

ALGORITMOS DE CÁLCULO DE EDAD A PARTIR DE RELACIONES DE RACEMIZACIÓN/EPIMERIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS EN PELECÍPODOS MARINOS DEL LITORAL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL

J.E. Ortiz¹, T. Torres¹, R. Julià² y J.F. Llamas¹

¹ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, E.T.S.I. Minas de Madrid, c/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. jeortiz@dinge.upm.es

² Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC), c/ Lluís Solé i Sabarís s/n, 08028 Barcelona

Resumen: Se han determinado los algoritmos de cálculo de edad para relaciones D/L de cinco aminoácidos (isoleucina, leucina, ácido aspártico, fenilalanina y ácido glutámico) analizados en muestras de pelecípodos marinos del género *Glycymeris* procedentes de diversos niveles costeros levantados pleistocenos y holocenos del litoral mediterráneo ibérico. Estos algoritmos permitirán la datación de niveles marinos de zonas con una historia térmica relativamente similar (el litoral mediterráneo). También se ha determinado la validez del uso de valvas de *Glycymeris* para datar mediante el método de racemización de aminoácidos, debido la presencia de individuos de este género en la mayor parte de las localidades estudiadas.

Palabras clave: *Glycymeris*, aminoácidos, depósitos costeros levantados, Pleistoceno, Holoceno, mar Mediterráneo.

Abstract: Age calculation algorithms for D/L ratios of five amino acids (isoleucine, leucine, aspartic acid, phenylalanine and glutamic acid) analyzed in *Glycymeris* valves were determined for the Pleistocene and Holocene raised coastal deposits from Mediterranean coast of Spain. These algorithms allow for the numerical dating of deposits from zones with an almost similar thermal history (i.e. all the Mediterranean area). It has been shown that *Glycymeris* shells are an useful tool for amino acid dating purposes, due to their presence in a large number of beds.

Key words: *Glycymeris*, amino acids, raised coastal deposits, Pleistocene, Holocene, Mediterranean Sea.

Ortiz, J.E., Torres, T., Julià, R. y Llamas, J.F. (2004): Algoritmos de cálculo de edad a partir de relaciones de racemización/epimerización de aminoácidos en pelecípodos marinos del litoral mediterráneo español. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 17 (3-4): 217-227

En las costas ibéricas son relativamente frecuentes los depósitos clásticos gruesos que testimonian la posición en el Pleistoceno y Holoceno de antiguas líneas de costa, cuya posición varió a lo largo del tiempo debido a períodos de alto y bajo nivel del mar. Localmente, estos depósitos también pueden testimoniar episodios neotectónicos de mayor o menor rango. En cualquier caso, se trata de un patrimonio geológico realmente reducido y extraordinariamente sensible a la acción antrópica. De hecho, en la mayor parte de los sitios han desaparecido debido a la construcción de urbanizaciones en zonas que no difieren de las paleolíneas de costa.

Se han publicado numerosos trabajos sobre la geomorfología y evolución de los depósitos marinos levantados del litoral mediterráneo español, entre otros: Baena *et al.* (1981, 1982), Goy y Zazo (1982, 1986, 1988, 1989), Hearty *et al.* (1986), Hearty (1986, 1987), Causse *et al.* (1993), Goy *et al.* (1993), Lario *et al.* (1993), Sillero *et al.* (1993),

Zazo *et al.* (1994, 1997, 2003), Hillaire-Marcel *et al.* (1996), Bardají *et al.* (1997), Fumanal (1997) y Torres *et al.* (2000).

Uno de los principales problemas inherentes a su estudio es el de conocer su edad. En el Mediterráneo, uno de estos episodios, que clásicamente se ha correlacionado con el episodio 5 del oxígeno marino, está caracterizado por la presencia de la denominada fauna del "Complejo Senegalés", correspondiente a un momento de calentamiento del agua del Mediterráneo, entre la que destaca la presencia de *Strombus bubonius* Lamark, *Conus testudinarius* Martini, *Cantharus viverratus* (Kiener), *Stramonita haemastoma* (Linneo), pero que no aparece en sus correlatos atlánticos de la Península Ibérica. Sin embargo, Goy *et al.* (1986), Hearty *et al.* (1986), Causse *et al.* (1993), Zazo (1999) y Zazo *et al.* (2003) sugieren una posible invasión de *Strombus bubonius* durante el episodio 7 del oxígeno. Otros episodios de costas levantadas se caracterizan por la

presencia de una fauna banal con valvas de los géneros *Glycymeris* y *Arca*, entre otros.

Hasta ahora, ante la falta de corales fósiles que sólo aparecen esporádicamente y que constituyen un material ideal de datación, los depósitos costeros levantados se han datado radiométricamente a partir de muestras de moluscos. La datación por ^{14}C , una vez corregido el efecto reservorio del mar, da buenos resultados. La datación por U/Th de moluscos es más problemática ya que prácticamente no asimilan uranio durante su ciclo vital, mientras que los ejemplares fósiles incorporan ocho veces más uranio que los vivos (Kaufman *et al.*, 1971, 1996). La llegada del uranio como ión uranilo (UO^{2+}) es un proceso precoz (*early uptake*) que ocurre a lo largo de los 15 ka posteriores a su muerte del organismo y, además, existe una variación considerable de la concentración de uranio en diferentes partes de la concha. No obstante, hay buenos resultados de datación por el método de U/Th de depósitos del Holoceno inferior de las Islas Canarias (Hillaire-Marcel *et al.*, 1995) o del Pleistoceno de las Islas Baleares (Hillaire-Marcel *et al.*, 1996). Es cierto que la mayoría de los afloramientos de costas levantadas del Cuaternario presentan una cementación carbonatada que hace muy penosa la extracción de muestras. Esta cementación se originó por disolución/precipitación del carbonato de los litoclastos y bioclastos que, ocasionalmente, aparecen simplemente como moldes. Cuando estos afloramientos se excavan para acomodar cimentaciones de edificios, en los huecos creados se aprecia que la cementación, en muchos casos, disminuye en profundidad, se hace irregular (bancos de conglomerado) pudiendo llegar casi a desaparecer. Los clastos están unidos por cementos calcícticos vadados de tipo menisco o estalactítico, indicando que se ha producido un movimiento vadoso del agua meteórica. Este movimiento del agua subterránea se sigue produciendo en las condiciones actuales, de forma que son claramente visibles los halos de contaminación de antiguos pozos negros excavados en estos materiales, lo que lleva a pensar en que hay una movimiento de radionúclidos por difusión en medio macroporoso, afectando las conchas de moluscos. Los corales incorporan uranio durante su proceso vital, pero no abundan.

La datación de depósitos marinos por análisis de la racemización de los aminoácidos contenidos en sus conchas, ha demostrado ser un método fiable y relativamente barato en comparación con los métodos radiométricos (Wehmiller *et al.*, 1982; Belluomini *et al.*, 1986; Hearty, 1986, 1987; Hearty *et al.*, 1986; Dumas *et al.*, 1988; Kaufman, 1992; Wehmiller *et al.*, 1992; Belluomini *et al.*, 1993; Ochietti *et al.*, 1993; Murray-Wallace, 1995; Wehmiller *et al.*, 1995; Torres *et al.*, 2000). Sin embargo la racemización de aminoácidos es un método químico de datación que necesita ser calibrado empleando otros métodos (generalmente radiométricos), para poder es-

tablecer los algoritmos de cálculo de edad de manera fiable. Como la racemización es un proceso que depende de la temperatura, los algoritmos sólo se pueden aplicar en zonas que hayan tenido la misma historia térmica. Además, la racemización depende del género y especie (Murray-Wallace, 1995), por lo que se debe trabajar exclusivamente con muestras de la misma especie o, al menos, del mismo género. Algunos autores usan relaciones de racemización entre géneros distintos, como hace Hearty (1987) en depósitos de Mallorca con *Glycymeris* y *Arca* aunque, según nuestra experiencia, estas relaciones sólo tienen un valor relativo. Para llevar a cabo la calibración es necesario partir de numerosas muestras previamente datadas y de diferentes edades debido a que el proceso de racemización no se comporta de manera lineal.

