

Datación mediante trazas de fisión y análisis multielemental con LA-ICP-MS del fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México)

Fanis Abdullin^{1,*}, Jesús Sole² y Luigi Solari³

¹ Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, México D.F., México.

² Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, México D.F., México.

³ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Apartado Postal 1-742, 76001 Querétaro, Qro., México.

*fanisius@yandex.ru

RESUMEN

Este artículo describe la datación mediante trazas de fisión y el análisis multielemental del fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México) por medio de ablación láser asociada con un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS). Para este apatito se obtuvo una edad promedio de 31.2 ± 0.2 Ma (1σ) utilizando 104 edades de trazas de fisión determinadas en 12 fragmentos diferentes, lo que concuerda perfectamente con el valor aceptado de 31.4 ± 0.5 Ma (1σ). Se realizó una revisión de la literatura sobre la composición química y edad del apatito de Durango, y los resultados obtenidos a lo largo de este estudio (elementos traza, las Tierras Raras y edades de trazas de fisión) son coincidentes con algunos datos publicados. En este trabajo se presenta también una ecuación nueva para calcular la incertidumbre de las edades de trazas de fisión tomando en cuenta todos los errores analíticos. Los resultados obtenidos validan el procedimiento utilizado y permiten que esta metodología pueda ser usada rutinariamente en otros apatitos.

Palabras clave: ablación láser, Tierras Raras, elementos traza, trazas de fisión, apatito, Durango.

ABSTRACT

This paper presents the fission track age and multielemental analysis of the Durango fluorapatite (Cerro de Mercado, Durango, Mexico) performed by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). A mean age of 31.2 ± 0.2 Ma (1σ) was obtained from 104 fission-track ages determined in 12 different fragments, which is in close agreement with the accepted value of 31.4 ± 0.5 Ma (1σ). The literature about the chemical composition and age of the Durango apatite was also reviewed and the results obtained in this study (REE, trace elements and fission-track ages) are consistent with the published data. This study also presents a new equation for calculating the

uncertainty of fission-track ages taking into account all analytical errors. These results validate the procedure used and allow this methodology to be used routinely in other apatites.

Key words: laser ablation, Rare Earth elements, trace elements, fission-track, apatite, Durango.

INTRODUCCIÓN

El análisis de trazas de fisión (TF) en apatitos es un importante termocronómetro de baja temperatura ($60 - 120$ °C) que permite investigar las historias térmicas de rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias y que se puede usar para resolver diversos problemas geológicos en un rango amplio de ambientes geológicos (e.g., Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 1986; Gallagher, 1995; Calmus *et al.*, 1999; Yan *et al.*, 2003; Green y Duddy, 2006; Shen *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Bermúdez *et al.*, 2010; Witt *et al.*, 2012; Qiu *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014). Por ejemplo, es uno de los pocos métodos isotópicos aplicado para reconstruir la evolución termo-tectónica de cuencas sedimentarias (Shen *et al.*, 2009; Witt *et al.*, 2012). El análisis de TF en apatitos permite también reconstruir la historia térmica de una roca incluso en el caso de un sepultamiento y una exhumación adicionales a su exhumación inicial (Zhang *et al.*, 2009). Además, la técnica TF en apatitos se puede usar para estudiar la historia tectónica de regiones geodinámicamente muy complejas (Bermúdez *et al.*, 2010). La datación de apatitos detríticos por TF tiene potencial para determinar la edad estratigráfica y procedencia de sedimentos (Yan *et al.*, 2003). El análisis de TF en apatitos tiene también aplicaciones prácticas para la explotación minera (Liu *et al.*, 2014) y de hidrocarburos (Qiu *et al.*, 2012).

En México hay pocos estudios relacionados con la termocronología de baja temperatura, es decir, TF y (U-Th)/He (e.g., Kowallis *et al.*, 1998; Calmus *et al.*, 1999, 2012; Ducea *et al.*, 2004; Solé y Pi, 2005; Pi *et al.*, 2005; Ratschbacher *et al.*, 2009; Witt *et al.*, 2012). Desarrollar e implementar estos métodos abre nuevos campos de estudio y aplicación a nivel nacional e internacional. Es cada vez más frecuente el uso de la datación mediante TF usando una metodología reciente (e.g., Hasebe

et al., 2004), que consiste en el conteo de trazas espontáneas (*i.e.*, densidad por cm^2) y la determinación directa de la concentración del isótopo ^{238}U con LA-ICP-MS (ablación láser asociada con un espectrómetro de masas con fuente de plasma inductivamente acoplado). La nueva técnica evidentemente tiene algunas ventajas si se compara con el método convencional, el cual requiere más esfuerzo y tiempo debido a la necesidad de irradiar las muestras. Además, la técnica de TF LA-ICP-MS permite al mismo tiempo obtener las concentraciones de otros elementos traza y de elementos de las Tierras Raras (REE).

Este trabajo describe el método alternativo, incluyendo los aspectos de preparación de las muestras, realización de los análisis, una ecuación nueva para calcular los errores de edades TF, así como su aplicación al fluorapatito estándar de Cerro de Mercado (Durango, México). Se comparan los resultados obtenidos (composición química y edad) con datos publicados y se explica la importancia del análisis multielemental en apatitos por medio de LA-ICP-MS.

TEORÍA

Apatitos

El grupo de los apatitos tiene una composición química general $\text{A}_5[\text{PO}_4]_3\text{Z}$, en la cual los cationes (A) son Ca^{2+} , Pb^{2+} y como impurezas isomórficas también pueden ser REE^{3+} , Y^{3+} , Mn^{2+} y Sr^{2+} . Los aniones adicionales (Z) son F, Cl, $[\text{OH}]^-$, O^{2-} y $[\text{CO}_3]^{2-}$. En algunos casos, el anión complejo $[\text{PO}_4]^{3-}$ puede ser sustituido parcialmente por el anión más débil $[\text{SiO}_4]^{4-}$, pero con la combinación del anión más fuerte $[\text{SO}_4]^{2-}$. El apatito es el mineral más común del grupo de los fosfatos en la corteza terrestre y su fórmula química general es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}]$. Los aniones adicionales de F, Cl y OH definen los tres tipos de apatito: fluorapatito, clorapatito e hidroxiapatito, respectivamente. El F-apatito es el que se encuentra más comúnmente en la naturaleza (Betekhtin, 1956).

El contenido promedio de elementos mayores en los F-apatitos es de (% en peso): CaO (55.5), P_2O_5 (42.3), F (3.8), y en los Cl-apatitos: CaO (53.8), P_2O_5 (41.0), Cl (6.8) (Lesnov, 2012). El apatito puede ser de color verde, amarillo, azul, blanco, violeta o transparente. Tiene una dureza de 5 en la escala de Mohs y su densidad varía de 3.15 a 3.23 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Los cristales de apatito por lo general tienen forma de prisma hexagonal bipiramidal o pinacoidal y en rocas metamórficas y sedimentarias se pueden encontrar en formas euhédricas o anhédricas. De los circones se distinguen fácilmente utilizando un microscopio con luz polarizada, ya que los circones tienen colores de interferencia y relieve más altos que los apatitos. En lámina delgada estándar los apatitos aparecen con colores del primer orden y tienen un relieve más alto que el cuarzo. En los ácidos fuertes (*e.g.*, HNO_3 , HCl y H_2SO_4) los apatitos se disuelven, sin embargo, en la naturaleza son suficientemente resistentes al intemperismo físicoquímico y pueden sobrevivir en la superficie terrestre y durante la diagénesis (Betekhtin, 1956; Belousova *et al.*, 2002; Morton y Yaxley, 2007; Lesnov, 2012; Jafarzadeh *et al.*, 2014). Las siguientes características del apatito permiten que sea un mineral excelente para los estudios geoquímicos y las dataciones mediante TF, (U-Th)/He y U-Pb: (1) muchas rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias siliciclasticas contienen este mineral en su composición; (2) presencia de los elementos traza y REE, en particular U y Th; (3) estabilidad química en la superficie terrestre; (4) capacidad de conservar los elementos traza y REE durante la diagénesis.

Datación por trazas de fisión

La fisión espontánea es una forma de la desintegración radioactiva de isótopos pesados que ocurre sin excitación externa, es decir, es un proceso natural (Flerov y Petrzhak, 1940). En geología, la datación

con TF se utilizó por primera vez a inicios de la década de 1960 (Price y Walker, 1962, 1963; Fleischer *et al.*, 1965). La fisión espontánea de un núcleo del ^{238}U produce dos nuevos núcleos que son expulsados en sentido contrario generando un defecto aproximadamente lineal (traza de fisión) en la estructura cristalina. Las trazas de fisión en minerales tienen direcciones aleatorias. La vida media de la fisión espontánea del ^{238}U es de $(8.2 \pm 0.1) \times 10^{15}$ a (Holden y Hoffman, 2000). Atacando químicamente (*etching*) los cristales pulidos de apatito u otro mineral, las trazas se revelan y alcanzan un tamaño visible en el microscopio óptico. En los minerales, la zona con defectos producidos por la fisión se mantiene después de que los núcleos se hayan detenido, sin embargo, un incremento de la temperatura puede hacer que estos defectos desaparezcan ya que los átomos desplazados vuelven a su posición inicial en la red cristalina. A este proceso de acortamiento de trazas se le llama borrado térmico o *annealing* (*e.g.*, Wagner y Van den Haute, 1992). Para los apatitos comunes (*i.e.*, F-apatitos), la zona entre los 60 y 120 °C es la zona en la que las trazas sufren un borrado térmico parcial y tienen longitudes variables (menos de $16 \pm 1 \mu\text{m}$) que se conoce como PAZ (*Partial Annealing Zone*, *e.g.*, Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 1986). Eso significa que el borrado parcial reduce las edades aparentes y acorta las longitudes de las trazas, mientras que el borrado total (más de 120 °C) reinicializa la edad TF de apatito hasta ~ 0 Ma. En otras palabras, la temperatura efectiva de cierre para los apatitos es igual a 110 ± 10 °C (Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 1986; Gallagher, 1995). A diferencia de los apatitos, los circones que se utilizan también comúnmente para las dataciones por TF tienen una temperatura de cierre de $\sim 240 \pm 30$ °C (Brandon *et al.*, 1998; Bernet y Garver, 2005) y se aplican por lo general para la termocronología de rocas ígneas o metamórficas y para determinar la procedencia y edad estratigráfica de sedimentos (*e.g.*, Bernet *et al.*, 2004; Bernet y Garver, 2005; Solov'ev y Rogov, 2010).

