



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

### CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS MEGACRISTALES DE YESO DE NAICA, CHIHUAHUA Y SU RELACIÓN CON LOS PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA

## TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA (GEOQUÍMICA)

P R E S E N T A

SANDRA BEATRIZ BRICEÑO PRIETO

JURADO EXAMINADOR

Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu  
Dr. Raymundo Martínez Serrano  
Dr. Antoni Camprubi i Cano  
Dr. Carles Canet Miquel  
Dr. Francisco Martín Romero



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Dedico este trabajo a mi familia, y especialmente a ti mamá: por todo el apoyo y amor incondicional que me has dado, gracias por ese entusiasmo y confianza que me transmites para comenzar algo que tan solo parece un sueño y para culminar con éxito todo lo que emprendo. Gracias por estar siempre a mi lado en mis alegrías y tristezas, en mis desaciertos y especialmente en mis triunfos, que también son tuyos.*

## AGRADECIMIENTOS

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Instituto de Geología por el apoyo económico otorgado durante mi estancia en el Posgrados de Ciencias de la Tierra.*

*A mi asesor, el Dr. Juan Pablo Bernal por dirigir este proyecto, por el apoyo a mis ideas y especialmente gracias por su paciencia, consejos y dedicación durante los análisis, escritura y culminación de esta tesis.*

*Agradezco también a los miembros del jurado por sus valiosas observaciones y comentarios en la evaluación y mejora del presente trabajo.*

*Al financiamiento otorgado por el proyecto CONACYT 78828 y el proyecto PAPIT IN112008. A la beca Marie Curie, que me permitió asistir al congreso "17<sup>th</sup> International Karstological School (Postojna, Eslovenia)" para presentar los resultados preliminares de esta investigación.*

*A Elena Lounejeva por su valiosa ayuda dentro y fuera del LABQUP, por sus consejos, enseñanzas y por el apoyo en esas arduas jornadas de análisis y procesamiento de muestras. A Lucy Mora por la ayuda con los análisis de mis muestras de agua. A Martín Hernández por las muestras facilitadas de la Fm. La Virgen. Al Dr. Andrew Campbell y Dra. Laura Rosales por los análisis de isótopos estables.*

*A la Minera Peñoles y a la mina de Naica, especialmente al departamento de geología por el apoyo brindado durante mi estancia y diversas idas a la mina. Un especial agradecimiento al Ing. Roberto Villasuso por el tiempo que me dedicó durante cada uno de los muestreos, por las enseñanzas e información brindada para el desarrollo de esta tesis.*

*Agradezco también a Speleoresearch & Films por la invitación a trabajar en el Proyecto Naica, así como las facilidades brindadas para el acceso a material, equipo, infraestructura y el apoyo recibido para los trabajos de campo.*

*A mis maestros, a mis amigos y compañeros del posgrado: Fernando, Bere"nice", Oris, Rafa, Ernesto, Valerie, Aaron, Mario, Pili, Brenda, Haydar, Pedrito e Iri y tantos otros que aportaron granitos de arena a este trabajo, gracias además por su amistad, esos ratos de felicidad y por el entusiasmo que me brindaron para culminar con éxito esta investigación. Agradezco también a mis amigos de la licenciatura y los de la vida que estuvieron pendientes de mí, a pesar de estar tan lejos. Gracias Kta, Adri, Adolfo, Felipe, Caro, Paula y muchos otros que con sus palabras de aliento y apoyo me ayudaban en momentos difíciles y de duda.*

*A la familia Arce-Cabañas, quienes desde que llegué aquí me han hecho sentir como en casa y me han convertido en una integrante más de su familia.*

*A mi nuevo grupo de trabajo por el apoyo recibido durante esta etapa final, un agradecimiento especial a la Dra. Rosa María Prol y Dra. Ruth Villanueva por esas buenas ideas que me han ayudado a enriquecer mi trabajo.*

*Para finalizar, quiero agradecer profundamente a la persona que me ayudó y me inspiró para seguir adelante, que no permitió que me rindiera y que con sus sabios consejos, amor y paciencia he podido culminar este trabajo. Gracias Fabián por haber compartido conmigo esta importante etapa de mi vida.*

# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Generalidades.....	4
1.1.1 Localización.....	4
1.1.2 Clima.....	5
1.1.3 Antecedentes históricos de la mina .....	5
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>8</b>
2.1 Marco Geológico .....	8
2.2 Hidrogeología e hidrogeoquímica.....	11
2.3 Cristales de Selenita de Naica .....	13
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>4. MATERIAL ANALIZADO Y METODOLOGÍA</b> .....	<b>21</b>
4.1 Procedimiento y localización de muestreo .....	21
4.2 Parámetros físico-químicos en agua.....	24
4.3 Submuestreo detallado en cristales de selenita.....	24
4.4 Mineralogía.....	26
4.4.1 Petrografía.....	26
4.4.2 Difracción de rayos X .....	26
4.5 Elementos mayores en agua.....	26
4.6 Elementos menores y traza .....	27
4.6.1 Agua .....	27
4.6.2 Muestras Sólidas.....	27
4.6.3 Relaciones E/Ca.....	28
4.7 Isótopos de H y O en agua .....	28
4.8 Isótopos de O y S.....	28
4.9 Análisis y tratamiento de datos .....	29
4.9.1 Normalización elementos de Tierras Raras.....	29
4.9.2 Factor de Planeidad (P).....	30
4.9.3 Coeficiente de partición .....	31
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>32</b>
5.1 Geología y petrología.....	32
5.2 Hidrogeoquímica .....	39
5.2.1 Elementos mayores y menores en agua .....	39
5.2.2 Índices de Saturación.....	44