En este trabajo se presentan los algoritmos de cálculo de edad a partir de las relaciones de racemización de diferentes aminoácidos obtenidos en pelecípodos marinos del género *Glycymeris*, ya que son extremadamente abundantes y están presentes en la mayor parte de los depósitos marinos cuaternarios. Para la calibración, se dataron mediante métodos radiométricos (U/Th y ^{14}C) algunos de los niveles en los que se recogieron conchas de *Glycymeris*.

Situación y Geología

Los depósitos marinos que se han empleado en este estudio se sitúan a lo largo de la costa mediterránea de España, en concreto en las Provincias de Almería y Alicante (Figs. 1 y 2). Sus coordenadas se presentan en la tabla I.

La localidad BHR corresponde a una barra holocena de Roquetas de Mar (Almería) datada por Zazo *et al.* (1994). Es un nivel rico en fauna entre la que destacan los géneros *Glycymeris*, *Arca*, *Purpura*, *Cardium*, *Spondylus* y *Macra*. Se trata 0,5 m de gravas con una intercalación arenosa.

La localidad denominada GA-18 se encuentra en el Llano de Puerto Rey (Garrucha, Almería). La muestra se recogió en una zanja de desagüe que en la actualidad está cerrada. Se trata de 1,1 m de arenas grises con un nivel central de gravas con fauna, principalmente ejemplares de *Glycymeris* sp.

Faro de Huertas-C (FAR-C) es un nivel de terraza marina que aflora en el Cabo de Huertas (Alicante). Estos depósitos fueron previamente descritos y estudiados por Baena *et al.* (1981), Sillero *et al.* (1993)

Muestra	X(UTM)	Y(UTM)	Z(m)
BHR	533,740	4065,200	3,0
GA-18	605,850	4119,600	0,3
FAR-C	726,860	4248,390	2,0
LMR	706,650	4225,130	28,7

Tabla I.- Coordenadas de las localidades empleadas en este trabajo. BHR: Barra holocena de Roquetas de Mar; GA-18: Llano Puerto Rey (Garrucha); FAR-C: Faro de Huertas, nivel C; LMR: La Marina.

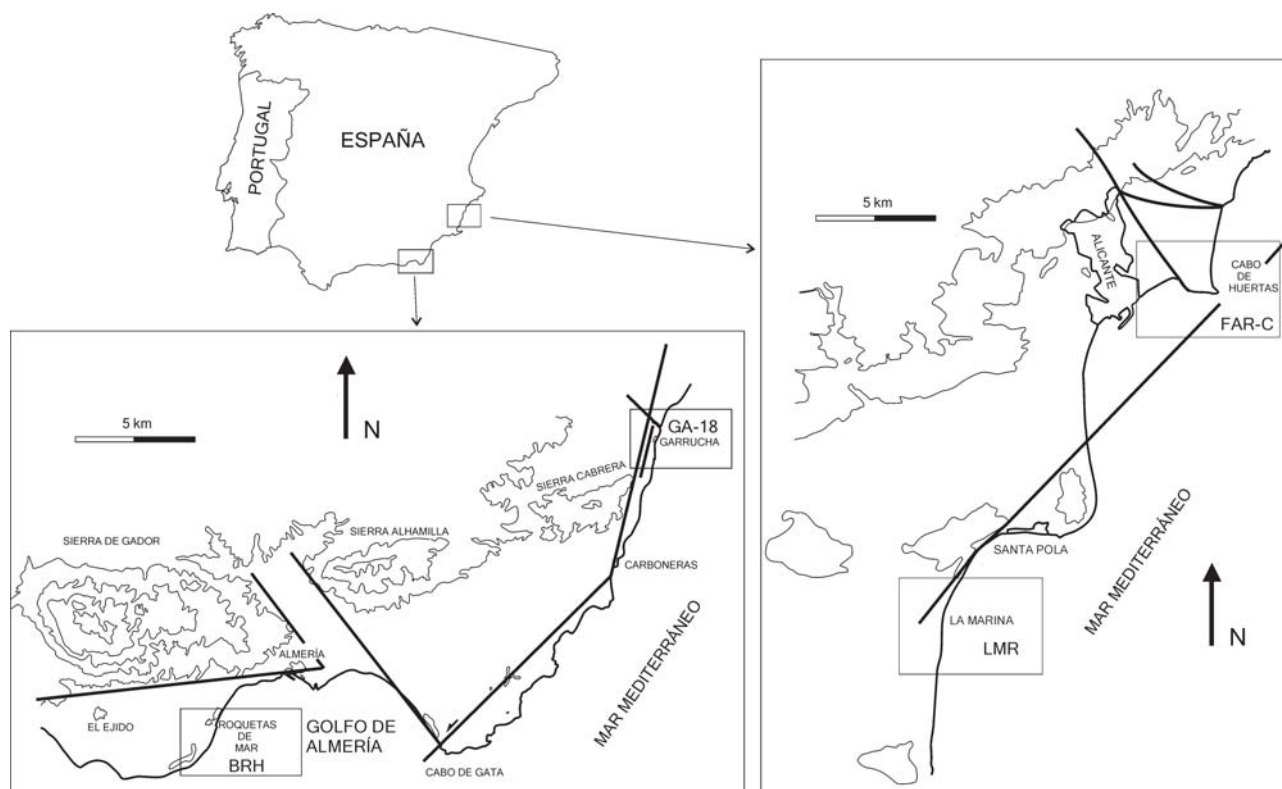


Figura 1.- Situación geográfica de las localidades estudiadas en este trabajo.

y Torres *et al.* (2000). El nivel FAR-C se sitúa 2 m por encima del nivel del mar y en él afloran 1,8 m de arenas bioclásticas cementadas, con un nivel con gravas dispersas junto a ejemplares de *Glycymeris*, *Chlamys*, *Monodonta*, *Cerithium*, *Arca*, *Spondylus* y *Ostrea*, junto con restos del coral *Cladocora caespitosa* (Linneo). La serie finaliza con un nivel de 0.2 m de grava.

Los depósitos de La Marina (LMR) se encuentran en las proximidades de Santa Pola. En la base se encuentra un nivel de 45 cm de arenas de grano fino masivas con restos de *Glycymeris*, *Tellina*, *Cardium* y *Venus*. A techo afloran 15 cm de una biorrudita con restos de *Cladocora caespitosa*, al que siguen 35 cm de biorruditas arenosas también con fauna. La serie acaba con un nivel carbonatado de 5 cm.

Metodología

Para el cálculo de los algoritmos de datación se han empleado muestras de cinco localidades. La existencia de compuestos racémicos se basa en la existencia de isómeros ópticos que son compuestos químicos que, con la misma fórmula y propiedades químicas, tienen el grupo amino a la izquierda o a la derecha. En los seres vivos sólo existen L-aminoácidos (levógiros); cuando mueren, comienza una reacción química denominada racemización, según la cual los L-aminoácidos se transforman en D-aminoácidos. Dicha reacción sigue una cinética reversible de primer orden, hasta que se alcanza el estado racémico en el que la relación D/L es 1. Sin embargo la L-isoleucina, que presenta dos carbonos si-

métricos, se transforma en D-alloisoleucina según un proceso que se conoce como epimerización, y en este caso el equilibrio se alcanza cuando la relación D-alle/L-Ile llega a 1,3.