En todos los minerales la temperatura de cierre es función de la tasa de enfriamiento, pues el concepto de la temperatura de cierre se basa en la teoría de difusión de los átomos a través de un sólido (Dodson, 1973). Se sabe también que los apatitos con alto contenido de cloro (≥ 3 % en peso) son más resistentes al borrado térmico que los apatitos con contenidos de cloro entre 0 y 1% en peso (*e.g.*, Ketcham *et al.*, 1999). Como alternativa para no tener que determinar la concentración de cloro en apatito, se puede calibrar la temperatura de cierre con otro parámetro, llamado D_{par} (Donelick *et al.*, 2005). Los valores de D_{par} se miden utilizando un microscopio óptico (luz reflejada) y son iguales a la longitud de las figuras de corrosión (*etch pits*) que se forman en la superficie pulida de los apatitos después de atacarlos químicamente. Estas figuras de corrosión representan figuras geométricas formadas por la intersección del microagujero del ataque químico con la superficie pulida del apatito y son de formas hexagonales alargadas que tienen la misma dirección que el eje C cristalográfico. Entre D_{par} y la concentración de cloro existe una correlación positiva y D_{par} se puede utilizar como una herramienta semicuantitativa para determinar la concentración del cloro (Ketcham *et al.*, 1999; Donelick *et al.*, 2005), por lo tanto cualquier de los dos parámetros cinéticos se puede usar para determinar la temperatura de cierre de apatitos y las características del borrado parcial de las trazas. Los apatitos con $D_{\text{par}} \sim 1.50 \mu\text{m}$ y Cl < 1 % en peso tienen una temperatura de cierre de ~ 110 °C (suponiendo una tasa de enfriamiento de 10 °C/Ma), mientras que para los apatitos con $D_{\text{par}} \geq 3.00 \mu\text{m}$ y/o Cl ≥ 3 % en peso la temperatura de cierre puede aumentar hasta los 150 °C o más (Ketcham *et al.*, 1999; Donelick *et al.*, 2005). Esto significa también que en teoría los Cl-apatitos deben tener una PAZ con temperaturas más elevadas en comparación con los F-apatitos, probablemente alrededor de 90 – 160 °C. Es muy importante, sobre todo para los apatitos detriticos, separarlos en diferentes poblaciones según las concentraciones de cloro (microsonda electrónica).

nica de barrido, EPMA) o los valores de D_{par} (microscopía óptica).

Las trazas espontáneas en un mineral se generan durante el tiempo geológico (proceso natural), mientras que las trazas inducidas se forman por la fisión del ^{235}U por la irradiación de las muestras con neutrones térmicos en un reactor (proceso artificial, Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 1986; Wagner y Van den Haute, 1992; Gallagher, 1995). La cantidad de trazas espontáneas principalmente depende del contenido de uranio en el cristal, y del tiempo durante el cual este cristal ha estado a una temperatura suficientemente baja para que sus trazas se preserven. La cantidad de trazas inducidas sirve para calcular la concentración del ^{235}U en el cristal, que está relacionada directamente con la concentración del ^{238}U ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$; Steiger y Jäger, 1977). La edad obtenida por TF indica el tiempo mínimo durante el cual se han acumulado las trazas observables hoy en un mineral (e.g., Gallagher, 1995). Para calcular la edad TF con el método convencional es necesario obtener las densidades de los dos tipos de trazas (ρ_s – espontáneas y ρ_i – inducidas). Las trazas inducidas después de la irradiación de la muestra se registran en un detector externo (muscovita con un contenido del uranio <1 ppm), el cual, al igual que la muestra, debe ser atacado químicamente. Este método se denomina de detector externo (EDM – External Detector Method, e.g., Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 1986; Wagner y Van den Haute, 1992; Gallagher, 1995; Jonckheere *et al.*, 1993; Jonckheere y Van den Haute, 1996). A través de las densidades de trazas espontáneas e inducidas en un mineral se puede obtener la concentración del uranio en este mineral. Entonces, sabiendo la densidad de las trazas espontáneas y las constantes del decaimiento total del ^{238}U (λ_D) y por la fisión espontánea del ^{238}U (λ_f), y la concentración del ^{238}U , es posible obtener la edad del mineral.

En comparación con la técnica EDM, es relativamente fácil medir la concentración del ^{238}U en los apatitos con LA-ICP-MS (usando las relaciones $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$ o $^{238}\text{U}/^{44}\text{Ca}$). Las primeras dataciones de apatitos y circones con el método alternativo (LA-ICP-MS) fueron obtenidas por Cox *et al.* (2000) y Svojtka y Košler (2002). Resultó que las edades obtenidas con los métodos convencional y alternativo son prácticamente iguales. Por ejemplo, en dos grupos de circones analizados con el método EDM se obtuvieron edades de 231 ± 13 (1 σ) Ma y 218 ± 15 (1 σ) Ma, mientras que con el método TF LA-ICP-MS los mismos circones se dataron en 238 ± 12 (1 σ) Ma y 214 ± 9 (1 σ) Ma, respectivamente (Svojtka y Košler, 2002). Más tarde, Hasebe *et al.* (2004) y Donelick *et al.* (2005) desarrollaron la metodología alternativa usando LA-ICP-MS.

MATERIAL DE REFERENCIA

La selección de un mineral de referencia es un punto muy importante para dataciones y análisis químicos. En este trabajo se escogió el fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México). Los cristales de este mineral son de color amarillo y son muy transparentes. Sus tamaños pueden ser de 1 – 3 cm, por lo que son fáciles de colectar para utilizarlos en los experimentos de laboratorio. El apatito de Durango (DUR) no es un mineral de referencia ideal, pues algunos cristales pueden tener inclusiones y zonación de algunos elementos químicos (e.g., Boyce y Hodges, 2005). Sin embargo, es suficientemente homogéneo y su composición química no es muy variable, lo que permite que sea un mineral de referencia confiable internacionalmente para análisis químicos y dataciones mediante TF, (U-Th)/He y U-Pb. Goldoff *et al.* (2012) analizaron los elementos mayores en el fluorapatito DUR con EPMA y proponen la siguiente composición promedio en % en peso ($\pm 1\sigma$): CaO (54.5 ± 0.3), P₂O₅ (41.6 ± 0.3), F (3.4 ± 0.1) y Cl (0.43), dando un total de 100%. De acuerdo con Young *et al.* (1969), los granos enteros del DUR tienen de 9.7 a 12.3 ppm de U y de 167 a 238 ppm de Th. Solé y Pi (2005) determinaron mediante ICP-MS (en solución) las

concentraciones promedio de U (13.5 ppm) y Th (255.5 ppm) y las de otros elementos traza y REE. Los análisis puntuales con LA-ICP-MS indican que las concentraciones del U y Th en el DUR normalmente varían en los rangos 10 – 15 ppm y 200 – 330 ppm, respectivamente (Belousova *et al.*, 2002; Hasebe *et al.*, 2004; Boyce y Hodges, 2005).

Los apatitos DUR se encuentran en depósitos de hierro asociados con rocas volcánicas que tienen una edad K/Ar de 31.4 ± 0.5 (1 σ) Ma (Naeser y Fleischer, 1975), recalculada por Green (1985) usando las constantes de decaimiento de Steiger y Jäger (1977). De acuerdo con los datos de (U-Th)/He de Farley (2002) la edad del DUR es de 32 ± 1 (1 σ) Ma. Las rocas volcánicas del Cerro de Mercado fueron fechadas también mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y los resultados indican una edad de 31.4 ± 0.1 (1 σ) Ma (McDowell *et al.*, 2005). Para el apatito DUR, Solé y Pi (2005) obtuvieron la misma edad de 31.4 ± 1.0 (1 σ) Ma mediante el sistema (U-Th)/He. Jonckheere *et al.* (1993), usando las densidades de trazas obtenidas por distintos operadores,fecharon el fluorapatito DUR por TF convencional en diferentes cortes de cristal (basal y prismático) y determinaron que las edades varían en un rango de 29 – 33 Ma, dando una edad promedio de 31.4 ± 0.5 (1 σ) Ma. Hasebe *et al.* (2004) determinaron las concentraciones de ^{238}U con LA-ICP-MS en 11 *spots* para el fluorapatito DUR y por primera vez reportaron una edad aceptable de 29.7 ± 1.9 (1 σ) Ma usando el método TF alternativo. Chew y Donelick (2012) con TF LA-ICP-MS (más de 500 *spots*) y usando directamente las relaciones corregidas de $^{238}\text{U}_{\text{cps}}/^{43}\text{Ca}_{\text{cps}}$ para este apatito obtuvieron una edad de 31.4 ± 0.7 (1 σ) Ma. Recientemente, Chew *et al.* (2014) dataron el fluorapatito DUR con el método U-Pb LA-ICP-MS y proponen una edad de 31.8 ± 0.2 (1 σ) Ma. En general, las edades reportadas mediante diferentes métodos isotópicos para las rocas volcánicas y el fluorapatito DUR son coincidentes dentro de los márgenes de incertidumbre y se puede resumir que hasta la fecha la edad estándar para el apatito DUR se sigue tomando como 31.4 ± 0.5 (1 σ) Ma.

