dosis se evalúa midiendo la radiactividad actual de la muestra y su entorno, y asumiendo que las condiciones actuales son representativas de la historia

pasada, es decir que han sido constantes a lo largo del tiempo, o que han evolucionado siguiendo una tendencia que se puede modelizar con precisión. De lo contrario, si no se detecta, cualquier modificación sustancial de la muestra o su entorno por procesos diagenéticos (p. ej., movilización reciente de uranio, sedimento reabajado de niveles más antiguos, bioturbación) puede potencialmente introducir un sesgo significativo en la evaluación de la tasa de dosis y, por lo tanto, en la edad ESR calculada.

3.4. Fuentes de incertidumbre y precisión del método

El cálculo de edad ESR requiere la evaluación de varios parámetros para estimar con precisión los diferentes componentes de la tasa de dosis. Dependiendo de las características de la muestra (p.ej. tamaño, geometría, sistema abierto/cerrado para el U-238), hasta más de veinte parámetros pueden ser necesarios, incluyendo, entre otros, dosis equivalente, concentración en radioelementos y contenido en agua de la propia muestra y de su entorno, espesor/tamaño de la muestra antes y después de su preparación, posible desequilibrio en la serie del U-238 (ver Grün, 1992). Además, el cálculo de la tasa de dosis cósmica requiere determinar la profundidad de la muestra, como la altitud y coordenadas del yacimiento/punto de muestreo. En resumen, cada parámetro tiene una incertidumbre individual que debe incluirse y propagarse en el cálculo de la edad ESR final. En consecuencia, el error asociado a la edad ESR (habitualmente reportado con un intervalo de confianza de 1σ) se suele situar entre 5 y 15 %.

Por último, teniendo en cuenta el número importante de variables que pueden influir en la edad ESR, cabe destacar que la recogida de la muestra en el campo y su contextualización constituye una fase crucial del procedimiento analítico. En este sentido, Moreno *et al.* (2017) y Richard *et al.* (2017) proporcionan unas pautas para realizar un muestreo óptimo

para las dos aplicaciones más populares del método, la datación ESR de cuarzos y dientes fósiles, y evitar así añadir más incertidumbre al procedimiento analítico.

3.5. Comparación con otros métodos numéricos

Debido al número alto de parámetros involucrados en el cálculo de fecha (ver subsección anterior), los métodos paleodosimétricos como la ESR o la luminiscencia tienen por defecto una precisión significativamente menor en comparación con la de los métodos radiométricos (p.ej., Ar/Ar, C^{14} , U/Th, U/Pb), que puede alcanzar $<1\%$ a 2σ . Sin embargo, la precisión no puede ser el único argumento a la hora de seleccionar un método de datación numérico. Existen muchas situaciones en las que la ESR puede ser especialmente útil, y a veces el único candidato posible.

La aplicabilidad de un método de datación depende de varios factores, como la disponibilidad de materiales datables, el contexto sedimentario o bien la cronología de los depósitos y/o materiales asociados. El radiocarbono, el método numérico más conocido y estandarizado, es sin duda la opción preferida para datar una gran variedad de materiales, incluidos restos fósiles humanos, sobre aproximadamente los últimos 50 ka en zonas templadas. Sin embargo, existen también muchas zonas del globo, y en particular en zonas cálidas, donde el método es aplicable hasta solo unos miles de años debido a la pobre preservación de los restos fósiles (Wood *et al.*, 2016). En este contexto, la ESR es probablemente el método más idóneo para tomar el relevo del radiocarbono y obtener una datación directa y finita de restos humanos, mientras que la mayoría de los métodos numéricos solo pueden proporcionar una datación indirecta a partir de los depósitos o materiales asociados a los fósiles. El método U/Th como U/Pb puede proporcionar dataciones numéricas de alta precisión y resolución en restos fósiles (p.ej. Groucutt *et al.*, 2018; Balter *et al.*, 2008), pero estos resultados suelen ser por defecto