De cada una de las localidades se han calculado las relaciones de racemización/epimerización de los distintos aminoácidos en un número significativo de muestras individuales de valvas de *Glycymeris* sp. Además, otras muestras fueron datadas mediante el método de racemización de aminoácidos y mediante ^{14}C (GA-18) y U/Th (FAR-C, LMR), con la excepción de una muestra actual que fue analizada para calcular la racemización térmica inducida por el método de preparación de muestras empleado en el L.E.B. La muestra BHR se dató en 3490 ± 220 ka (Zazo *et al.*, 1994) mediante ^{14}C .

Actualmente, en el Mediterráneo coexisten varias especies de *Glycymeris*: *G. glycymeris* (Linneo), *G. pilosa* (Linneo), *G. bimaculata* (Poli) y *G. violacescens* (Lamarck). Son especies comunes en todo el Mediterráneo, poco distinguibles entre sí, especialmente si han perdido el periostraco y están ligeramente rodadas. Por ello, se ha preferido trabajar a nivel taxonómico de género.

Datación por U/Th

Para la datación mediante el método de U/Th de las muestras FAR-C y LMR-1 se seleccionaron corales (*Cladocora caespitosa*). Las muestras se analizaron en el Instituto Jaime Almera (C.S.I.C., Barcelona) por uno de los coautores (R.J.).

El procedimiento de separación química que ha sido utilizado en nuestro laboratorio se basa en el establecido por Bischoff y Fitzpatrick (1991). Este procedimiento comporta la disolución total de la muestra sólida (carbonato) y la incorporación de un radioisótopo de actividad conocida para determinar los rendimientos del proceso de la separación radioquímica. La determinación de las actividades de los distintos radioisótopos se realizó en un equipo de Espectrometría Alfa (ORTEC) con detectores de barrera de silicio, que cuenta con el software necesario para la determinación de las energías específicas de cada radioisótopo y su cuantificación. Para el cálculo de la edad se ha utilizado el programa UDATE2 de Rosenbauer (1991).

Datación por ^{14}C

La datación de la localidad GA-18 mediante el método del ^{14}C de valvas de *Glycymeris* sp. se realizó en los laboratorios Beta Analytic de Florida. Las muestras fueron pretratadas, añadiendo HCl para atacar los carbonatos y recoger el ^{14}C . A continuación se convirtió el CO_2 en benceno (92% C), midiendo el ^{14}C en un contador de centelleo líquido.

Datación por racemización de aminoácidos

Para reducir el error debido al género se han analizando exclusivamente muestras del omnipresente *Glycymeris*. Las valvas se limpiaron en un baño de ultrasonidos y, en su caso, mecánicamente con broca de diamante. Se perforaron con disco de diamante pequeños discos siempre en la zona del umbo, ya que de acuerdo con Hearty (1986), Hearty *et al.* (1986), Goodfriend *et al.* (1997) pueden existir diferencias en las relaciones de racemización hasta de un 30% según la porción de concha muestreada, aunque según Torres *et al.* (1996) estas diferencias no son tan acusadas. A continuación se sumergieron en HCl 2N para eliminar la capa más superficial de su concha (aproximadamente el 30%) y, finalmente, se tomaron 80 mg. Las muestras fueron preparadas y analizadas en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular de la E.T.S.I. Minas de Ma-

drid de acuerdo con el protocolo y método de Goodfriend (1991) y Goodfriend and Meyer (1991) que consiste en:

1) Eliminación de la matriz carbonatada e hidrólisis de los aminoácidos mediante un ataque con HCl 12N (2,9 ml/mg) y 100 ml de HCl 6N, y calentamiento durante 20 h a 100°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, la muestra se desaliniza mediante la adición de HF concentrado (1,25 ml/mg) para hacer precipitar el CaCl_2 .

2) Primera etapa de derivatización con cloruro de tionilo e isopropanol (250 ml) en atmósfera de nitrógeno con calentamiento durante 1 hora a 100°C.

3) Segunda etapa de derivatización con anhídrido trifluoroacético en diclorometano (200 ml), en atmósfera de nitrógeno con calentamiento durante 5 min a 100°C.

Posteriormente la muestra se prepara para su análisis cromatográfico disolviéndola en 100 ml de n-hexano (grado HPLC). El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 A (II) con inyector automático HP 6850, columna Chirasil L-Val de 25 m de longitud y detector de nitrógeno-fósforo (NPD), usando He como gas portador. El análisis comienza a 50°C, temperatura que se mantiene durante 1 min, prosigue con una rampa que aumenta la temperatura a razón de 40°C/min hasta 115°C, permaneciendo en este nivel durante 12 min. Se finaliza con una segunda rampa (3°C/min) hasta alcanzar 180°C, seguida de un tramo isoterma a dicha temperatura durante 20 min. La integración de los cromatogramas se llevó a cabo mediante el programa PEAK 96 (HP).

Resultados y discusión

Los resultados de las dataciones de U/Th y ^{14}C junto con las relaciones D/L de distintos aminoácidos de las muestras empleadas en la calibración se encuentran en la tabla II. Cabe destacar que Hearty (1986) dató en 143±7 ka ejemplares de *Cladocora* sp. mediante el método de U/Th la terraza marina de Cabo de Huertas situada 2 m por encima del nivel del mar (equivalente a FAR-C), edad que coincide con los datos presentados en este trabajo.

Muestra	Edad (ka)	n	D-alle/L-Ile	D/L Leu	D/L Asp	D/L Phe	D/L Glu
Actual	0	3	0,025±0,005	0,026±0,006	0,047±0,008	0,030±0,007	0,026±0,006
BHR	3,490±0,22	8	0,174±0,021	0,174±0,014	0,425±0,027	0,256±0,024	0,192±0,009
GA-18	5,080±0,22	10	0,226±0,046	0,170±0,073	0,513±0,062	0,377±0,063	0,266±0,026
FAR-C	120,514± 15,722	15	0,527±0,081	0,364±0,074	0,570±0,080	0,516±0,073	0,472±0,063
LMR	379 +121-55	10	0,930±0,053	0,667±0,071	0,857±0,045	0,802±0,037	0,767±0,050

D-alle/L-Ile: D-alloisoleucina/L-isoleucina; Leu: leucina; Asp: ácido aspártico; Phe: fenilalanina; Glu: ácido glutámico.
n: número de muestras analizadas mediante racemización de aminoácidos.

Tabla II. Edades y valores de las relaciones D/L de diferentes aminoácidos medidos en conchas de *Glycymeris*. La datación de BHR se encuentra en Zazo *et al.* (1994).