EXPERIMENTOS Y METODOLOGÍA

Preparación de muestras y estudios ópticos

Para los experimentos se seleccionaron más de 15 fragmentos del apatito DUR con tamaños de 500 a 1500 μm en diámetro, procedentes de un único cristal de unos 2 cm de longitud. Observando bajo un microscopio binocular y usando unas pinzas de acero, los fragmentos fueron adheridos con cinta de doble cara a una base dentro de un aro de plástico de 2.5 cm de diámetro, el cual se llenó con resina epóxica (EpoFix), en una proporción preestablecida de resina/catalizador (7/1). El tiempo de solidificación completa de la mezcla es de 12 horas. Luego, la cara de la probeta con los cristales montados se pulió primero con lijas húmedas de número P1500/2500 (12.6/8.3 μm de carburo de silicio) para desbastar. El pulido se terminó gradualmente usando suspensiones de áluminia de 5, 1, 0.25 y 0.05 μm . Todo el proceso se realizó manualmente y cada vez, al cambiar el paño y el abrasivo, la probeta se limpió con agua destilada en un baño ultrasónico durante ~10 min. Al final, la probeta se limpió con alcohol y se secó al aire libre (30 min). Durante todo el proceso de preparación de la probeta es necesario controlar la calidad del pulido bajo un microscopio óptico con luz reflejada. El pulido debe ser lo más perfecto posible (el equivalente a un pulido para microsonda electrónica o mejor), de lo contrario será complicado observar las trazas espontáneas después de la reacción química. Todos los pasos de la preparación de muestra se realizaron en el Laboratorio de Separación de Minerales del Instituto de Geología, UNAM. El ataque químico (*etching*) se realizó usando la metodología convencional, con 5.5 M HNO₃ (20 ± 0.5 s; 21 ± 1 °C, e.g., Donelick *et al.*, 2005). Al terminar el ataque

químico, la probeta se limpió inmediatamente con agua destilada y se secó al aire libre.

Después del ataque químico, el análisis TF empieza con la observación de las trazas espontáneas bajo un microscopio óptico de luz transmitida. En este estudio se usó un Olympus BX51 instalado en el Instituto de Geología, UNAM. Se utilizó un software general de tratamiento de imágenes (ImageProPlus) para mediciones de áreas, etc., el cual permite también realizar un conteo semiautomático de trazas espontáneas. La escala de medición del software se calibró para los objetivos usando una lámina micrométrica. La datación por TF LA-ICP-MS requiere muestreos puntuales con láser dentro de los mismos campos para los cuales se calcularon las densidades de trazas espontáneas (Hasebe *et al.*, 2004; Donelick *et al.*, 2005; Chew y Donelick, 2012). La selección del área para el conteo de trazas depende principalmente del tamaño de cristal y de la homogeneidad de la distribución de trazas. Para el conteo de trazas se usaron oculares 15× y objetivos 40× y 100× con un aumento total de 600× y 1500×, respectivamente. La observación detallada de los apatitos montados permitió seleccionar 12 fragmentos sin inclusiones visibles y con una distribución de trazas aparentemente homogénea. En los primeros nueve fragmentos de DUR se escogió un campo con área (S) de 150×200 μm^2 para el conteo de trazas. Partiendo de la superficie analizada S (30,000 μm^2) y del número de trazas espontáneas registradas (N_s) se obtuvieron las densidades de trazas (p_s) para cada fragmento contando los dos tipos de trazas, superficiales y confinadas. Los valores de p_s se expresaron en número por cm^2 . En los últimos tres fragmentos las densidades se obtuvieron en áreas más grandes (47,040, 89,340 y 87,750 μm^2).

Mediciones de elementos con LA-ICP-MS

Las mediciones de las concentraciones de elementos traza y REE se realizaron en el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Centro de Geociencias, UNAM, utilizando un sistema de ablación láser de excímeros Resonetics M050 193 nm ArF, acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). Para la ablación se usó una fluencia de 6 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, un *spot* de ablación de 44 μm de diámetro y una frecuencia de 5 Hz. De acuerdo con mediciones previas (Solari *et al.*, 2010), la tasa de penetración es de 0.15 μm por cada disparo. En un tiempo de ablación de 30 segundos, la penetración corresponde a unos 22 μm . Los isótopos y elementos medidos son ^{43}Ca , ^{44}Ca , Mn, Sr, Y, REE, Th y ^{238}U . Por cada 10 *spots* en DUR se realizaron 1 – 2 *spots* en el vidrio NIST612 de composición elemental conocida. Los resultados obtenidos usando NIST612 fueron normalizados al estándar interno de ^{43}Ca tomando un promedio de CaO para DUR de 54.5% (Goldoff *et al.*, 2012). Se analizaron un total de 104 *spots* en 12 fragmentos de DUR, en los dominios en los cuales se contaron previamente las trazas espontáneas (Figuras 1a y 1b). Los elementos de las primeras 54 ablaciones se midieron con un ICP-MS Thermo Xseries II y los otros 50 *spots* se analizaron con un Thermo iCAP Q.

Cálculo de edades y errores

Según Hasebe *et al.* (2004), la ecuación general para calcular las edades (t) directamente a partir de la densidad de trazas espontáneas (p_s) contenido del ^{238}U es:

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \frac{p_s \lambda_D M}{\lambda_f N_A \text{U}^{238} 10^{-6} d R_{SP}} \right) \quad (1)$$

en donde, p_s es la densidad de trazas espontáneas (en cm^{-2}); ^{238}U es la concentración del isótopo ^{238}U en ppm medida con LA-ICP-MS; λ_D es la constante de decaimiento total del ^{238}U ($1.55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$; Jaffey

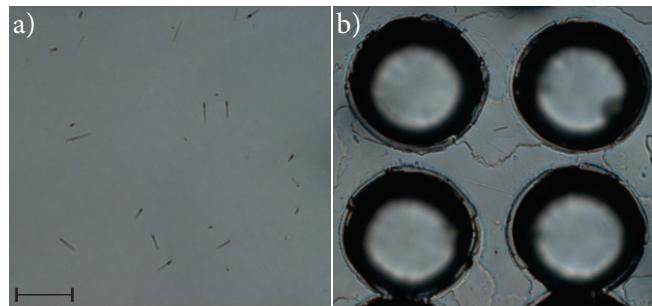


Figura 1. a) Fotografía de las trazas de fisión espontánea en el fluorapatito de Durango después del ataque químico (*etching*). b) Fotografía tomada después del análisis con ablación láser (LA-ICP-MS). La escala es de 20 μm . Los diámetros del *spot* corresponden a ~45 – 49 μm .

et al., 1971); M es la masa del ^{238}U (238.0508); λ_f es la constante de decaimiento por fisión espontánea del ^{238}U . La constante λ_f no está determinada exactamente hasta ahora y nosotros hemos escogido el valor de $(8.45 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ recomendado por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*; Holden y Hoffman, 2000). Este valor es el mismo que han aplicado muchos autores para las dataciones por TF tanto con el método convencional como con la técnica de LA-ICP-MS (*e.g.*, Bernet *et al.*, 2004; Hasebe *et al.*, 2004, 2009; Hadler *et al.*, 2009) y coincide perfectamente con los valores de λ_f obtenidos experimentalmente usando diferentes métodos (*e.g.*, Spadavecchia y Hahn, 1967; Gallikker *et al.*, 1970; Guedes *et al.*, 2003; Yoshioka *et al.*, 2005). N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); d es la densidad promedio de los apatitos ($3.19 \pm 0.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; Betekhtin, 1956; Hasebe *et al.*, 2004, 2009); el factor R_{SP} representa la mitad de la longitud promedio de las trazas espontáneas en apatitos de rocas enfriadas rápidamente y sin consecuentes perturbaciones térmicas, *i.e.*, de rocas volcánicas (típicamente es de $15 \pm 0.5 \mu\text{m}$; Gleadow *et al.*, 1986; Chew y Donelick, 2012). Por lo tanto, se considera que R_{SP} es igual a $(7.5 \pm 0.25) \times 10^{-4} \text{ cm}$ (Hasebe *et al.*, 2004, 2009).

Para calcular la incertidumbre total generada por el uso de la Ecuación 1 hemos propagado la desviación estándar de cada variable mediante derivación parcial, obteniendo las siguientes ecuaciones nuevas:

$$W = \frac{10^6 M p_s}{10^6 \lambda_D M p_s + d N_A R_{SP} \text{U}^{238} \lambda_f} \quad (2)$$

$$\sigma^2(t) = W \left[\left(\frac{\sigma(\lambda_f)}{\lambda_f} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(d)}{d} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(R_{SP})}{R_{SP}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(\text{U}^{238})}{\text{U}^{238}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(p_s)}{p_s} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Se observa que la varianza $\sigma^2(t)$ de la edad es la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar relativas multiplicada por un factor (W). La sesión con LA-ICP-MS mostró que los errores analíticos $\pm 1\sigma$ para el ^{238}U son menores al 1%. Es probable que haya una variación natural en el contenido de CaO de $54.5 \pm 0.5\%$ en peso (~1%) en el fluorapatito DUR, por lo tanto hemos tomado la incertidumbre total del ^{238}U como la suma entre de la precisión analítica y la incertidumbre generada por la variación del CaO, lo que al final da una incertidumbre total para el ^{238}U de ~2%.

Tabla 1. Concentraciones mínimas (Mín), promedio y máximas (Máx), con sus desviaciones estándares (Desv. Est.), de elementos traza y REE (en ppm) calculadas tomando en cuenta 104 análisis puntuales (*spot*) por medio de LA-ICP-MS. Los datos * [2] son los valores promedio tomados de Solé y Pi (2005).