fechas mínimas. Esto se debe a que el método data la incorporación del uranio en los huesos y dientes fósiles. Como son sistemas abiertos (al contrario que los carbonatos kársticos por ejemplo), esta incorporación es como mínimo contemporánea (a escala de tiempos geológicos) a la muerte del organismo, o posterior. En consecuencia, la edad real del resto fósil sería similar o mayor a la datación U/Th o U/Pb obtenida. Sin embargo, la combinación del U/Th con la ESR permite estimar la edad de los dientes fósiles (Grün, 2009). Desde los inicios de los años 1980, el método se aplica básicamente sobre esmalte dental, principalmente de grandes mamíferos, siguiendo un procedimiento relativamente destructivo basado en análisis U/Th en solución y análisis ESR de esmalte pulverizado (en polvo). Sin embargo, desde mediados de la década de 2000, los desarrollos tecnológicos y avances metodológicos han permitido reducir de manera significativa el aspecto destructivo del método, usando una combinación de análisis U/Th por espectrometría de masa acoplado a un sistema de ablación láser (LA-ICP-MS) con análisis ESR de fragmentos de esmalte, abriendo así la posibilidad de fechar muestras muy valiosas, como los dientes humanos, causando un daño mínimo al material fósil (Grün, 2020). De hecho, la ESR se ha convertido en una herramienta muy popular en la última década para datar los numerosos fósiles humanos del Pleistoceno inferior y medio encontrados en varios continentes, como *Homo naledi* (Dirks *et al.*, 2017), *Homo antecessor* (Duval *et al.*, 2018), o los restos de *Homo sapiens* antiguo de Jebel Irhoud en Marruecos (Richter *et al.*, 2017) y Misliya en Israel (Hershkovitz *et al.*, 2018), entre otros ejemplos.

Aunque inicialmente la ESR fuera utilizado como herramienta geocronológica para datar carbonatos kársticos (Ikeya, 1975), este tipo de aplicación se abandonó rápidamente frente al desarrollo del método U/Th durante las siguientes décadas. En particular, el U/Th ofrece resultados más rápidos y precisos que la ESR, y se ha convertido en la mejor opción para datar formaciones carbonatadas de menos de 500 ka. Para depósitos más antiguos,

el método de datación U/Pb puede tomar el relevo si las condiciones lo permiten. Los resultados obtenidos en la Cuna de la Humanidad en Suráfrica, ilustran perfectamente el potencial del U/Pb para datar formaciones de > 1 Ma (Pickering *et al.*, 2019). Sin embargo, otros intentos realizados en los espelotemas de Atapuerca no llegaron a ningún resultado, debido a las débiles concentraciones de uranio y plomo medidas en las muestras (Parés *et al.*, 2018). En este caso concreto, la ESR puede potencialmente convertirse en una interesante opción alternativa, ya que una baja concentración en uranio no solo simplifica la evaluación de la tasa de dosis (dominada por el componente gamma), sino que también permite evitar la saturación de la señal ESR para dosis de radiación altas. En el caso del yacimiento de Atapuerca Gran Dolina, la datación de estos espeleotemas situados a techo de las unidades estratigráficas inferiores TD1 y TD2 permitiría refinar el marco cronológico de los depósitos en la base de la secuencia sedimentaria, y datar con más precisión la apertura de la cueva y el inicio de las ocupaciones humanas asociadas (Duval *et al.*, 2022). Recientemente, un estudio ESR preliminar investigó el potencial de estas muestras para su futura datación (Portugal Gómez, 2021).

En los últimos 10 años, la ESR sobre granos de cuarzo se ha convertido en una herramienta muy popular para datar terrazas fluviales de varias cuencas de la Península Ibérica como las del Ebro (Duval *et al.*, 2015; Parés *et al.*, 2021), Duero (Moreno *et al.*, 2012) o Tajo (Rosina *et al.*, 2014; Gouveia *et al.*, 2020), así como depósitos fluviales o kársticos asociados con evidencia de presencia humana, en Porto Maior y Arbo, Galicia (Méndez-Quintas *et al.*, 2018, 2019), Cuesta de la Bajada, Teruel (Duval *et al.*, 2017) y Atapuerca Gran Dolina, Burgos (Moreno *et al.*, 2015, Duval *et al.*, 2022). Este interés reciente se debe a un conjunto de factores, empezando por el establecimiento de un laboratorio de datación ESR en el CENIEH, inaugurado en 2009, el único de este tipo en España y uno de los pocos en el mundo (Duval *et al.*, 2020). Una serie de mejoras metodológicas han contribuido a