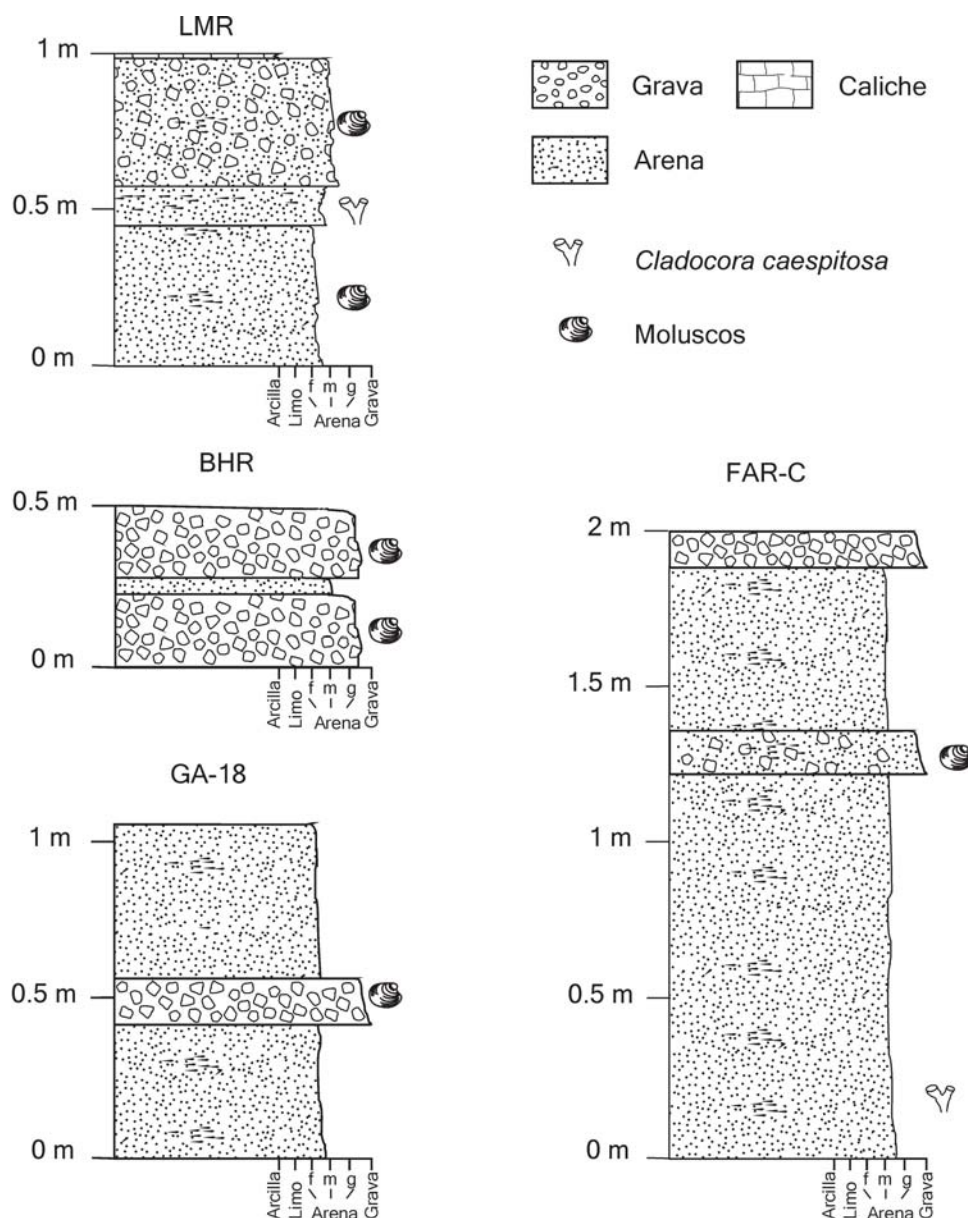


Figura 2.- Secciones estratigráficas de las localidades estudiadas.

Hay correspondencia entre las relaciones de epimerización de la isoleucina de las muestras estudiadas aquí con los aportados por Hearty (1986) y Hearty *et al.* (1986, 1987) en las costas del Mediterráneo, aunque hay que hacer una corrección de valores ya que en este trabajo se analizan con un cromatógrafo de gases, mientras que Hearty empleó un cromatógrafo de líquidos con columna de intercambio iónico. A partir del análisis de muestras de un ejercicio de comparación interlaboratorios (*cf.* Wehmiller, 1984; Torres *et al.*, 1997; datos sin publicar), se ha calculado que para un rango de valores de epimerización de la isoleucina (D-alle/L-Ile) comprendido entre 0,45 y 1,1 habría que sumar aproximadamente 0,10 a las relaciones D-alle/L-Ile obtenidas en cromatografía líquida (HPLC) para encontrar su correlato con

los obtenidos con cromatografía de gases (GC), es decir, $D\text{-alle}/L\text{-Ile}_{GC} = D\text{-alle}/L\text{-Ile}_{HPLC} + 0,10$. Para valores inferiores la diferencia está entre 0 y 0,05. Así, las muestras de *Glycymeris* de la aminozona A (Holoceno) de Hearty (1986), presentan valores de D-alle/L-Ile entre 0,09 y 0,13 cuyos equivalentes en relaciones según análisis por GC serían 0,14-0,18. En las localidades presumiblemente holocenas estudiadas en este trabajo (BHR y GA-18) se han obtenido valores del D-alle/L-Ile_{GC} similares, comprendidos entre 0,17 y 0,22 (tabla II). La aminozona E (Eemiense) de Hearty (1986) queda caracterizada por unos valores de D-alle/L-Ile_{HPLC} en *Glycymeris* entre 0,35 y 0,49 (D-alle/L-Ile_{GC} = 0,40 – 0,59). Las relaciones D-alle/L-Ile_{GC} en *Glycymeris* de zonas de muestreo de este trabajo (FAR-C: ca. 120 ka) son 0,527.

	D-alle/L-Ile	D/L Leu	D/L Asp	D/L Phe	D/L Glu
D-alle/L-Ile	-	0.960	0.897	0.936	0.992
D/L Leu		-	0.906	0.928	0.961
D/L Asp			-	0.847	0.928
D/L Phe				-	0.941
D/L Glu					-

D-alle/L-Ile: D-alloisoleucina/L-isoleucina; Leu: leucina; Asp: ácido aspártico; Phe: fenilalanina; Glu: ácido glutámico.

Tabla III.- Coeficientes de correlación (r) entre las relaciones D/L de diversos aminoácidos obtenidos en muestras de *Glycymeris* recogidas en el litoral mediterráneo español. Todas las correlaciones son significativas ($p < 0.001$).

Debido a que los aminoácidos presentan diferentes velocidades de racemización/epimerización, tradicionalmente, las relaciones de epimerización de la isoleucina se usaron para datar muestras “antiguas”, mientras que el ácido aspártico, que es el aminoácido que racemiza más rápidamente, se ha empleado para datar muestras más recientes. Sin embargo, últimamente algunos autores han usado las relaciones D/L del ácido aspártico de ostrácodos para calcular la edad de muestras de hasta 620 ka (Oviatt *et al.*, 1999) o, incluso 1,1 Ma (Kaufman *et al.*, 2001). Además, Goodfriend (1991) observó elevados valores del coeficiente de correlación entre las relaciones de racemización/epimerización de seis aminoácidos (alanina, prolina, ácido aspártico, metionina, ácido glutámico y fenilalanina) de gasterópodos terrestres del desierto del Negev (Israel). Murray-Wallace y Kimber (1993) encontraron una alta correlación entre las relaciones D/L de la leucina, valina e isoleucina de moluscos marinos de Australia. Torres *et al.* (2000) observaron relaciones de alta correlación entre los ratios D/L de la isoleucina y leucina de moluscos marinos de las costas mediterráneas españolas (*Glycymeris*). Es decir, que un gran número de aminoácidos son adecuados para datar y, aunque unos resultan ser más robustos que otros en sentido geoquímico, es recomendable emplear tantos como sea posible.

En este trabajo se han utilizado las relaciones D/L de la isoleucina, leucina, ácido aspártico, fenilalanina y ácido glutámico para el establecimiento de los algoritmos del cálculo de edad, considerándolos como medida

independiente del mismo parámetro (edad). La elevada correlación entre los valores D/L obtenidos (tabla III) justifica su empleo ya que, de acuerdo con Goodfriend (1991), correlaciones elevadas entre valores de racemización/epimerización de diversos aminoácidos certifican la ausencia de diagénesis temprana. Por tanto, estos coeficientes de correlación son una potente herramienta para eliminar muestras dudosas: cuando no existe una alta correlación entre los valores de racemización/epimerización de los cinco aminoácidos, la muestra se desecha asumiendo efectos tafonómicos diagenéticos o contaminación.