5.3	Elementos traza de los cristales de selenita y rocas .....	46
5.3.1	<i>Cristales de selenitas</i> .....	46
5.3.2	<i>Rocas</i> .....	46
5.4	Elementos de Tierras Raras .....	46
5.4.1	<i>Cristales de selenita</i> .....	46
5.4.2	<i>Agua</i> .....	48
5.4.3	<i>Rocas</i> .....	49
5.4.4	<i>Relaciones agua/roca y agua/selenita</i> .....	51
5.5	Relaciones Sr/Ca y Mg/Ca.....	53
5.5.1	<i>Cristales de selenita</i> .....	53
5.5.2	<i>Agua</i> .....	56
5.5.3	<i>Rocas</i> .....	57
5.5.4	<i>Coefficiente de partición de Sr en selenitas</i> .....	58
5.5.5	<i>Geotermómetro Sr/Ca</i> .....	60
5.6	Isótopos estables.....	62
5.6.1	<i>Valores isotópicos de <math>\delta^{18}O</math> y <math>\delta^2H</math> en agua</i> .....	62
5.6.2	<i>Composición isotópica de <math>\delta^{34}S</math> y <math>\delta^{18}O</math> (en <math>SO_4</math>) en cristales de selenita, rocas y agua de Naica</i> .....	65
5.7	Discusión general.....	69
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>78</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>80</b>
<b>8.</b>	<b>APÉNDICE</b> .....	<b>84</b>
8.1	Información empleada para las correlaciones estratigráficas .....	85
8.2	Análisis de aguas .....	86
8.3	Análisis químicos de selenitas.....	89
8.4	Modelación geoquímica en PHREEQC.....	95
8.5	Programación en MathCad para modelar la solubilidad de la anhidrita y el yeso a diferentes temperaturas .....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Localización del área de estudio y sección geológica esquemática de Naica.....	6
Figura 2.1. Mapa geológico del distrito de Naica.....	9
Figura 2.2. Secuencia paragenética de la mineralización de Naica .....	11
Figura 2.3. Niveles piezométricos regionales.....	12
Figura 2.4. Galería de fotos de las Cuevas Espadas, Velas, Tiburón y Ojo de la Reina.....	14
Figura 2.5. Galería de fotos de la Cueva de los Cristales.....	15
Figura 4.1. Algunas muestras de anhidrita y yeso colectadas para los análisis geoquímicos....	24
Figura 4.2. Cortes transversales de los cristales SA, SB y SC provenientes de la Cueva de los Cristales.....	25
Figura 5.1. Secciones geológicas regionales y locales.....	34
Figura 5.2. Fotografías de láminas delgadas de las diferentes unidades estratigráficas presentes en la mina de Naica. ....	36
Figura 5.3. Esquema de las posibles rocas involucradas con en el origen de los megacristales de selenita.....	39
Figura 5.4. Concentración de elementos mayores en agua vs. profundidad en la que fueron colectadas.....	41
Figura 5.5. Diagrama Piper, para caracterización y clasificación del agua de Naica.....	42
Figura 5.6. Correlación de algunos elementos en las muestras de agua (A) Co, Ni y Cu vs. profundidad, (B) Pb vs Zn, y (C) SO <sub>4</sub> vs Ca y Ca+Mg. ....	43
Figura 5.7. Índices de saturación en las muestras de agua para los minerales de yeso, anhidrita, celestita, calcita y aragonita graficados contra la concentración de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	45
Figura 5.8. Fotografía y difractograma de la costra blanca compuesta de aragonita y yeso, encontrada en el nivel 590 en contacto con la muestra de agua 590.5-07. ....	45
Figura 5.9. Patrones de ETR normalizadas con NASC para los cristales de selenita de Naica...	47
Figura 5.10. Patrones de ETR normalizadas con NASC del agua presente en Naica.....	48
Figura 5.11. Patrones de ETR normalizas con NASC de las muestras de roca relacionadas con origen de las selenitas de Naica. ....	50
Figura 5.12. Patrones de ETR de la muestra de agua 480.2_08 y 590.5_07 normalizadas respecto a las ETR medidas en las rocas de Naica.....	52
Figura 5.13. Cristal de selenita SA, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo .....	54
Figura 5.14. Cristal de selenita SB, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo. ....	55