aumentar su fiabilidad y precisión, en particular la utilización sistemática del método de los centros múltiples y la aplicación combinada del ESR con la luminiscencia. Ambos métodos se basan en el mismo material (cuarzo), comparten varias fases del procedimiento analítico (muestreo, preparación de la muestra, evaluación de la tasa de dosis) y datan el mismo evento: la última exposición del sedimento a la luz solar. Los procedimientos estándares utilizados en la datación por luminiscencia suelen permitir alcanzar cronologías de < 500 ka, aunque avances metodológicos mostraron que el método puede datar muestras más antiguas, como lo ilustran los resultados obtenidos en Atapuerca Gran Dolina y Sima del Elefante (Arnold *et al.*, 2015; Duval *et al.*, 2022). En comparación, las señales de ESR en el cuarzo muestran niveles de saturación de radiación más altos que las señales de luminiscencia, por lo que generalmente se considera que la ESR es más adecuada que los procedimientos OSL estándares para datar depósitos del Pleistoceno inferior a medio. El uso combinado de ambos métodos en un lugar determinado permite comparar resultados obtenidos por vías semi-independientes y construir un marco cronoestratigráfico robusto para una sección o un yacimiento determinado. En este sentido, los trabajos en Porto Maior (Galicia) (Méndez-Quintas *et al.*, 2018) y en Cuesta de la Bajada (Teruel) (Duval *et al.*, 2017) son dos ejemplos que permiten hacerse una idea del potencial del método ESR aplicado a granos de cuarzo. Ambos trabajos muestran dataciones por luminiscencia y por ESR mediante los centros Ti en perfecto acuerdo entre 200 y 400 ka. La complementariedad de estos métodos permite también datar secuencias enteras de terrazas fluviales en una zona, utilizando la luminiscencia como método de base y la ESR como complemento para depósitos fuera de su alcance cronológico (p.ej., Cordier *et al.*, 2012) o con señal OSL saturada (del Val *et al.*, 2019).

Dada la amplia gama de materiales que se pueden datar mediante ESR (Tabla 1), el método se puede utilizar potencialmente en casi cualquier ambiente deposicional cuater-

nario (Falguères, 2003). Esto contrasta con la mayoría de los métodos de datación numérica, que suelen estar limitados a contextos más específicos. La ESR es especialmente útil para datar fósiles pleistocenos fuera del rango de aplicabilidad del radiocarbono, o sedimentos del Pleistoceno inferior y medio ubicados en ambientes no volcánicos o no kársticos, lo que excluye el uso de métodos como Ar/Ar, U/Th o U/Pb y Luminiscencia. Además, en contextos donde las condiciones no son las adecuadas para el uso del método de datación basado en los elementos cosmogénicos (p. ej., no hay suficiente contenido de cuarzo en el sedimento; cobertera sedimentaria muy poco potente), la ESR se convierte en el único método de datación numérica disponible para fechar un yacimiento o afloramiento determinado. Esta situación se encuentra frecuentemente en el caso de la datación de yacimientos arqueológicos o de depósitos fluviales en el margen norte y sur del Mediterráneo occidental (p.ej. Duval *et al.*, 2012; Sahnouni *et al.* 2018).

5. Resumen y Conclusiones

En resumen, la ESR es un método de datación numérica muy versátil, que permite datar directamente fósiles (al igual que el radiocarbono), granos de cuarzo (como por la luminiscencia y por los elementos cosmogénicos), y carbonatos (como por el U/Th o U/Pb), lo que le hace aplicable en casi cualquier ambiente sedimentario de los últimos 2,58 Ma. Aunque la ESR alcanza un nivel de precisión significativamente más bajo que otros métodos más utilizados y estandarizados, en muchas situaciones es uno de los pocos, si no el único, método que se puede emplear en un sitio/afloramiento determinado. La ESR permite potencialmente datar una gran variedad de materiales como carbonatos, fosfatos, silicatos o sulfatos, y la datación de cuarzos y dientes fósiles son las aplicaciones más frecuentes del método. Esta gran versatilidad le convierte en un método muy popular en investigaciones en los campos de la evolución humana, arqueología y geomorfología, aunque demos-

tró también su utilidad en estudios de paleoclimatología o paleosismología.

Por fin, más allá de su potencial como herramienta geocronológica, la técnica de espectrometría ESR presenta también especial interés en una gran variedad de estudios relacionados con el periodo Cuaternario. Por ejemplo, puede contribuir a caracterizar y diferenciar varios tipos de cuarzos (p.ej., Dutine *et al.* 2002), lo que resulta muy útil para determinar el origen del sedimento (Dave *et al.*, 2022). Un estudio reciente demostró también el potencial de la ESR en termocronometría, para determinar la cinética de enfriamiento de una roca y cuantificar procesos de exhumación (King *et al.*, 2020). Otro ejemplo, la ESR puede ayudar a evaluar temperatura de combustión de materiales arqueológicos, como la madera (Triantafyllou *et al.*, 2010) o huesos (Walker *et al.*, 2016).

Agradecimientos

MD disfruta de una ayuda Ramón y Cajal RYC2018-025221-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por “FSE Invierte en tu futuro”. El autor quiere dar las gracias a los revisores y al editor por ayudar a mejorar de manera significativa el contenido y la forma del manuscrito.