También se realizó un análisis de componentes principales de la matriz de correlación (tabla IV) en el que el eje del primer componente principal (eigenvector) representa el 94% de la covariación de las relaciones D/L. Estos resultados confirman la elevada correspondencia entre las tasas de racemización/epimerización de los cinco aminoácidos medidos en conchas de *Glycymeris*. Por lo tanto, se utilizarán las relaciones D/L de los cinco aminoácidos para establecer los algoritmos del cálculo de edad.

Como se ha indicado anteriormente, para usar como herramienta geocronológica fiable la racemización de aminoácidos se precisa de un calibrado previo. Existen dos modelos de algoritmos de cálculo de edad: los que suponen que la racemización es una reacción química con cinética reversible de primer orden (*first-order reversible kinetics*, FOK) y los que suponen que sigue una cinética parabólica

	Eigenvector 1	Eigenvector 2	Eigenvector 3
D-alle/L-Ile	0,975	-0,089	-0,070
D/L Leu	0,957	-0,011	0,290
D/L Asp	0,950	0,298	-0,061
D/L Phe	0,960	-0,183	-0,078
D/L Glu	0,990	-0,009	-0,077
Porcentaje de la varianza	93,4	2,6	2,1

D-alle/L-Ile: D-alloisoleucina/L-isoleucina; Leu: leucina; Asp: ácido aspártico; Phe: fenilalanina; Glu: ácido glutámico.

Tabla IV.- Análisis de componentes principales de la matriz de correlación de las relaciones D/L de los cinco aminoácidos obtenidos en muestras de *Glycymeris* de la Tabla II, presentando los tres primeros vectores principales (eje de componentes principales) y la proporción de la varianza total.

	1	2	3	4
D-alle/L-Ile	0,981	0,992	0,966	0,994
D/L Leu	0,977	0,986	0,961	0,986
D/L Asp	0,916	0,924	0,808	0,862
D/L Phe	0,946	0,965	0,893	0,942
D/L Glu	0,972	0,984	0,939	0,979

D-alle/L-Ile: D-alloisoleucina/L-isoleucina; Leu: leucina; Asp: ácido aspártico; Phe: fenilalanina; Glu: ácido glutámico.

Tabla V.- Coeficientes de correlación (r) entre la edad y las relaciones D/L de los aminoácidos. Las correlaciones presentadas son las siguientes: 1) relaciones D/L transformados según el modelo de cinética de primer orden vs. edad; 2) relaciones D/L transformados según el modelo de cinética de primer orden vs. raíz cuadrada de la edad; 3) relaciones D/L vs. edad; 4) relaciones D/L vs. raíz cuadrada de la edad (APK). Todas las correlaciones tienen coeficientes de significación $p < 0,001$. En negrita se han representado los coeficientes de correlación más altos.

(APK). Otros autores (Goodfriend *et al.*, 1992, 1995; Ellis *et al.*, 1996; Csapò *et al.*, 1998; Kaufman, 2000; Manley *et al.*, 2000) emplean otras relaciones entre la edad y las relaciones de racemización/epimerización. En la elección del modelo más adecuado para nuestro caso se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones previas.

Para la calibración es necesario emplear el mayor número posible de muestras de diferentes edades debido a que se trata de un proceso no lineal y se pretende obtener la "curva" más fiable que defina el modelo. Cuando el número de muestras datadas no es grande, la calibración se puede simplificar, considerando que la racemización sigue una cinética reversible de primer orden (Mitterer, 1975). En este modelo se toma como variable independiente el tiempo y como variable dependiente el logaritmo neperiano de la función $[(1+D/L)/(1-D/L)]$; en el caso de la isoleucina, la variable dependiente es el logaritmo neperiano de la expresión $0,565/\{0,565-[D-Ile/L-iso/(1+D-Ile/L-iso)]\}$. Sin embargo, parece que la epimerización se comporta según una cinética reversible de primer orden (FOK) únicamente en los estadios iniciales de la diagénesis, hasta relaciones D-alle/L-Ile de 0,3 (Masters y Bada, 1977; Kriausakul y Mitterer, 1980; Miller y Brigham-Grette, 1989) ó 0,5 (Wehmiller y Hare, 1971; Bada y Schroeder, 1972). No obstante, en muestras de huevos de avestruz fósiles y pirolizadas la epimerización sigue el modelo FOK por encima de relaciones de 0,9-1,0 (Brooks *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1991, 1992). Esto se explica porque la velocidad de racemización/epimerización descende, eventualmente, con la edad de la muestra de manera que aparece una relación no lineal entre las relaciones D/L y la edad (Goodfriend, 1991; Collins *et al.*, 1999). Por otro lado, en muestras de gasterópodos continentales de edades comprendidas entre la actualidad y el Pleistoceno medio, las correlaciones más elevadas entre los ratios D/L (ratios D/L de hasta 1,0) de diferentes aminoácidos (leucina, isoleucina, ácido aspártico, fenilalanina y ácido glutámico) y la edad o su raíz cuadrada se obtuvieron según el modelo FOK (Tories *et al.*, 1997).

Mitterer y Kriausakul (1989) modelizaron las reacciones de racemización/epimerización de los aminoácidos de moluscos para los estadios diagenéticos iniciales, según un modelo de cinética parabólica aparente (APK), estableciendo una relación lineal entre la raíz cuadrada de la edad y las relaciones D/L. Sin embargo, esta aproximación parabólica puede ser cuestionable cuando los ratios de D-alle/L-Ile son bajos (muestras jóvenes). Otros autores (Mitterer y Kriausakul, 1989; Murray-Wallace y Kimber, 1993) encontraron que para estadios avanzados de racemización/epimerización (relaciones D/L altos) la correspondencia con los datos empíricos es baja.

Posteriormente, otros autores al aplicar el modelo APK observaron relaciones lineales entre la raíz cuadrada de la edad y las relaciones D-alle/L-Ile a partir de muestras de rangos de edades muy amplios (Murray-Wallace y Kimber, 1993, en muestras de moluscos fósiles que alcanzaban valores de D-alle/L-Ile de hasta 0,93; Hearty y Kaufman, 2000, en muestras de oolitos marinos y conchas con valores D-alle/L-Ile que alcanzaban hasta 0,76; Oches y McCoy, 2000, en muestras de gasterópodos terrestres con valores D-alle/L-Ile de hasta 0,4). El modelo APK también se ha aplicado en otros aminoácidos: leucina (D/L máximo: 0.83) y valina (D/L máximo: 0.83) en moluscos fósiles (hasta 225 ka) del sur de Australia (Murray-Wallace y Kimber, 1993). De forma similar, Oviatt *et al.* (1999) establecieron una relación lineal entre los valores de D/L Asp en muestras de ostrácodos (con valores máximos de hasta 0,55) con la raíz cuadrada del tiempo.