	Mn	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	^{238}U	Th/U
Mín	87.2	465	724	3321	4886	400	1371	192	17.1	182	20.7	115	23.0	58.6	8.5	39.4	4.6	208	11.4	16.1
Promedio:	91.0	499	800	3613	5287	446	1532	217	18.8	208	23.3	131	25.9	69.1	8.8	45.7	5.3	225	12.0	18.6
Máx	93.5	532	1000	4508	6317	498	1695	247	20.0	241	27.7	169	33.0	91.1	9.2	62.0	6.9	265	15.2	19.4
Desv. Est.	1.2	12	49	224	305	16	56	10	0.6	11	1.2	10	1.8	5.9	0.1	4.0	0.4	11	0.7	0.6
Datos * [2]		502	940	4070	6000	493	1700	244	22.1	187	28.0	152	29.2	83.3	10.8	52.9	6.2	256	13.5	18.8

RESULTADOS

Composición química

Las concentraciones mínimas, máximas y promedio, junto con las desviaciones estándar (SD), de los elementos traza y REE obtenidos en 104 *spots* se presentan en la Tabla 1. El contenido del ^{238}U es de 11.4 – 15.2 ppm y su promedio es de 12.0 ± 0.7 ppm (1 SD). La concentración del Th varía de 208 a 265 ppm con un promedio de 225 ± 11 ppm (1 SD). Las relaciones Th/U son de 16.1 – 19.4. Los errores analíticos $\pm 2\sigma$ para los elementos Mn, Y, Sr y los REE ligeros (LREE) están entre 0.5 y 1.5%, mientras que para Th, ^{238}U y los REE pesados son de 1 – 2%. Unas ligeras discordancias entre nuestros resultados y los datos de Solé y Pi (2005) medidos por ICP-MS en solución se pueden ver en la Tabla 1 y en los patrones de Y+(REE) (Figura 2) normalizados a los valores de la condrita C1 de McDonough y Sun (1995). La diferencia entre los resultados obtenidos por LA-ICP-MS y los obtenidos por ICP-MS en solución se debe a que Solé y Pi (2005) determinaron la composición en mineral total (200 mg), mientras que en este estudio los análisis químicos fueron puntuales en diferentes fragmentos escogidos al azar, y como se mencionó anteriormente, el fluorapatito DUR puede presentar zonación elemental. En este estudio los REE se analizaron con el fin de comparar las concentraciones obtenidas con los datos publicados y verificar la calidad de las mediciones por LA-ICP-MS. Como se puede ver en la Figura 2, los patrones de los REE normalizados muestran un enriquecimiento relativo de los LREE con anomalías negativas del Eu muy marcadas (el valor de Eu/Eu* es menor que 0.3, donde Eu* = $(\text{Sm}+\text{Gd})/2$, todos los valores normalizados al condrito C1). Este tipo de comportamiento de las REE es muy común en apatitos de depósitos de hierro, como por ejemplo, en el apatito de DUR (e.g., Belousova *et al.*, 2002; Lesnov, 2012).

Edades por trazas de fisión

En los fragmentos DUR, la densidad de trazas espontáneas varía de 0.1733×10^6 a $0.1956 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, sólo en el fragmento DUR8 se encontró una densidad de $0.2333 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (Tabla 2). Finalmente, se obtuvo una densidad promedio de $(0.1922 \pm 0.0124) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. La densidad de trazas espontáneas puede variar en un cierto rango dependiendo del corte del cristal, del tiempo de ataque químico y de la experiencia del operador. Para el apatito DUR la variación común de p_s es de $(0.18 - 0.22) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, aunque las p_s mínima y máxima pueden ser de $0.15 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ y $0.25 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, respectivamente (Jonckheere *et al.*, 1993; Jonckheere y Van den Haute, 1996).

Las 104 edades con sus errores $\pm 1\sigma$ (4 – 6%) obtenidas a partir de los análisis puntuales varían entre 28 y 33 Ma (Tabla 2, Figura 3a). La variación en las edades de diferentes fragmentos del fluorapatito DUR también fue observada por Solé y Pi (2005) usando el método (U-Th)/He. En el fragmento DUR8 las concentraciones son elevadas en comparación con el resto de los fragmentos (Figura 3b), para el ^{238}U es de 14.3 – 15.2 ppm, lo que se esperaba obtener antes de la sesión con LA-ICP-MS, a partir de su densidad de trazas elevada (0.2333×10^6

cm^{-2}) (Figura 3c). Las edades obtenidas en el DUR8 son prácticamente iguales a las edades de otros fragmentos (Tabla 2, Figura 3a). La edad promedio para el fluorapatito DUR se calculó con la ayuda de Isoplot (Ludwig, 2008) tomando en cuenta las 104 edades con sus errores. Se obtuvo una edad promedio de 31.2 ± 0.2 (1 σ) Ma con un valor de la media cuadrática de las desviaciones ponderadas (MSWD, *Mean square of weighted deviates*) de 0.60 y una probabilidad de 1.000 (Figura 3a). El valor de MSWD menor a 1 indica que los errores de las edades individuales están ligeramente sobreestimados.

DISCUSIÓN

Los resultados químicos obtenidos para el fluorapatito DUR en este trabajo son concordantes con los datos publicados (e.g., Young *et al.*, 1969; Belousova *et al.*, 2002; Hasebe *et al.*, 2004, 2009; Boyce y Hodges, 2005; Solé y Pi, 2005). La mayoría de las edades calculadas en diferentes puntos para el DUR se encuentran dentro del margen de error de la edad de referencia (31.4 ± 0.5 Ma), dando finalmente una edad promedio de 31.2 ± 0.2 Ma (Figuras 3a y 4). La reproducibilidad de los datos obtenidos a lo largo de este estudio es mejor que un 1%. En general, las edades TF para el fluorapatito de DUR determinadas anteriormente mediante LA-ICP-MS son 1-2 Ma más jóvenes que la edad de referencia (e.g., Hasebe *et al.*, 2004; Hadler *et al.*, 2009). Nuestros resultados coinciden perfectamente con la edad aceptada (Figura 4) y probablemente eso tiene que ver con los siguientes factores: a) la cantidad de fragmentos utilizados y el número de análisis puntuales, lo cual juega un papel importante en la estadística; b) las mejoras analíticas instrumentales de los últimos años, especialmente para los equipos ICP-MS; c) las mejoras de los sistemas de ablación láser ocurridas en los últimos 10 años. Por ejemplo, Hasebe *et al.* (2004) utilizaron un láser de estado sólido de 266 nm de longitud de onda,

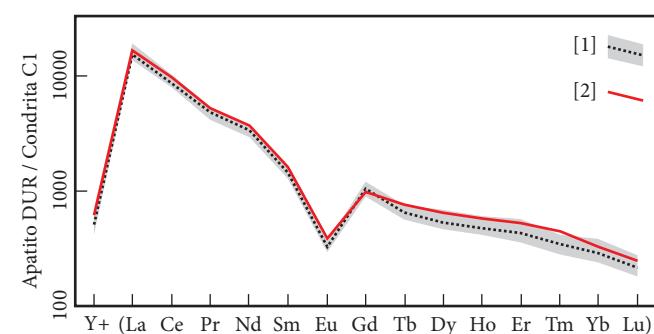


Figura 2. Patrones de Y+(REE) del fluorapatito de Durango normalizados a la condrita C1 (McDonough y Sun, 1995). El campo gris indica la dispersión de los patrones de los 104 *spots* y la línea punteada [1] es el patrón de los valores promedio. La línea roja sólida [2] representa los valores promedio obtenidos con ICP-MS (solución) por Solé y Pi (2005).

Tabla 2. Edades de trazas de fisión del fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México). N_{frag} – número del fragmento estudiado, N_s – número de trazas espontáneas con probables errores registradas en el área S, N_{LA} – número del análisis puntual (*spot*) con LA-ICP-MS, p_s – densidad de trazas espontáneas, ^{238}U – concentración del isótopo en ppm, t_{TF} – edades de trazas de fisión con sus errores expresados como $\pm 1\sigma$.