Bibliografía

- Abdel-Monem, A.A., Abdel-Razek, Y.A., Hassan, G.M., Eissa, H.M., Rasheed, N.M., Morsy, M. (2010). ESR studies and dating of Egyptian gypsum at Ras Mala'ab, Sinai, Egypt. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 165 (1), 39-45. <https://doi.org/10.1080/10420150903410292>
- Allard, T., Pereira, L., Mathian, M., Balan, E., Taitson Bueno, G., Falguères, C., do Nascimento, N.R. (2020). Dating kaolinite from the Neogene Içá Formation and overlying laterites, central Amazonia, Brazil: Constraints for a stratigraphic correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 554, 109818. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109818>
- Arnold, L.J., Demuro, M., Parés, J.M., Pérez-González, A., Arsuaga, J.L., Bermúdez de Castro, J.M., Carbonell, E. (2015). Evaluating the suitability of extended-range luminescence dating techniques over early and Middle Pleistocene timescales: Published datasets and case studies from Atapuerca, Spain. *Quaternary International*, 389, 167-190. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.08.010>
- Balter, V., Blichert-Toft, J., Braga, J., Telouk, P., Thackeray, F., Albarède, F. (2008). U–Pb dating of fossil enamel from the Swartkrans Pleistocene hominid site, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 267 (1–2), 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.039>
- Bartoll, J., Ikeya, M. (1997). ESR dating of pottery: a trial. *Applied Radiation and Isotopes*, 48 (7), 981-984. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00326-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00326-0)
- Bassiakos, Y. (2001). Assessment of the lower ESR dating range in Greek speleothems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247 (3), 629–633. <https://doi.org/10.1023/A:1010619602515>
- Buhay, W.M., Schwarcz, H.P., Grün, R. (1988). ESR dating of fault gouge: The effect of grain size. *Quaternary Science Reviews*, 7 (3), 515-522. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(88\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0277-3791(88)90055-8)
- Cordier, S., Harmand, D., Lauer, T., Voinchet, P., Bahain, J.-J., Frechen, M. (2012). Geochronological reconstruction of the Pleistocene evolution of the Sarre valley (France and Germany) using OSL and ESR dating techniques. *Geomorphology*, 165–166 (0), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.12.038>
- Dave, A. K., Timar-Gabor, A., Kabacińska, Z., Scardia, G., Safaraliev, N., Nigmatova, S., Fitzsimmons, K. E. (2022). A novel proxy for tracking the provenance of dust based on paired E1'-peroxy paramagnetic defect centers in fine-grained quartz. *Geophysical Research Letters*, 49, e2021GL095007. <https://doi.org/10.1029/2021GL095007>
- del Val, M., Duval, M., Medialdea, A., Bateman, M., Moreno, D., Arriolabengoa, M., Aranburu, A., Iriarte, E. (2019). First chronostratigraphic framework of fluvial valleys in the eastern Cantabrian margin of the Iberian Peninsula (Bay of Biscay, Spain). *Quaternary Geochronology*, 49, 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2018.07.001>
- Dirks, P.H.G.M., Roberts, E.M., Hilbert-Wolf, H., Kramers, J.D., Hawks, J., Dosseto, A., Duval, M., Elliott, M., Evans, M., Grün, R., Hellstrom,