Además de estos modelos descritos (FOK y APK), se han usado otras aproximaciones matemáticas: relaciones lineales entre la edad y la relación D/L Asp (valores hasta 0,27) en muestras de corales (Goodfriend *et al.*, 1992); entre la edad y valores de D/L asp (valores de hasta 0,11) elevados al cubo en muestras de gasterópodos marinos (Goodfriend *et al.*, 1995); entre la edad y los valores de D-alle/L-Ile (de hasta 0,24) determinados en muestras de gasterópodos terrestres (Ellis *et al.*, 1996); entre la edad y relaciones de racemización, con valores de aproxi-

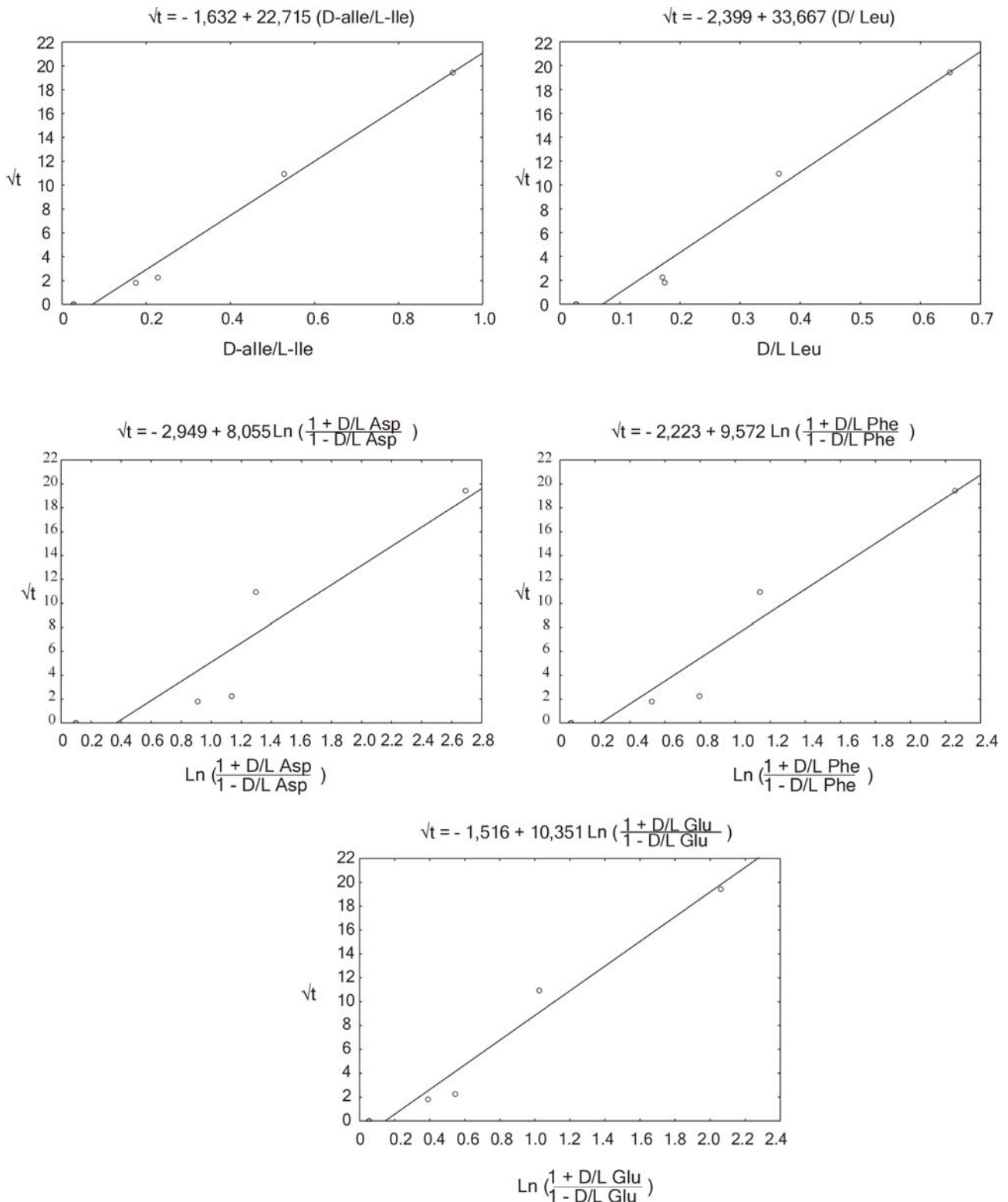


Figura 3.- Algoritmos de cálculo de edad establecidos para *Glycymeris* de las costas mediterráneas españolas. En el caso de la isoleucina y leucina, se han relacionado las relaciones D/L con la raíz cuadrada de la edad. Para el ácido aspártico, fenilalanina y ácido glutámico se ha relacionado la transformación de los relaciones D/L según la cinética de primer orden con la raíz cuadrada de la edad.

madamente 0,7 en diversos aminoácidos (histidina, fenilalanina, ácido aspártico, alanina, isoleucina, valina y ácido glutámico) en restos óseos (Csapò *et al.*, 1998); entre la edad y la función $(1+D/L)/(1-D/L)$

L) elevada a la n-potencia, para el ácido aspártico y el ácido glutámico de muestras de ostrácodos fósiles y pirolizados, con valores hasta de 0,59 (Kaufman, 2000); entre la edad y la función $(1+D/L)/(1-D/L)D/$

L elevada a la n-ésima potencia para relaciones del ácido aspártico obtenidos en muestras de moluscos fósiles y pirolizados, con valores hasta de 0,78 (Manley *et al.*, 2000).

En resumen, “ningún modelo concreto parece que ajuste de forma adecuada el comportamiento general de los aminoácidos en todas las ocasiones. Por lo tanto, se debe elegir un modelo de forma empírica para cada conjunto de muestras, buscando el mejor ajuste” (Goodfriend, 1991, pag 300: “...no one model appears to satisfactorily describe the patterns of each of the amino acids. Consequently a model must be chosen empirically for each data set on the basis of goodness of fit”). De hecho, en el trabajo de Goodfriend (1991), en el que analizó muestras del mismo rango de edad, los modelos de algunos aminoácidos se ajustaban mejor con el APK mientras que para otros el FOK era el mejor.

Por lo tanto, para seleccionar el modelo de cálculo de los algoritmos para muestras de *Glycymeris* de depósitos de costas levantadas del área mediterránea que mejor funcione para los datos de la tabla II, se han empleado diferentes ajustes, comparado sus coeficientes de correlación (tabla V). De acuerdo con los resultados, para la isoleucina y leucina se ha seleccionado el modelo que relaciona las relaciones D/L con el ajuste a la raíz cuadrada del tiempo (cinética APK) ya que son los que presentan los coeficientes de correlación más elevados (tabla V). Para el ácido aspártico, fenilalanina y el ácido glutámico se ha seleccionado el modelo que sigue la cinética de primer orden (FOK) entre relaciones D/L y la raíz cuadrada del tiempo (Fig. 3):

Para la isoleucina:

$$\sqrt{t} = -1,632 + 22,715(D - \text{Ile} / L - \text{Ile})$$

Para la leucina:

$$\sqrt{t} = -2,399 + 33,667(D / L)$$

Para el ácido aspártico:

$$\sqrt{t} = -2,949 + 8,055 \ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - D/L} \right]$$

Para la fenilalanina:

$$\sqrt{t} = -2,223 + 9,572 \ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - D/L} \right]$$

Para el ácido glutámico:

$$\sqrt{t} = -1,516 + 10,351 \ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - D/L} \right]$$

Conclusiones

Se han determinado los algoritmos de cálculo de edad a partir de los ratios de racemización/epimeri-

zación de cinco aminoácidos (isoleucina, leucina, ácido aspártico, fenilalanina y ácido glutámico) de muestras de pelecípodos marinos del género *Glycymeris*, procedentes de niveles costeros levantados cuaternarios del litoral mediterráneo español. Mediante el uso de estos algoritmos se pueden datar niveles marinos de zonas con una historia térmica similar (todo el litoral mediterráneo).

La adecuación de las valvas de *Glycymeris* para datar mediante este método (racemización de aminoácidos) resulta muy prometedora toda vez que estos moluscos son, con diferencia, los más abundantes y, casi siempre, omnipresentes en el Mediterráneo.