N_{frag}	S (μm^2)	N_s	N_{LA}	$p_s (10^6 \cdot \text{cm}^{-2})$	^{238}U (ppm)	t_{TF} (Ma)	$\pm 1\sigma$ (Ma)
DUR 1	30,000	52 ± 2	1	0.1733 ± 0.0067	11.82 ± 0.24	28.6	1.6
			2	0.1733 ± 0.0067	11.90 ± 0.24	28.4	1.6
			3	0.1733 ± 0.0067	11.95 ± 0.24	28.3	1.6
			4	0.1733 ± 0.0067	12.57 ± 0.25	26.9	1.5
			5	0.1733 ± 0.0067	12.33 ± 0.25	27.4	1.6
			6	0.1733 ± 0.0067	11.55 ± 0.23	29.3	1.7
DUR 2	30,000	57 ± 2	7	0.1900 ± 0.0067	11.85 ± 0.24	31.3	1.7
			8	0.1900 ± 0.0067	11.75 ± 0.24	31.5	1.7
			9	0.1900 ± 0.0067	11.96 ± 0.24	31.0	1.7
			10	0.1900 ± 0.0067	11.58 ± 0.23	32.0	1.8
			11	0.1900 ± 0.0067	12.04 ± 0.24	30.8	1.7
			12	0.1900 ± 0.0067	11.86 ± 0.24	31.2	1.7
DUR 3	30,000	54 ± 2	13	0.1800 ± 0.0067	11.75 ± 0.24	29.9	1.7
			14	0.1800 ± 0.0067	11.87 ± 0.24	29.6	1.7
			15	0.1800 ± 0.0067	11.82 ± 0.24	29.7	1.7
			16	0.1800 ± 0.0067	12.09 ± 0.24	29.0	1.6
			17	0.1800 ± 0.0067	11.78 ± 0.24	29.8	1.7
			18	0.1800 ± 0.0067	12.04 ± 0.24	29.2	1.6
DUR 4	30,000	57 ± 2	19	0.1900 ± 0.0067	11.85 ± 0.24	31.3	1.7
			20	0.1900 ± 0.0067	11.58 ± 0.23	32.0	1.8
			21	0.1900 ± 0.0067	11.43 ± 0.23	32.4	1.8
			22	0.1900 ± 0.0067	12.37 ± 0.25	30.0	1.7
			23	0.1900 ± 0.0067	11.68 ± 0.23	31.7	1.7
			24	0.1900 ± 0.0067	11.89 ± 0.24	31.2	1.7
DUR 5	30,000	58 ± 2	25	0.1933 ± 0.0067	11.84 ± 0.24	31.8	1.7
			26	0.1933 ± 0.0067	11.84 ± 0.24	31.8	1.7
			27	0.1933 ± 0.0067	11.79 ± 0.24	32.0	1.8
			28	0.1933 ± 0.0067	12.63 ± 0.25	29.9	1.6
			29	0.1933 ± 0.0067	12.41 ± 0.25	30.4	1.7
			30	0.1933 ± 0.0067	11.62 ± 0.23	32.5	1.8
DUR 6	30,000	55 ± 2	31	0.1833 ± 0.0067	11.38 ± 0.23	31.4	1.8
			32	0.1833 ± 0.0067	11.45 ± 0.23	31.2	1.7
			33	0.1833 ± 0.0067	11.52 ± 0.23	31.0	1.7
			34	0.1833 ± 0.0067	11.51 ± 0.23	31.1	1.7
			35	0.1833 ± 0.0067	11.63 ± 0.23	30.8	1.7
			36	0.1833 ± 0.0067	11.78 ± 0.24	30.4	1.7
DUR 7	30,000	53 ± 2	37	0.1767 ± 0.0067	11.67 ± 0.23	29.5	1.7
			38	0.1767 ± 0.0067	11.72 ± 0.23	29.4	1.7
			39	0.1767 ± 0.0067	11.84 ± 0.24	29.1	1.7
			40	0.1767 ± 0.0067	11.51 ± 0.23	29.9	1.7
			41	0.1767 ± 0.0067	11.44 ± 0.23	30.1	1.7
			42	0.1767 ± 0.0067	12.39 ± 0.25	27.8	1.6
DUR 8	30,000	70 ± 2	43	0.2333 ± 0.0067	14.52 ± 0.29	31.3	1.6
			44	0.2333 ± 0.0067	15.22 ± 0.30	29.9	1.5
			45	0.2333 ± 0.0067	14.76 ± 0.30	30.8	1.6
			46	0.2333 ± 0.0067	14.61 ± 0.29	31.2	1.6
			47	0.2333 ± 0.0067	14.32 ± 0.29	31.8	1.6
			48	0.2333 ± 0.0067	14.89 ± 0.30	30.6	1.6
DUR 9	30,000	56 ± 2	49	0.1867 ± 0.0067	11.88 ± 0.24	30.7	1.7
			50	0.1867 ± 0.0067	11.96 ± 0.24	30.4	1.7
			51	0.1867 ± 0.0067	11.82 ± 0.24	30.8	1.7

continúa

Tabla 2 (continuación). Edades de trazas de fisión del fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México). N_{frag} – número del fragmento estudiado, N_s – número de trazas espontáneas con probables errores registradas en el área S, N_{LA} – número del análisis puntual (*spot*) con LA-ICP-MS, p_s – densidad de trazas espontáneas, ^{238}U – concentración del isótopo en ppm, t_{TF} – edades de trazas de fisión con sus errores expresados como $\pm 1\sigma$.

N_{frag}	S (μm^2)	N_s	N_{LA}	$p_s (10^6 \cdot \text{cm}^{-2})$	^{238}U (ppm)	$t_{\text{TF}} (\text{Ma})$	$\pm 1\sigma (\text{Ma})$
DUR 9 <i>continuación</i>	30,000	56 ± 2	52	0.1867 ± 0.0067	11.52 ± 0.23	31.6	1.8
			53	0.1867 ± 0.0067	11.40 ± 0.23	31.9	1.8
			54	0.1867 ± 0.0067	11.46 ± 0.23	31.8	1.8
DUR 10	47,040	92 ± 2	55	0.1956 ± 0.0043	11.95 ± 0.20	31.9	1.5
			56	0.1956 ± 0.0043	12.10 ± 0.22	31.5	1.5
			57	0.1956 ± 0.0043	11.88 ± 0.19	32.1	1.5
			58	0.1956 ± 0.0043	12.03 ± 0.21	31.7	1.5
			59	0.1956 ± 0.0043	11.98 ± 0.20	31.8	1.5
			60	0.1956 ± 0.0043	12.17 ± 0.20	31.3	1.4
			61	0.1956 ± 0.0043	11.84 ± 0.19	32.2	1.5
			62	0.1956 ± 0.0043	11.80 ± 0.19	32.3	1.5
			63	0.1956 ± 0.0043	12.10 ± 0.20	31.5	1.5
			64	0.1956 ± 0.0043	11.83 ± 0.18	32.2	1.5
DUR 11	89,340	174 ± 3	65	0.1948 ± 0.0034	11.89 ± 0.20	31.9	1.4
			66	0.1948 ± 0.0034	11.95 ± 0.19	31.8	1.4
			67	0.1948 ± 0.0034	11.07 ± 0.20	34.3	1.5
			68	0.1948 ± 0.0034	11.99 ± 0.20	31.7	1.4
			69	0.1948 ± 0.0034	12.08 ± 0.20	31.4	1.4
			70	0.1948 ± 0.0034	12.18 ± 0.19	31.2	1.4
			71	0.1948 ± 0.0034	12.11 ± 0.18	31.4	1.4
			72	0.1948 ± 0.0034	11.87 ± 0.18	32.0	1.4
			73	0.1948 ± 0.0034	12.07 ± 0.19	31.5	1.4
			74	0.1948 ± 0.0034	12.26 ± 0.19	31.0	1.4
			75	0.1948 ± 0.0034	12.09 ± 0.20	31.4	1.4
			76	0.1948 ± 0.0034	11.73 ± 0.19	32.4	1.4
			77	0.1948 ± 0.0034	11.87 ± 0.20	32.0	1.4
			78	0.1948 ± 0.0034	11.91 ± 0.19	31.9	1.4
			79	0.1948 ± 0.0034	12.11 ± 0.19	31.4	1.4
			80	0.1948 ± 0.0034	12.04 ± 0.19	31.6	1.4
			81	0.1948 ± 0.0034	12.13 ± 0.22	31.3	1.4
			82	0.1948 ± 0.0034	11.87 ± 0.18	32.0	1.4
			83	0.1948 ± 0.0034	12.00 ± 0.19	31.7	1.4
			84	0.1948 ± 0.0034	11.90 ± 0.20	31.9	1.4
DUR 12	87,750	171 ± 3	85	0.1949 ± 0.0034	12.42 ± 0.18	30.6	1.3
			86	0.1949 ± 0.0034	12.03 ± 0.18	31.6	1.4
			87	0.1949 ± 0.0034	11.80 ± 0.18	32.2	1.4
			88	0.1949 ± 0.0034	12.04 ± 0.19	31.6	1.4
			89	0.1949 ± 0.0034	12.20 ± 0.21	31.2	1.4
			90	0.1949 ± 0.0034	11.80 ± 0.20	32.2	1.4
			91	0.1949 ± 0.0034	11.86 ± 0.20	32.0	1.4
			92	0.1949 ± 0.0034	11.57 ± 0.19	32.8	1.5
			93	0.1949 ± 0.0034	11.71 ± 0.17	32.5	1.4
			94	0.1949 ± 0.0034	11.93 ± 0.19	31.9	1.4
			95	0.1949 ± 0.0034	12.14 ± 0.18	31.3	1.4
			96	0.1949 ± 0.0034	11.95 ± 0.19	31.8	1.4
			97	0.1949 ± 0.0034	12.07 ± 0.22	31.5	1.4
			98	0.1949 ± 0.0034	12.13 ± 0.21	31.3	1.4
			99	0.1949 ± 0.0034	11.52 ± 0.18	33.0	1.5
			100	0.1949 ± 0.0034	12.05 ± 0.20	31.5	1.4
			101	0.1949 ± 0.0034	11.86 ± 0.18	32.0	1.4
			102	0.1949 ± 0.0034	11.78 ± 0.20	32.3	1.4
			103	0.1949 ± 0.0034	11.88 ± 0.19	32.0	1.4
			104	0.1949 ± 0.0034	11.84 ± 0.20	32.1	1.4