- J., Herries, A.I.R., Joannes-Boyau, R., Makubela, T.V., Placzek, C.J., Robbins, J., Spandler, C., Wiersma, J., Woodhead, J., Berger, L.R. (2017). The age of *Homo naledi* and associated sediments in the Rising Star Cave, South Africa. *eLife*, 6:e24231. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin.129.1.002>
- Duttine, M., Villeneuve, G., Bechtel, F., Demazeau, G. (2002). Caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE) de quartz naturels issus de différentes sources. *Comptes Rendus Geoscience*, 334 (13), 949-955. [https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(02\)01845-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01845-X)
- Duval, M. (2014). Dating fossil teeth by Electron Paramagnetic Resonance: how is that possible? *Spectroscopy Europe*, 26 (1), 6-13. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6326-5_71-1
- Duval, M. (2015). Electron Spin Resonance Dating of fossil tooth enamel. En: *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, in (W.J. Rink, J.W. Thompson, eds.), Springer Netherlands, 239-246. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6304-3_71
- Duval, M. (2018). Sobre el potencial de la Resonancia Paramagnética Electrónica como herramienta geocronológica en contexto geoarqueológico: un resumen de 30 años de investigación en la Península Ibérica. *Boletín Geológico y Minero*, 129 (1-2), 35-57. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin.129.1.002>
- Duval, M., Martín-Francés, L. (2017). Quantifying the impact of μ CT-scanning of human fossil teeth on ESR age results. *American Journal of Physical Anthropology*, 163 (1), 205-212. <https://doi.org/10.1002/ajpa.23180>
- Duval, M., Moreno, D., Shao, Q., Voinchet, P., Falguères, C., Bahain, J.-J., Garcia, T., Garcia, J., Martinez, K. (2011). Datación por ESR del yacimiento arqueológico del Pleistoceno inferior de Vallparadís (Terrassa, Cataluña, España). *Trabajos de Prehistoria*, 68, 7-23. <https://doi.org/10.3989/tp.2011.11056>
- Duval, M., Falguères, C., Bahain, J.-J., Grün, R., Shao, Q., Aubert, M., Dolo, J.-M., Agusti, J., Martínez-Navarro, B., Palmqvist, P., Toro-Moyano, I. (2012). On the limits of using combined U-series/ESR method to date fossil teeth from two Early Pleistocene archaeological sites of the Orce area (Guadix-Baza basin, Spain). *Quaternary Research*, 77 (3), 482-491. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2012.01.003>
- Duval, M., Sancho, C., Calle, M., Guilarte, V., Peña-Monné, J.L. (2015). On the interest of using the Multiple Center approach in ESR dating of optically bleached quartz grains: some examples from the Early Pleistocene terraces of the Alcanadre River (Ebro basin, Spain). *Quaternary Geochronology*, 29, 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.06.006>
- Duval, M., Arnold, L.J., Guilarte, V., Demuro, M., Santonja, M., Pérez-González, A. (2017). Electron Spin Resonance dating of optically bleached quartz grains from the Middle Palaeolithic site of Cuesta de la Bajada (Spain) using the multiple centres approach. *Quaternary Geochronology*, 37, 82-96. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.09.006>
- Duval, M., Grün, R., Parés, J.M., Martín-Francés, L., Campaña, I., Rosell, J., Shao, Q., Arsuaga, J.L., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M. (2018). The first direct ESR dating of a hominin tooth from Atapuerca Gran Dolina TD-6 (Spain) supports the antiquity of *Homo antecessor*. *Quaternary Geochronology*, 47, 120-137. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2018.05.001>
- Duval, M., Arnold, L.J., Rixhon G. (2020). Electron Spin Resonance Dating in Quaternary studies: evolution, recent advances and applications. *Quaternary International*, 556, 1-10. Guest Editorial. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.07.044>
- Duval M., Arnold L.J., Demuro M., Parés J.M., Campaña I., Carbonell E., Bermúdez de Castro J.M. (2022). New chronological constraints for the lowermost stratigraphic unit of Atapuerca Gran Dolina (Burgos, N Spain). *Quaternary Geochronology*, 71, 101292. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2022.101292>
- Falguères, C. (2003). ESR dating and the human evolution: contribution to the chronology of the earliest humans in Europe. *Quaternary Science Reviews*, 22 (10-13), 1345-1351. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00047-7)
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Pérez-González, A., Mercier, N., Santonja, M., Dolo, J.-M. (2006). The Lower Acheulian site of Ambrona, Soria (Spain): ages derived from a combined ESR/U-series model. *Journal of Archaeological Science* 33 (2), 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.07.006>
- García-Vadillo, F.J., Duval, M., Canals-Salomó, A., Rodríguez-Álvarez, X.-P., García-Garriga, J., Carbonell-Roura, E. (2021). Contexto cronoestratigráfico y cultural del conjunto lítico de Base Menacho (cuenca del río Guadiana, Badajoz, España): primeros resultados. *Cuaternario y Geomorfología* 35 (3-4), 147-173. <https://doi.org/10.17735/cyg.v35i3-4.89904>