Agradecimientos

El presente trabajo está dedicado a la memoria del Dr. Glenn Goodfriend. El Laboratorio de Estadística Biomolecular ha sido financiado por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos.

Referencias

- Baena, J., Goy, J.L., Zazo, C., Dumas, B., Hoyos, M., Martinell, J. y Porta, J. (1981): *Excursión-Mesa redonda sobre el Tirreniense del litoral mediterráneo español*. Union Internationale pour l'étude du Quaternaire, Madrid-Lyon, 75 p.
- Baena J., García-Rodríguez, J., Maldonado A., Uchupi E., Udías A., Wandossell, y Zamarreño I. (1982): *Mapa geológico de la plataforma continental española y zonas adyacentes. Almería-Garrucha and Chella-Los Genoveses*. Servicio de Publicaciones Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 105 p.
- Bada, J.L. y Schroeder R. (1972): Racemization of isoleucine in calcareous marine sediments: kinetics and mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 15: 1-11.
- Bada, J.L. y Protsch, R. (1973): Racemization reaction of aspartic acid and its use in dating fossil bones. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 74: 1331-1334.
- Bardají T., Goy J.L., Silva P.G., Zazo C., Mörner N.A., Somoza L., Dabrio C.J. y Baena J. (1997): The Plio-Pleistocene boundary in south east Spain: A review. *Quaternary International*, 40: 27-32.
- Belluomini G., Branca M., Delitalia L., Pecorini G. y Spano C. (1986): Isoleucine Epimerization Dating of Quaternary Marine Deposits in Sardinia, Italy. *Zeitschrift für Geomorphology*, 62: 109-117.
- Belluomini G., Manfra L. y Proposito A. (1993): Una recente aminocronologia dei depositi marini Pleistocenici dell'area di Montalto di Castro e Tarquinia (Viterbo). *Il Quaternario*, 6(2): 241-248.
- Bischoff, J.L. y Fitzpatrick, J.A. (1991): U-series dating of impure carbonates: an isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 543-554.
- Brooks, A.S., Hare, P.E., Kokis, J.E., Miller, G.H., Ernst, R.D. y Wendorf, F. (1990): Dating Pleistocene archaeological sites by protein diagenesis in ostrich eggshell. *Science*, 248: 60-64.
- Causse Ch., Goy J.L., Zazo C. y Hillaire-Marcel C. (1993) :

- Potential chronologique (Th/U) des faunes Pléistocènes méditerranéennes: Exemple des terrasses marines des régions de Murcie et Alicante (South-Est de l'Espagne). *Geodinamica Acta*, 6 (2): 121-134.
- Collins, M.J., Waite, E.R. y van Duin, A.C.T. (1999): Predicting protein decomposition: the case of aspartic acid racemization kinetics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B*, 354: 51-64
- Csapò, J., Csapó-Kiss, Z. y Csapó, J. Jr. (1998): Use of amino acids for age determination in archaeometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(3): 140-148.
- Dumas B., Guerey P., Harty P.J., Lhenaff R. y Raffy J. (1988): Morphometric Analysis and amino acid geochronology of uplifted shorelines in a tectonic region near Reggio Calabria, South Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 68: 273-289.
- Ellis, G.L., Goodfriend, G.A., Abbott, J.T., Hare, P.E. y Von Endt, D.W. (1996): Assessment of integrity and geochronology of archeological sites using amino acid racemization in land snail shells: examples from Central Texas. *Geoarchaeology*, 11(3): 189-213.
- Fumanal, M.P., Rey, J., Usera, J., Martínez, J., Mateu, G., Blázquez, A.M. y Ferrer, C. (1997): El Proyecto La Nao: Evolución cuaternaria del litoral meridional valenciano. En: *Cuaternario Ibérico* (J. Rodríguez, Ed.) Univ. de Huelva: 98-112.
- Goodfriend, G.A. (1991): Patterns of racemization and epimerization of amino acids in land snail shells over the course of the Holocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 293-302.
- Goodfriend, G.A. (1992): Rapid racemization of aspartic acid in mollusc shells and potential for dating over recent centuries. *Nature*, 357: 399-401.
- Goodfriend, G.A. y Mitterer, R.M. (1988): Late Quaternary land snails from the north coast of Jamaica: local extinctions and climatic change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 63: 293-311.
- Goodfriend, G.A. y Meyer, V. (1991): A Comparative study of the kinetics of amino acid racemization/epimerization in fossil and modern mollusc shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3355-3367.
- Goodfriend, G.A., Hare, P.E. y Druffel, E.R.M. (1992): Aspartic acid racemization and protein diagenesis in corals over the last 350 years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3847-3850.
- Goodfriend, G.A., Kashgarian, M. y Harasewych M.G. (1995): Use of aspartic acid racemization and post-bomb ^{14}C to reconstruct growth rate and longevity of the deep-water slit shell *Entemnotrochus adansonianus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6): 1125-1129.
- Goy, J.L. y Zazo, C. (1982): Niveles marinos cuaternarios y su relación con la neotectónica en el litoral de Almería (España). *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural (Geología)*, 80:171-184.
- Goy, J.L. y Zazo, C. (1986): Synthesis of the Quaternary of the Almería littoral, neotectonic activity and its morphologic features. Western Betics, Spain. *Tectonophysics*, 130: 259-270.
- Goy, J.L. y Zazo, C. (1988): Sequences of Quaternary marine levels in Elche Basin (Eastern Betic Cordillera, Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 68: 301-310.
- Goy, J.L. y Zazo, C. (1989): The role of neotectonics in the morphologic distribution of the Quaternary marine and continental deposits of the Elche Basin, southeast Spain. *Tectonophysics*, 163: 219-225.
- Goy, J.L. y Zazo, C. y Hillaire-Marcel C. (1986): Stratigraphie et chronologie (U/Th) du Tyrrhénien du Sud-Est de l'Espagne. *Zeitschrift für Geomorphology*, 62: 71-82
- Goy, J.L. y Zazo, C., Bardají T., Somoza L., Causse C. y Hillaire-Marcel C. (1993): Eléments d'une chronostratigraphie du Tyrrhénien des régions d'Alicante-Murcie, Sud-Este de l'Espagne. *Geodinamica Acta*, 6: 103-119.
- Hearty, P.J. (1986): An Inventory of Last Interglacial (sensu lato) Age Deposits from the Mediterranean Basin. *Zeitschrift für Geomorphology*, 62: 51-69
- Hearty, P.J. (1987): New data on the Pleistocene of Mallorca. *Quaternary Science Reviews*, 6: 245-257
- Hearty, P.J., Miller, G.H., Stearns, C.E. y Szabo, B.J. (1986): Aminostratigraphy of Quaternary shorelines in the Mediterranean Basin. *Geological Society of America Bulletin*, 97: 850-858.
- Hearty, P.J. y Kaufman, D.S. (2000): Whole-Rock Aminostratigraphy and Quaternary Sea-Level History of the Bahamas. *Quaternary Research*, 54: 163-173.
- Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Gariépy, C., Zazo, C., Hoyos, M. y Goy, J.L. (1995): U-Series dating by the TIMS technique of land Snails from paleosols in the Canary Island. *Quaternary Research*, 44: 276-278.
- Hillaire-Marcel C. Gariépy C. Ghaleb B. Goy J.L. Zazo C. y Cuerda-Barceló 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.
- Kaufman, A., Broecker, W.S., Ku, T.L. y Thurber, D.L. (1971): The status of U-series methods of mollusk dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 1115-1183.
- Kaufman, A., Ghaleb, B., Wehmiller, J.F. y Hillaire-Marcel (1996): Uranium concentration and isotope ratio profiles within Mercenaria shells: geochronological implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3735-3746.
- Kaufman D. S. (1992): Aminostratigraphy of Pliocene-Pleistocene high sea level deposits, Nome coastal plain and adjacent nearshore area, Alaska. *Geological Society of America Bulletin*, 104: 40-52.
- Kaufman, D.S. (2000): Amino acid racemization in ostracodes. En: *Perspectives in Amino Acids and Protein Geochemistry* (G.A. Goodfriend, M.J. Collins, M.L. Fogel, S.A. Macko y J.F. Wehmiller, Eds.). Oxford University Press, New York, 145-160.
- Kaufman, D.S., Forman, S.L., Bright, J. (2001): Age of the Cutler Dam (late Pleistocene) Alloformation, Bonneville Basin. *Quaternary Research*, 56: 322-334.
- Kriausakul, N. y Mitterer, R.M. (1980): Comparison of isoleucine epimerization in a model dipeptide and fossil protein. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 753-758.
- Lario J., Zazo C., Somoza L., Goy J.L., Hoyos M., Silva P.G. y Hernández-Molina F.J. (1993): Los episodios marinos cuaternarios de la costa de Málaga (España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 6(3-4): 41-46.
- Manley, W.F., Miller, G.H. y Czywczynski, J. (2000): Kinetics of aspartic acid racemization in *Mya* and *Hyatella*: modelling age and paleotemperature of high-latitude quaternary mollusks. En: *Perspectives in Amino Acids and Protein Geochemistry* (G.A. Goodfriend, M.J. Collins, M.L. Fogel, S.A. Macko y J.F. Wehmiller, Eds.).