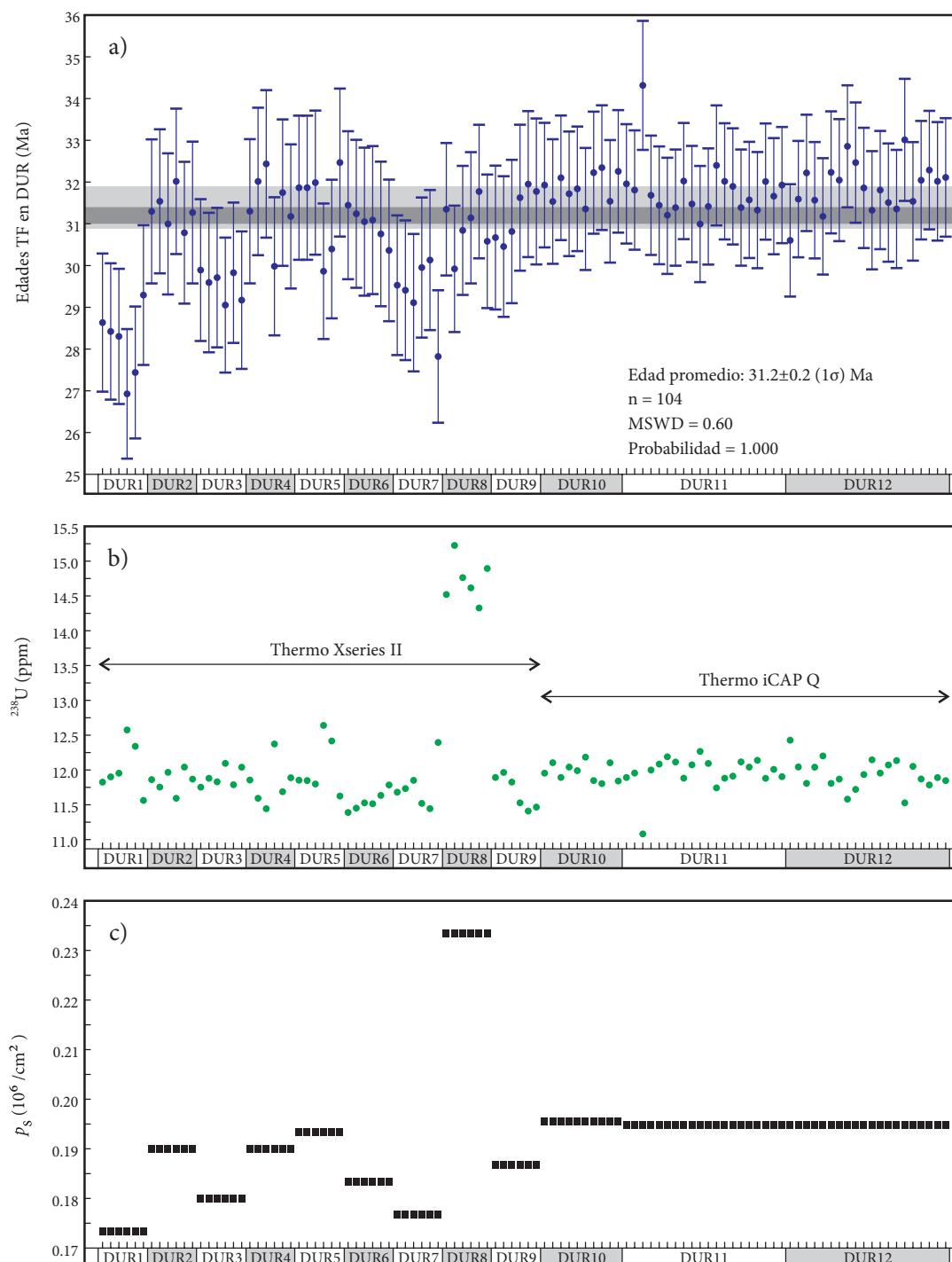


Figura 3. Resultados de la datación del fluorapatito de Durango por trazas de fisión. a: Edades de trazas de fisión (Ma) calculadas para cada punto analizado con sus incertidumbres expresadas como $\pm 1\sigma$ en diferentes fragmentos (DUR1 – DUR12). El campo gris claro representa la edad de referencia (31.4 ± 0.5 Ma) y el campo gris oscuro representa la edad promedio obtenida en este estudio (31.2 ± 0.2 Ma). b: Concentraciones de ^{238}U en ppm medidas en 104 puntos usando dos diferentes instrumentos ICP-MS. c: Densidades de trazas espontáneas (p_s) obtenidas en 12 fragmentos del DUR.

con un error en la reproducibilidad de $\pm 10\%$, mientras que nosotros hemos usado un láser de excímeros de 193 nm longitud de onda, para el cual se ha reportado (e.g., Günther *et al.*, 1997) que contribuye a un menor fraccionamiento analítico del U y Pb en comparación con otros tipos de láseres, con la excepción de los láseres de femtosegundo (Poitrasson *et al.*, 2003).

No es correcto resumir que el método nuevo es más preciso que el método convencional, porque la técnica EDM hasta la fecha sigue siendo el método más usado y mejor controlado en la mayoría de laboratorios del mundo. Sin embargo, la metodología LA-ICP-MS tiene algunas ventajas comparando con EDM. El método nuevo es obviamente más rápido, porque el EDM requiere un análisis más

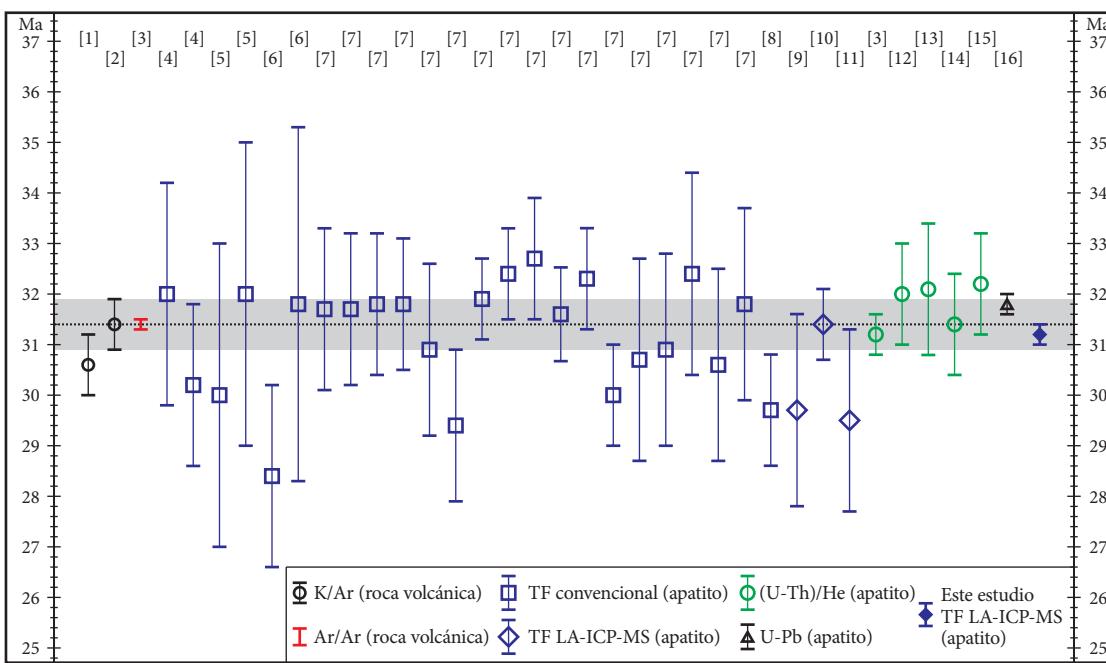


Figura 4. Comparación de la edad obtenida en este estudio con las edades reportadas por algunos autores. Las edades K/Ar y Ar/Ar representan edades de rocas volcánicas (*i.e.*, roca encajonante del fluorapatito de Durango). Referencias: [1] Naeser y Fleischer (1975), [2] Green (1985), [3] McDowell *et al.* (2005), [4] Hurlford y Gleadow (1977), [5] Green (1978), [6] Märk *et al.* (1980), [7] Jonckheere *et al.* (1993), [8] Iunes *et al.* (2002), [9] Hasebe *et al.* (2004), [10] Chew y Donelick (2012), [11] Hadler *et al.* (2009), [12] Farley (2002), [13] House *et al.* (2000), [14] Solé y Pi (2005), [15] Johnstone *et al.* (2013), [16] Chew *et al.* (2014). Las edades se presentan en Ma con sus desviaciones estándares $\pm 1\sigma$. El campo gris es la edad aceptada para el fluorapatito de Durango y es igual a 31.4 ± 0.5 Ma.

complicado, con irradiación de las muestras, doble ataque químico (de minerales y detector) y doble conteo de trazas (p_s y p_i). Por otro lado, la técnica LA-ICP-MS permite medir las concentraciones del U y Th al mismo tiempo que las de otros elementos traza y REE, lo que puede tener aplicaciones para la triple datación de un solo cristal de apatito, es decir, TF, U-Pb y (U-Th)/He. Además, sabiendo el contenido de los elementos traza y REE en apatitos, es posible identificar el tipo de roca del cual provienen estos apatitos (Belousova *et al.*, 2002; Lesnov, 2012). La geoquímica de apatitos puede ser útil sobre todo para investigar la procedencia de sedimentos, lo que ha sido usado hasta la fecha en pocas ocasiones (Morton y Yaxley, 2007; Jafarzadeh *et al.*, 2014). Es importante mencionar también algunas desventajas del método alternativo. Por ejemplo, es destructivo y, a diferencia de EDM, es difícilmente aplicable a apatitos que presentan zonaciones fuertes de U o que contienen inclusiones de minerales. Las inclusiones de minerales enriquecidos en U (*e.g.*, monacita, círcón) pueden mostrar alto contenido de U y consecuentemente generar edades TF anormalmente jóvenes, mientras que la zonación fuerte de U puede producir una sobreestimación de la edad del grano individual (Liu *et al.*, 2014).

Los usuarios de la técnica TF LA-ICP-MS en apatitos deberían tener en cuenta los siguientes requisitos importantes:

1) Para obtener la concentración de un isótopo X en apatitos con LA-ICP-MS se utiliza el calcio como estándar interno (en el estudio presente fue usado X/Ca^{43}). El contenido del CaO en los apatitos de diferente origen varía en un rango de 53 – 57 % en peso (Betekhtin, 1956; Belousova *et al.*, 2002; Lesnov, 2012) y se recomienda tomar la concentración de CaO para los apatitos desconocidos como 55 ± 2 % en peso, mientras que para el DUR se considera un valor de 54.5 ± 0.5 % en peso. En general este requisito se cumple suponiendo que el contenido de Ca en los apatitos es estequiométrico (Hasebe *et al.*, 2004, 2009; Donelick *et al.*, 2005; Chew y Donelick, 2012; Chew *et al.*, 2014).

2) El ataque químico (*etching*) necesario para poder observar las trazas espontáneas no cambia las concentraciones de elementos en apatitos (Hasebe *et al.*, 2009).

3) Es conveniente trabajar con granos mayores que $80 \mu\text{m}$ (anchura de prisma, diámetro), porque los apatitos no son tan resistentes a la ablación con láser como, por ejemplo, los circones (Belousova *et al.*, 2002).