- Gouveia, M.P., Cunha, P.P., Falguères, C., Voinchet, P., Martins, A.A., Bahain, J.-J., Pereira, A. (2020). Electron spin resonance dating of the culminant allostratigraphic unit of the Mondego and Lower Tejo Cenozoic basins (W Iberia), which predates fluvial incision into the basin-fill sediments. *Global and Planetary Change*, 184, 103081. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103081>
- Groucutt, H.S., Grün, R., Zalmout, I.S.A., Drake, N. A., Armitage, S. J., Candy, I., Clark-Wilson, R., Louys, J., Breeze, P.S., Duval, M., Buck, L.T., Kivell, T.L., Pomeroy, E., Stephens, N.B., Stock, J.T., Stewart, M., Price, G.J., Kinsley, L., Sung, W.W., Alsharekh, A., Al-Omari, A., Zahir, M., Memesh, A.M., Abdulshakoor, A.J., Al-Masari, A.M., Bahameem, A.A., Al Murayyi, K.M.S., Zahrani, B., Scerri, E.L.M., Petraglia, M.D. (2018). Homo sapiens in Arabia by 85,000 years ago. *Nature Ecology & Evolution*, 2, 800-809. <https://doi.org/10.1038/s41559-018-0518-2>
- Grün, R. (1989). Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*, 1, 65-109. [https://doi.org/10.1016/1040-6182\(89\)90010-4](https://doi.org/10.1016/1040-6182(89)90010-4)
- Grün, R. (1992). Suggestions for minimum requirements for reporting ESR age estimates. *Ancient TL*, 10(3): 37-41.
- Grün, R. (2007). Electron Spin Resonance Dating. En: *Encyclopedia of Quaternary Science* (S.A. Ellias, ed). Oxford, Elsevier, 1505-1516. <https://doi.org/10.1016/B0-44-452747-8/00058-2>
- Grün, R. (2009). The relevance of parametric U-uptake models in ESR age calculations. *Radiation Measurements*, 44 (5-6), 472-476. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.02.011>
- Grün, R. (2020). A very personal, 35 years long journey in ESR dating. *Quaternary International*, 556, 20-37. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.11.038>
- Grün, R., Schwarcz, H.P., Chadam, J. (1988). ESR dating of tooth enamel: Coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 14 (1-2), 237-241. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(88\)90071-4](https://doi.org/10.1016/1359-0189(88)90071-4)
- Herries, A.I.R., Martin, J.M., Leece, A.B., Adams, J.W., Boschian, G., Joannes-Boyau, R., Edwards, T.R., Mallett, T., Massey, J., Murszewski, A., Neubauer, S., Pickering, R., Strait, D.S., Armstrong, B.J., Baker, S., Caruana, M.V., Denham, T., Hellstrom, J., Moggi-Cecchi, J., Mokobane, S., Penzo-Kajewski, P., Rovinsky, D.S., Schwartz, G.T., Stammers, R.C., Wilson, C., Woodhead, J., Menter, C. (2020). Contemporaneity of *Australopithecus*, *Paranthropus*, and early *Homo erectus* in South Africa. *Science*, 368 (6486), eaaw7293. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7293>
- HersHKovitz, I., Weber, G.W., Quam, R., Duval, M., Grün, R., Kinsley, L., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Valladas, H., Mercier, N., Arsuaga, J.L., Martínón-Torres, M., Bermúdez de Castro, J.M., Fornai, C., Martín-Francés, L., Sarig, R., May, H., Krenn, V.A., Slon, V., Rodríguez, L., García, R., Lorenzo, C., Carretero, J.M., Frumkin, A., Shahack-Gross, R., Bar-Yosef Mayer, D.E., Cui, Y., Wu, X., Peled, N., Groman-Yaroslavski, I., Weissbrod, L., Yeshurun, R., Tsatskin, A., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M. (2018). The Earliest Modern Human outside Africa. *Science*, 359, 456-459. <https://doi.org/10.1126/science.aap8369>
- Hoffmann, D., Woda, C., Strobl, C., Mangini, A. (2001). ESR-dating of the Arctc sediment core PS1535 dose-response and thermal behaviour of the CO₂-signal in foraminifera. *Quaternary Science Reviews*, 20 (5), 1009-1014. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00059-7)
- IAEA (2002). *Use of the Electron Paramagnetic Resonance Dosimetry with Tooth Enamel for Retrospective Dose Assessment*. IAEA-TEC-DOC-1331, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 57 pp.
- Ikeya, M. (1975). Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, 255 (5503), 48-50. <https://doi.org/10.1038/255048a0>
- Ikeya, M. (1993). *New applications of electron spin resonance - dating, dosimetry and microscopy*. World Scientific Publishing, 520 pp. <https://doi.org/10.1142/1854>
- Joannes-Boyau, R., Grün, R. (2010). Decomposition of UV induced ESR spectra in modern and fossil dental enamel fragments. *Ancient TL*, 28 (1), 23-34.
- King, G.E., Tsukamoto, S., Herman, F., Biswas, R.H., Sueoka, S., Tagami, T. (2020). Electron spin resonance (ESR) thermochronometry of the Hida range of the Japanese Alps: validation and future potential. *Geochronology*, 2 (1), 1-15. <https://doi.org/10.5194/gchron-2-1-2020>
- Küçükkuysal, C., Engin, B., Türkmenoğlu, A.G., Aydaş, C. (2011). ESR dating of calcrete nodules from Bala, Ankara (Turkey): Preliminary results. *Applied Radiation and Isotopes*, 69 (2), 492-499. <https://doi.org/10.1016/j.apradi.2010.10.005>