- Oxford University Press, New, 202-218.
- Masters P. y Bada J.L. (1977): Racemization of isoleucine in fossil molluscs from Indian middens and interglacial terraces in Southern California. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 173-183.
- Miller, G.H. y Brigham-Grette, J. (1989): Amino acid geochronology: resolution and precision in carbonate fossils. *Quaternary International*, 1: 111-128.
- Miller, G.H., Wendorf, F., Ernst, R., Schild, R., Close, A.E., Friedman, I. y Schwarcz, H.P. (1991): Dating lacustrine episodes in the eastern Sahara by the epimerization of isoleucine in ostrich eggshells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 84: 175-189.
- Miller, G.H., Beaumont, P.B., Jull, A.J.T. y Jonhson, B. (1992): Pleistocene geochronology and paleothermometry from protein diagenesis in ostrich eggshells: implications for the evolution of modern humans. *Philosophical Transactions Royal Society of London B*, 337: 149-157.
- Mitterer, R. (1975): Ages and diagenetic temperatures of Pleistocene deposits of Florida based upon isoleucine epimerization. *Earth and Planetary Science Letters*, 28: 275-282.
- Mitterer R.M. y Kriasakul N. (1989): Calculation of amino acid racemization ages based on apparent parabolic kinetics. *Quaternary Science Reviews*, 8: 353-357.
- Murray-Wallace C.V. (1995): Aminostratigraphy of Quaternary coastal sequences in Southern Australia: an overview. *Quaternary International*, 26: 69-86.
- Murray-Wallace, C.V. y Kimber, W.L. (1993): Further evidence for apparent «parabolic» racemization kinetics in Quaternary molluscs. *Australian Journal of Earth Sciences*, 40: 313-317.
- Oches, E. y McCoy, W.D. (2000): Historical developments and recent advances in amino acid geochronology applied to loess research: examples from North America, Europe and China. *Earth Science Reviews*, 54: 173-192.
- Ochietti S., Raynal J.P. Pichet P. y Texier P. (1993): Aminostratigraphie du dernier cycle climatique au Maroc atlantique, de Casablanca à Tanger. *Comptes Rendus Academie Science Paris*, 317 (II): 1625-1632.
- Oviatt, C.G., Thompson, R.S., Kaufman, D.S., Bright, J. y Forester, R.M. (1999): Reinterpretation of the Burmester Core, Bonneville Basin, Utah. *Quaternary Research*, 52: 180-184.
- Rosenbauer (1991): UDATE1: a computer program for the calculation of uranium-series isotopic ages. *Computers and Geosciences*, 17 (1): 45-75.
- Sillero, C., Vives, F., Marín, J.M. y Ródenas, A. (1993): Un pequeño testimonio tirreniense en el Cabo de la Huerta. *Cidaris*, 2: 25-29.
- Torres, T., Canoira, L., Coello, F.J., García Alonso, P., García Cortés, A., Llamas, F.J., Mansilla, H., Nestares, T., Peláez, A. y Somoza, L. (1996): Caracterización geoquímica orgánica de los moluscos holocenos del Golfo de Cádiz (Andalucía, España). *Geogaceta*, 19: 150-153.
- Torres T., Llamas J., Canoira L., García-Alonso P., García-Cortés A. y Mansilla H., (1997): Amino acid chronology of the Lower Pleistocene deposits of Venta Micena (Orce, Granada, Andalusia, Spain). *Organic Geochemistry*, 26: 85-97.
- Torres, T., Llamas, J., Canoira, L., Coello, F.J., García-Alonso, P. y Ortiz, J.E. (2000): Aminostratigraphy of two Pleistocene marine sequences from the Mediterranean Coast of Spain: Cabo de Huertas (Alicante) and Garrucha (Almería). En: *Perspectives in Amino Acids and Protein Geochemistry* (G.A. Goodfriend, M.J. Collins, M.L. Fogel, S.A. Macko y J.F. Wehmiller, Eds.). Oxford University Press, New York, 263-278.
- Wehmiller, J.F. (1984): Interlaboratory comparison of amino acid enantiomeric ratios in fossil Pleistocene mollusk. *Quaternary Research*, 22: 109-120.
- Wehmiller, J.F. y Hare, P.E. (1971): Racemization of amino acids in marine sediments. *Science*, 173: 907-911.
- Wehmiller J.F. y Belknap D.F. (1982): Amino Acid Estimates, Quaternary Atlantic Coastal Plain: Comparison with U-Series Dates, Biostratigraphy and Palaeomagnetic Control. *Quaternary Research*, 18: 311-336.
- Wehmiller J.F., York L.L., Belknap D.F. y Snyder S.W. (1992): Theoretical Correlations and Lateral Discontinuities in the Quaternary Aminostratigraphical Record of the U.S. Atlantic Coastal Plain. *Quaternary Research*, 38: 275-291.
- Wehmiller, J.F. (1995): Amino Acid Racemization: Applications in Chemical Taxonomy and Chronostratigraphy of Quaternary Fossils. En: *Skeletal Biomineralization* (J.G. Carter, Ed.). Van Nostrand New York, 536-608.
- Zazo, C. (1999): Interglacial sea levels. *Quaternary International*, 55:101-113.
- Zazo, C., Goy, J.L., Somoza, L., Dabrio, C.J., Belluomini, G., Improta, S., Lario, J., Bardají, T. y Silva, P.G. (1994): Holocene sequence of sea-level fluctuations in relation to climatic trends in the Atlantic-Mediterranean linkage coast. *Journal of Coastal Research*, 10(4): 933-945.
- Zazo C., Goy J.L., Hillaire-Marcel C., Hoyos M., Cuerda J., Ghaleb B., Bardají T., Dabrio C.J., Lario J., Silva P.G., González A., González F. y Soler V. (1997): El nivel del mar y los interglaciales cuaternarios. Su registro en las costas peninsulares e insulares españolas. En: *Cuaternario Ibérico* (J. Rodríguez, Ed.) Univ. de Huelva: 23-32.
- 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 highstands and climate changes. *Marine Geology*, 194: 103-133.

Manuscrito recibido el 19 de abril de 2004

Aceptado el manuscrito revisado el 22 de junio de 2004