4) Para un *spot* de ablación con diámetro de $44 \mu\text{m}$, se tiene que escoger un área mínima para el conteo de trazas de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, lo que también depende de la homogeneidad de la distribución de trazas y del tamaño de cristal. Los muestreos con láser se tienen que realizar en los mismos campos para los cuales se determinó la densidad de trazas espontáneas. Por otro lado, en los apatitos en los que se usa un área grande de conteo de trazas (*i.e.*, más de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$) es recomendable realizar la ablación con láser sobre todo el dominio de conteo, por ejemplo, usando el método de muestreo de barrido en zigzag (*zig-zag raster*) o muestreos puntuales múltiples (*e.g.*, De Grave *et al.*, 2012). En el caso del apatito de Durango es aceptable el uso de las mediciones simples (*i.e.*, sólo un *spot*) debido a que este apatito estándar normalmente presenta una distribución homogénea de trazas.

5) Es arriesgado analizar apatitos con muchas inclusiones o con zonación fuerte del U, lo que puede producir una sobreestimación de edad en algunos granos. Sin embargo, esto casi no afecta a la edad promedio (Liu *et al.*, 2014). Este requisito se puede ignorar en el caso de las dataciones de rocas ígneas y metamórficas. Sin embargo, es obligatorio tomar en cuenta lo mencionado anteriormente para las dataciones de rocas siliciclásticas, en donde las edades de grano individual pueden ser de interés capital.

6) Todos los errores analíticos se tienen que incluir en el cálculo de la incertidumbre final de las edades, por ejemplo, usando las Ecuaciones 2 y 3 propuestas en este trabajo.

7) El método LA-ICP-MS es destrutivo y obviamente la medición de elementos con este instrumento es el último paso de la datación TF. Antes de iniciar la sesión con LA-ICP-MS es recomendable obtener fotografías digitales de los granos y campos con trazas ya contadas para comprobaciones posteriores.

8) Por último, se recomienda usar el apatito DUR como segundo estándar para controlar la calidad de los análisis químicos y dataciones por TF de apatitos desconocidos. Es decir, durante una misma sesión de análisis por LA-ICP-MS, por cada medición de 10 apatitos desconocidos realizar 1 a 2 *spots* en NIST612 y 1 a 2 *spots* en fragmentos del DUR con las densidades de trazas previamente determinadas.

CONCLUSIONES

Se reportan por primera vez en México análisis químicos del fluorapatito de Cerro de Mercado, Durango, realizados con LA-ICP-MS y su aplicación para la datación por trazas de fisión. Se muestra, tal como en algunos trabajos ya publicados (e.g., Hasebe *et al.*, 2004; Donelick *et al.*, 2005; Chew y Donelick, 2012), que el método TF LA-ICP-MS es capaz de ser una alternativa al método convencional de detector externo (EDM). La composición de elementos trazas y REE y la edad obtenida (31.2 ± 0.2 Ma) para el apatito de Durango en este estudio presentan una buena precisión. Se concluye también que las metodologías utilizadas durante el conteo de trazas de fisión y el análisis de elementos traza por LA-ICP-MS están bien calibradas para la obtención de edades de trazas de fisión confiables.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto de PAPIIT UNAM No. IN111414 y constituye una parte experimental de la tesis doctoral del primer autor bajo la tutoría de JS y el apoyo adicional de LS. El primer autor agradece al CONACyT por el otorgamiento de una beca para realizar los estudios de doctorado. Se agradece a las siguientes personas de la UNAM por ayudarnos en algunos pasos analíticos: Mtra. Consuelo Macías, Dra. Barbara Martíny y Dr. Rubén Alejandro Bernard Romero en la separación de minerales y preparación de muestras; Dr. Sergey Sedov, Mtro. Jaime Díaz y Mtra. Valentina Shchepetilnikova en los estudios microscópicos; Dr. Carlos Ortega-Obregón en las mediciones de elementos con LA-ICP-MS. Los autores agradecen atentamente al editor invitado de este volumen Dr. Peter Schaaf (responsable del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geofísica, UNAM) y a los expertos en termocronología de baja temperatura, Drs. Matthias Bernet (ISTerre, Université Joseph Fourier, Grenoble, Francia) y Mauricio A. Bermúdez (Laboratorio de Termocronología, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela) por sus comentarios y sugerencias que ayudaron a mejorar la presentación de este trabajo.

REFERENCIAS

- Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., 2002, Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type: *Journal of Geochemical Exploration*, 76, 45-69.
- Bermúdez, M.A., Kohn, B.P., van der Beek, P.A., Bernet, M., O'Sullivan, P.B., Shagam, R., 2010, Spatial and temporal patterns of exhumation across the Venezuelan Andes: Implications for Cenozoic Caribbean geodynamics: *Tectonics*, 29(5), doi:10.1029/2009TC002635.
- Bernet, M., Garver, J.I., 2005, Fission-track analysis of detrital zircon: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58(1), 205-237.
- Bernet, M., Brandon, M.T., Garver, J.I., Molitor, B.R., 2004, Fundamentals of detrital zircon fission-track analysis for provenance and exhumation studies with examples from the European Alps, in Bernet, M., Spiegel, C. (eds.) *Detrital Thermochronology — Provenance Analysis, Exhumation, and Landscape Evolution of Mountain Belts: Geological Society of America, Special Paper 378*, 25-36.
- Betekhtin, A.G., 1956, Course of Mineralogy (en ruso): Moscow, Nedra, 558 pp.
- Boyce, J.W., Hodges, K.V., 2005, U and Th zoning in Cerro de Mercado (Durango, Mexico) fluorapatite: Insights regarding the impact of recoil redistribution of radiogenic ^{4}He on (U-Th)/He thermochronology: *Chemical Geology*, 219, 261-274.
- Brandon, M.T., Roden-Tice, M.K., Garver, J.I., 1998, Late Cenozoic exhumation of the Cascadian accretionary wedge in the Olympic Mountains, northwest Washington State: *Geological Society of America Bulletin*, 110, 985-1009.
- Calmus, T., Poupeau, G., Bourgois, J., Michaud, F., Mercier de Lépinay, B., Labrin, E., Azdimousa, A., 1999, Late Mesozoic and Cenozoic thermotectonic history of the Mexican Pacific margin (18 to 25°N): new insight from apatite and zircon fission-track analysis of coastal and offshore plutonic rocks: *Tectonophysics*, 306, 163-182.
- Calmus, T., Bernet, M., Hardwick, E., Lugo-Zazueta, R., 2012, Tertiary thermochronological evolution of the Sierra La Madera pluton and Hermosillo batholith, Sonora, Mexico: new results of apatite fission track ages (abstract), en Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, Jal.: GEOS, 32(1), p. 57.
- Chew, D.M., Donelick, R.A., 2012, Combined apatite fission-track and U-Pb dating by LA-ICP-MS and its application in apatite provenance analysis, in Sylvester P. (ed.), *Quantitative Mineralogy and Microanalysis of Sediments and Sedimentary Rocks: Mineralogical Association of Canada, Short Course 42*, 219-247.
- Chew, D.M., Petrus, J.A., Kamber, B.S., 2014, U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb: *Chemical Geology*, 363, 185-199.
- Cox, R., Kosler, J., Sylvester, P., Hoddy, P., 2000, Apatite fission-track (FT) dating by LAM-ICP-MS analysis, in Goldschmidt Conference, Oxford, UK: Journal of Conference Abstracts, 5(2), p. 322.
- De Grave, J., Glorie, S., Ryabinin, A., Zhimulev, F., Buslov, M.M., Izmer, A., Elburg, M., Vanhaecke, F., Van den Haute, P., 2012, Late Palaeozoic and Meso-Cenozoic tectonic evolution of the southern Kyrgyz Tien Shan: Constraints from multi-method thermochronology in the Trans-Alai, Turkestan-Alai segment and the southeastern Ferghana Basin: *Journal of Asian Earth Sciences*, 44, 149-168.
- Dodson, M.H., 1973, Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40, 259-274.
- Donelick, R.A., O'Sullivan, P.B., Ketcham, R.A., 2005, Apatite fission-track analysis: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 58, 49-94.
- Ducea, M.N., Valencia, V.A., Shoemaker, S., Reiners, P.W., De Celles, P.G., Campa, M.F., Morán-Zenteno, D., 2004, Rates of sediment recycling beneath the Acapulco trench: Constraints from (U-Th)/He thermochronology: *Journal of Geophysical Research*, 109, B09404, doi:10.1029/2004JB003112.
- Farley, K.A., 2002, (U-Th)/He dating: Techniques, calibrations, and applications, in Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (eds.), *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*: Washington, D.C., Geochemical Society and Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 819-844.
- Fleischer, R.L., Price, P.B., Walker, R.M., Leakey, L.S.B., 1965, Fission-track dating of Bed I, Olduvai Gorge: *Science*, 148, 72-74.
- Flerov, G.N., Petrzhalak, K.A., 1940, Spontaneous fission of uranium (en ruso): *Journal Fizika*, 3, 275-380.
- Gallagher, K., 1995, Evolution temperature histories from apatite fission-track data: *Earth and Planetary Science Letters*, 136, 421-435.
- Galliker, D., Hugentobler, E., Hahn, B., 1970, Spontane Kernspaltung von ^{238}U und ^{241}Am : *Helvetica Physica Acta*, 43, 593-606.
- Gleadow, A.J.W., Duddy, I.R., Green, P.F., Lovering, J.F., 1986, Confined fission-track lengths in apatite: a diagnostic tool for thermal history analysis: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94, 405-415.
- Goldoff, B., Webster, J.D., Harlov, D.E., 2012, Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-