- Laurent, M., Falguères, C., Bahain, J.-J., Rousseau, L., Van Vliet Lanoé, B. (1998). ESR dating of quartz extracted from Quaternary and neogene sediments: Method, potential and actual limits. *Quaternary Geochronology*, 17 (11), 1057–1062. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(97\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(97)00101-7)
- Liu, C.-R., Grün, R. (2011). Fluvio-mechanical resetting of the Al and Ti centres in quartz. *Radiation Measurements*, 46 (10), 1038-1042. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.06.076>
- Méndez-Quintas E., Demuro M., Arnold L.J., Duval M., Pérez-González A., Santonja, M. (2019). Insights into the late stages of the Acheulean technocomplex of Western Iberia from the Arbo site (Galicia, Spain). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 27, 101934. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101934>
- Méndez-Quintas, E., Santonja, M., Pérez-González, A., Duval, M., Demuro, M., Arnold, L.J. (2018). First evidence of an extensive Acheulean large cutting tool accumulation in Europe from Porto Maior (Galicia, Spain). *Scientific Reports*, 8, 3082. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21320-1>
- Molodkov, A. (2001). ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cave-site in the Northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shells. *Quaternary Science Reviews*, 20 (5–9), 1051-1055. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00044-5)
- Molodkov, A. (2020). The Late Pleistocene palaeoenvironmental evolution in Northern Eurasia through the prism of the mollusc shell-based ESR dating evidence. *Quaternary International*, 556, 180-197. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.05.031>
- Moreno, D., Falguères, C., Pérez-González, A., Duval, M., Voinchet, P., Benito-Calvo, A., Ortega, A.I., Bahain, J.-J., Sala, R., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M., Arsuaga, J.L. (2012). ESR chronology of alluvial deposits in the Arlanzón valley (Atapuerca, Spain): Contemporaneity with Atapuerca Gran Dolina site. *Quaternary Geochronology*, 10, 418-423. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.04.018>
- Moreno, D., Falguères, C., Pérez-González, A., Voinchet, P., Ghaleb, B., Despriée, J., Bahain, J.-J., Sala, R., Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M., Arsuaga, J.L. (2015). New radiometric dates on the lowest stratigraphical section (TD1 to TD6) of Gran Dolina site (Atapuerca, Spain). *Quaternary Geochronology*, 30: 535-540. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.05.007>
- Moreno, D., Richard, M., Bahain, J.-J., Duval, M., Falguères, C., Tissoux, H., Voinchet, P. (2017). ESR dating of sedimentary quartz grains: some basic guidelines to ensure optimal sampling conditions. *Quaternaire*, 28 (2), 161-166. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.8008>
- Moreno, D., Gutiérrez, F., del Val, M., 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>
- Monnier, J.L., Hallégouët, B., Hinguant, S., Laurent, M., Auguste, P., Bahain, J.J., Falguères, C., Gebhardt, A., Marguerie, D., Molines, N., Morzadec, H., Yokoyama, Y. (1994). A new regional group of the Lower Palaeolithic in Brittany (France), recently dated by Electron Spin Resonance. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences de Paris*, 319, 155-160.
- Parés, J.M., Álvarez-Posada, C., Sier, M., Moreno, D., Duval, M., Woodhead, J., Ortega, A.I., Campaña, I., Rosell, J., Bermúdez de Castro, J.M., Carbonell, E. (2018). Chronology of the cave interior sediments at Gran Dolina archaeological site, Atapuerca (Spain). *Quaternary Science Reviews*, 186, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.02.004>
- Parés, J.M., Duval, M., Soria-Jáuregui, A., González-Amuchástegui, M.J. (2021). First Chronological Constraints for the High Terraces of the Upper Ebro Catchment. *Quaternary*, 4 (3), 25. <https://doi.org/10.3390/quat4030025>
- Pickering, R., Herries, A.I.R., Woodhead, J.D., Hellstrom, J.C., Green, H.E., Paul, B., Ritzman, T., Strait, D.S., Schoville, B.J., Hancox, P.J. (2019). U–Pb-dated flowstones restrict South African early hominin record to dry climate phases. *Nature*, 565 (7738), 226-229. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0711-0>
- Porat, N., Schwarcz, H.P. (1991). Use of signal subtraction methods in ESR dating of burned flint. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18(1–2), 203-212. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(91\)90114-W](https://doi.org/10.1016/1359-0189(91)90114-W)
- Portugal Gómez, P. (2021) *Análisis petromagnético y ESR de los depósitos inferiores del yacimiento De Gran Dolina, Atapuerca*. Tesis de Master, Universidad de Burgos, Spain. 25 pp.