- dependent intensity variation of halogens: American Mineralogist, 97, 1103-1115.
- Green, P.F., 1978, Registration and annealing of fission fragment and heavy ion tracks in crystals: applications to Earth and Space Sciences: Birmingham, University of Birmingham, Department of Physics, tesis doctoral 187 pp.
- Green, P.F., 1985, Comparison of zeta calibration baselines for fission-track dating of apatite, zircon and sphene: Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 58(1), 1-22.
- Green P.F., Duddy I.R., 2006, Interpretation of apatite (U-Th)/He ages and fission-track ages from cratons: Earth and Planetary Science Letters, 244, 541-547.
- Green, P.F., Duddy, I.R., Gleadow, A.J.W., Tingate, P.R., Laslett, G.M., 1986, Thermal annealing of fission tracks in apatite; I, A qualitative description: Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 59, 237-253.
- Guedes, S., Hadler, J.C., Sarkis, J.E.S., Oliveira, K.M.G., Kakazu, M.H., Iunes, P.J., Saiki, M., Tello, C.A., Paulo, S.R., 2003, Spontaneous-fission decay constant of ^{238}U measured by nuclear track techniques without neutron irradiation: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 258, 117-122.
- Günther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., Kahlert, H.J., 1997, Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12, 939-944.
- Hadler, J.C., Iunes, P.J., Tello, C.A., Chemale Jr., F., Kawashita, K., Curvo, E.A.C., Santos, F.G.S., Gasparini, T.E., Moreira, P.A.F.P., Guedes, S., 2009, Experimental study of a methodology for fission-track dating without neutron irradiation: Radiation Measurements, 44, 955-957.
- Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A., Hurford, A., 2004, Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS: Chemical Geology, 207(3), 135-145.
- Hasebe, N., Arai, S., Carter, A., Hurford, A.J., 2009, The effect of chemical etching on LA-ICP-MS analysis in determining uranium concentration for fission-track chronometry, in Lisker, F., Ventura, B., Glasmacher, U.A. (eds.), Thermochronological Methods: From Palaeotemperature Constraints to Landscape Evolution Models: Geological Society Special Publications, 324, 37-46.
- Holden, N.E., Hoffman, D.C., 2000, Spontaneous fission half-lives for ground-state nuclides (Technical Report): International Journal of Pure and Applied Chemistry, 72(8), 1525-1562.
- House, M.A., Farley, K.A., Stockli, D.F., 2000, Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-YAG laser heating: Earth and Planetary Science Letters, 183, 365-368.
- Hurford, A.J., Gleadow, A.J.W., 1977, Calibration of fission track dating parameters: Nuclear Track Detection, 1, 41-48.
- Iunes, P. J., Hadler N, J. C., Bigazzi, G., Tello S, C. A., Guedes, O, S., Paulo, S. R., 2002, Durango apatite fission-track dating using length-based age corrections and neutron fluence measurements by natural thorium thin films and natural U-doped glasses calibrated through natural uranium thin films: Chemical Geology, 187(3), 201-211.
- Jafarzadeh, M., Harami, R.M., Friis, H., Amini, A., Mahboudi, A., Lenaz, D., 2014, Provenance of the Oligocene–Miocene Zivah Formations, NW Iran, assessed using heavy mineral assemblage and detrital clinopyroxene and detrital apatite analyses: Journal of African Earth Sciences, 89, 56-71.
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.T., Essling, A.M., 1971, Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U : Physical Review, 4(5), 1889-1906.
- Johnstone, S., Hourigan, J., Gallagher, C., 2013, LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry: Geochimica et Cosmochimica Acta, 109, 143-161.
- Jonckheere, R., Van den Haute, P., 1996, Observations on the geometry of etched fission tracks in apatite: Implications for models of track revelation: American Mineralogist, 81, 1476-1493.
- Jonckheere, R., Mars, M., Van den Haute, P., Rebetez, M., Chambaudeau, A., 1993, L'apatite de Durango (Mexique): Analyse d'un minéral standard pour la datation par traces de fission: Chemical Geology, 103, 141-154.
- Ketcham, R.A., Donelick, R.A., Carlson, W.D., 1999, Variability of apatite fission-track annealing kinetics. III. Extrapolation to geological time scales: American Mineralogist, 84, 1235-1255.
- Kowallis, B.J., Swisher, C.C., Carranza-Castañeda, O., Miller, W.D., Tingey, D.G., 1998, Fission-track and single-crystal $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser-fusion ages from volcanic ash layers in fossil-bearing Pliocene sediments in Central Mexico: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 15(2), 157-160.
- Lesnov, F.P., 2012, Rare Earth Elements in Ultramafic and Mafic Rocks and their Minerals, Minor and accessory minerals: London, UK, Taylor and Francis Group, 314 pp.
- Liu, W., Zhang, J., Sun, T., Wang, J., 2014, Application of apatite U-Pb and fission-track double dating to determine the preservation potential of magnetite-apatite deposits in the Luzong and Ningwu volcanic basins, eastern China: Journal of Geochemical Exploration, 138, 22-32.
- Ludwig, K.R., 2008, Manual for Isoplot 3.7: Berkeley Geochronology Center, Special Publication No. 4, rev. August 26, 2008, 77 pp.
- Märk, T.D., Pahl, M., Vartanian, R., 1980, Fission track annealing and fission track age – temperature relationship in sphene: Nuclear Technology, 52, 295-305.
- McDonough W.F., Sun S.S., 1995, The composition of the Earth: Chemical Geology, 120, 223-253.
- McDowell, F.W., McIntosh, W.C., Farley, K.A., 2005, A precise $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard: Chemical Geology, 214, 249-263.
- Morton, A., Yaxley, G., 2007, Detrital apatite geochemistry and its application in provenance studies, in Arribas, J., Johnsson, M.J., Critelli, S. (eds.), Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry: Geological Society of America, Special Paper 420, 319-344.
- Naeser, C.W., Fleischer, R.L., 1975, Age of the apatite at Cerro de Mercado, Mexico: A problem for fission-track annealing corrections: Geophysical Research Letters, 2(2), 67-70.
- Pi, T., Solé, J., Taran, Y., 2005, (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxco mining district, Mexico: Mineralium Deposita, 39, 976-982.
- Poitras, F., Mao, X., Mao, S.S., Freydier, R., Russo, R.E., 2003, Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon: Analytical Chemistry, 75, 6184-6190.
- Price, P.B., Walker, R.M., 1962, Observation of fossil particle tracks in natural micas: Nature, 196, 732-734.
- Price, P.B., Walker, R.M., 1963, Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals: Journal of Geophysical Research, 68(16), 4847-4862.
- Qiu, N., Chang, J., Zuo, Y., Wang, J., Li, H., 2012, Thermal evolution and maturation of lower Paleozoic source rocks in the Tarim Basin, Northwest China: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 96(5), 789-821.
- Ratschbacher, L., Franz, L., Min, M., Bachmann, R., Martens, U., Stanek, K., Stübner, K., Nelson, B.K., Herrmann, U., Weber, B., López-Martínez, M., Jonckheere, R., Sperner, B., Tichomirowa, M., McWilliams, M.O., Gordon, M., Meschede, M., Bock, P., 2009, The North American–Caribbean plate boundary in Mexico–Guatemala–Honduras, in James, K., Lorente, M., Pindell, J. (eds.), The Origin and Evolution of the Caribbean Plate: Geological Society of London Special Publications, 328, 219-239.
- Shen, C., Mei, L., Xu, S., 2009, Fission track dating of Mesozoic sandstones and its tectonic significance in the Eastern Sichuan Basin, China: Radiation Measurements, 44(9-10), 945-949.
- Solari, L.A., Gómez-Tuena, A., Bernal, J.P., Pérez-Arvizu, O., Tanner, M., 2010, U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: Achievements in precision and accuracy: Geostandards and Geoanalytical Research, 34, 5-18.
- Solé, J., Pi, T., 2005, An empirical calibration for ^4He quantification in minerals and rocks by laser fusion and noble gas mass spectrometry using Cerro de Mercado (Durango, Mexico) fluorapatite as a standard: Analytica Chimica Acta, 535, 325-330.
- Solov'ev, A.V., Rogov, M.A., 2010, First fission-track dating of zircons from Mesozoic complexes of the Crimea: Stratigraphy and Geological Correlation, 18(3), 298-306.
- Spadavecchia, A., Hahn, B., 1967, Die Rotationskammer und einige Anwendungen: Helvetica Physica Acta, 40, 1063-1079.
- Steiger, R.H., Jäger, E., 1977, Subcommission on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology: Earth and Planetary Science Letters, 36(3), 359-362.
- Svojtka, M., Košler, M., 2002, Fission-track dating of zircon by LA-ICP-MS,

- in 12th Annual V. M. Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland: Journal of Conference Abstracts, Special Supplement of *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, A756.
- Wagner, G., Van den Haute, P., 1992, Fission Track Dating: Dordrecht, Holland, Kluwer, Earth Sciences Library, 285 pp.
- Witt, C., Brichau, S., Carter, A., 2012, New constraints on the origin of the Sierra Madre de Chiapas (south Mexico) from sediment provenance and apatite thermochronometry: *Tectonics*, 31(6), doi:10.1029/2012TC003141.
- Yan, Y., Lin, G., Wang, Y., Guo, F., Li, Z., Li, X., Zhao, C., 2003, Apatite fission track age of Mesozoic sandstones from Beipiao basin, eastern China: implications for basin provenance and tectonic evolution: *Geochemical Journal*, 37, 377-389.
- Yoshioka, T., Tsuruta, T., Iwano, H., Danhara, T., 2005, Spontaneous fission decay constant of ^{238}U determined by SSNTD method using CR-39 and DAP plates: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 555, 386-395.
- Young, E.J., Myers, A.T., Munson, E.L., Conklin, N.M., 1969, Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico: United States Geological Survey, Professional Paper 650, D84-D93.
- Zhang, Z., Zhu, W., Shu, L., Wan, J., Yang, W., Su, J., Zheng, B., 2009, Apatite fission track thermochronology of the Precambrian Aksu blueschist, NW China: Implications for thermo-tectonic evolution of the north Tarim basement: *Gondwana Research*, 16, 182-188.

Manuscrito recibido: Enero 23, 2014

Manuscrito corregido recibido: Mayo 6, 2014

Manuscrito aceptado: Mayo 12, 2014