- Richard, M., Moreno, D., Bahain, J.-J., Duval, M., Falguères, C. (2017). Electron Spin Resonance dating of fossil teeth: some basic guidelines to ensure optimal sampling. *Quaternaire*, 28 (2), 155-159. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.8003>
- Richter, D., Grün, R., Joannes-Boyau, R., Steele, T.E., Amani, F., Rué, M., Fernandes, P., Raynal, J.-P., Geraads, D., Ben-Ncer, A., Hublin, J.-J., McPherron, S.P. (2017). The age of the hominin fossils from Jebel Irhoud, Morocco, and the origins of the Middle Stone Age. *Nature*, 546 (7657), 293-296. <https://doi.org/10.1038/nature22335>
- Rink, W.J., Bartoll, J., Goldberg, P., Ronen, A. (2003). ESR dating of archaeologically relevant authigenic terrestrial apatite veins from Tabun Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science*, 30 (9), 1127-1138. [https://doi.org/10.1016/S0305-4403\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0305-4403(03)00011-6)
- Rixhon, G., Briant, B., Cordier, S., Duval, M., Jones, A., Scholz, D. (2017). Revealing the pace of river landscape evolution at different timescales during the Quaternary: recent developments in numerical dating methods. *Quaternary Science Reviews*, 166, 91-113. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.08.016>
- Rosina, P., Voinchet, P., Bahain, J.-J., Cristovão, J., Falguères, C. (2014). Dating the onset of Lower Tagus River terrace formation using electron spin resonance. *Journal of Quaternary Science*, 29 (2), 153-162. <https://doi.org/10.1002/jqs.2689>
- Sahnouni, M., Parés, J.M., Duval, M., Cáceres, I., Harichane, Z., Van der Made, J., Pérez-González, A., Abdessadok, S., Kandi, N., Derradji, A., Medig, M., Boulaghraif, K., Semaw, S. (2018). 1.9-2.4 million-year-old artefacts and stone tool cutmarked bones from Ain Bouchérit, Algeria. *Science*, 362 (6420), 1297-1301. <https://doi.org/10.1126/science.aau0008>
- Szwarcz, H.P., Grün, R., Tobias, P.V. (1994). ESR dating studies of the australopithecine site of Sterkfontein, South Africa. *Journal of Human Evolution*, 26 (3), 175-181. <https://doi.org/10.1006/jhev.1994.1010>
- Schielein, P., Burrow, C., Pajon, J., Rojas Consuegra, R., Zhao, J.-x., Schellmann, G. (2020). ESR and U-Th dating results for Last Interglacial coral reef terraces at the northern coast of Cuba. *Quaternary International*, 556, 216-229. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.11.041>
- Tissoux, H., Falguères, C., Voinchet, P., Toyoda, S., Bahain, J.J., Despriée, J. (2007). Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment. *Quaternary Geochronology*, 2 (1-4), 367-372. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.04.006>
- Toyoda, S., Fujiwara, T., Uchida, A., Ishibashi, J.-i., Nakai, S., Takamasa, A. (2014). ESR dating of barite in sulphide deposits formed by the sea-floor hydrothermal activities. *Radiation Protection Dosimetry*, 159 (1-4), 203-211. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu136>
- Triantafyllou, M., Papachristodoulou, P., Pournou, A. (2010). Wet charred wood: a preliminary study of the material and its conservation treatments. *Journal of Archaeological Science*, 37 (9), 2277-2283. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.03.025>
- Valladas, H., Mercier, N., Ayliffe, L.K., Falguères, C., Bahain, J.-J., Dolo, J.-M., Froget, Joron, J.-L., Masaoudi, H., Reyss, J.-L., Moncel, M.-H. (2008). Radiometric dates for the Middle Palaeolithic sequence of Payre (Ardèche, France). *Quaternary Geochronology*, 3 (4), 377-389. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2008.01.001>
- Walker, M., Anesin, D., Angelucci, D., Avilés-Fernández, A., Berna, F., Buitrago-López, A., Skinner, A. (2016). Combustion at the late Early Pleistocene site of Cueva Negra del Estrecho del Río Quípar (Murcia, Spain). *Antiquity*, 90 (351), 571-589. <https://doi.org/10.15184/aqy.2016.91>
- Wood, R., Duval, M., Thi Mai Huong, N., Anh Tuan, N., Bacon, A.M., Demetere, F., Düringer, P., Oxenham, M., Piperg, P. (2016). The effect of grain size on carbonate contaminant removal from tooth enamel: towards an improved pretreatment for radiocarbon dating. *Quaternary Geochronology*, 36, 174-187. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.08.010>
- Yokoyama, Y., Bibron, R., Falguères, C. (1988). Datation absolue des planchers stalagmitiques de la grotte du Vallonet à Roquebrune-Cap-Martin (Alpes-Maritimes) France, par la Résonance de Spin Électronique (ESR). *L'Anthropologie*, 92 (2), 429-436.

Recibido el 30 de junio de 2022

Aceptado el 11 de octubre de 2022