Figura 5.15. Cristal de selenita SC, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo. ....	55
Figura 5.16. Cristal de la cueva de las Espadas, en el cual se evidencia tres fases de crecimiento (Forti, 2009b). ....	56
Figura 5.17. Temperatura estimada del agua de Naica a partir de las relaciones Sr/Ca .....	61
Figura 5.18. Valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}$ en el agua de Naica.....	63
Figura 5.19. Composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ (A) y $\delta^{18}\text{O}$ (B) en los cristales de selenitas de Naica comparadas con la composición de los yesos de La Virgen, sulfatos en agua y sulfuros. ....	66
Figura 5.20. Perfil geoquímico e isotópico de la selenita SA respecto a la distancia correspondiente a cada muestra desde la parte superior del cristal. ....	68
Figura 5.21. Distribución de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ respecto a $1/\text{Sr}$ , en rocas y megacristales de Naica. ....	70
Figura 5.22. Variación de la solubilidad de la anhidrita y el yeso con la temperatura, para una fuerza iónica equivalente a las aguas actuales (0.055).....	71
Figura 5.23. Distribución de las relaciones Sr/Ca para todas las selenitas de Naica medidas en esta investigación. Se incluye las relaciones Sr/Ca de la solución de la cual precipitaron los cristales y una posible correlación de éstas con las edades calculadas por Sanna <i>et al.</i> , (2010). ....	74
Figura 5.24. Esquema generalizado de la secuencia cronológica de la formación de los megacristales de Naica. Se muestra además las variaciones estimadas para los índices de saturación de yeso y celestita, y el cambio del nivel freático local. ....	76

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Dimensiones de las cavidades reportadas en Naica con cristales de selenita.....	16
Tabla 4.1. Distribución de los análisis geoquímicos realizados en los cristales de selenita.....	22
Tabla 4.2. Distribución de los análisis geoquímicos realizados en las rocas .....	23
Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos, elementos mayores y traza en muestras de agua de Naica-Chihuahua. ....	40
Tabla 5.2. Contenido de ETR en muestras de rocas de Naica. ....	49
Tabla 5.3. Factor P, que relaciona la afinidad Agua/Roca.....	51
Tabla 5.4. Relaciones de concentración y actividad Mg/Ca y Sr/Ca en aguas (mol/mol) .....	57
Tabla 5.5. Relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para las rocas de Naica.....	58
Tabla 8.1. Resultados de los análisis químicos del agua. Se presentan elementos mayores, traza, valores isotópicos de e Índices de Saturación .....	86
Tabla 8.2. Contenido de elementos de tierras raras en el agua. ....	87
Tabla 8.3. Matriz de correlación de elementos químicos en el agua de Naica.....	88
Tabla 8.4. Contenido de elementos traza en las muestras de selenita de las cuevas de Naica, Chihuahua .....	89
Tabla 8.5. Matriz de correlación de elementos químicos en la selenita SA de Naica.....	91
Tabla 8.6. Contenido de elementos de tierras raras en los cristales de selenitas de Naica .....	92
Tabla 8.7. Análisis de elementos traza en roca total .....	94

## Resumen

En el estado de Chihuahua, México está localizada la mina de Naica, uno de los depósitos de Pb y Zn más importantes del mundo; los trabajos de exploración han permitido descubrir varias cuevas que alojan los cristales de selenita (una variedad de yeso) más grandes del mundo hasta ahora reportados, con especímenes de hasta 11.4m de longitud y 1m de espesor. A pesar de los estudios mineralógicos y geoquímicos que se les han realizado con el fin de aclarar las condiciones fisicoquímicas en las que éstos se formaron, la relación entre los cristales y el fluido actual, así como el origen del S de los cristales aun no han sido claramente establecidas.

El estudio geoquímico de los cristales de selenita así como de los fluidos y rocas circundantes (elementos traza, relaciones Sr/Ca y Mg/Ca, tierras raras e isótopos estables de O, H y S) aclararon algunos aspectos importantes en la formación de éstos megacristales. Los valores isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , así como los análisis de elementos mayores en el agua, permiten conocer que los cristales de selenita fueron formados a partir de agua meteórica que ha sido ligeramente alterada por la interacción de ésta con la roca; éste proceso fue favorecido por las relativamente altas temperaturas que se presentan en el interior de la mina ( $\sim 53^\circ\text{C}$ ). El acuífero es muy homogéneo, con una composición principal sulfatada cálcica, la cual no presenta variaciones importantes en toda la localidad. De acuerdo con los índices de saturación calculados por medio de PHREEQC, el agua actual se encuentra en equilibrio con respecto a la celestita y el yeso. El equilibrio de estas dos fases minerales permitió el desarrollo de un nuevo geotermómetro Sr-Ca, a partir del cual se estimó la temperatura del agua entre  $50.9$  y  $55.7^\circ\text{C}$ , en concordancia perfecta con análisis previos de inclusiones fluidas en los megacristales de selenita

Las correlaciones estratigráficas realizadas a partir de información previa de pozos de exploración petrolera, así como de secciones geológicas en zonas aledañas, permitieron inferir la profundidad de la Formación la Virgen. Esta unidad es de gran importancia, ya que aproximadamente el 70% de la longitud total de su espesor está constituido por yeso. La profundidad inferida de esta unidad en el área de Naica es de 2000m con un espesor estimado de 500m, convirtiéndola en la mayor fuente  $\text{CaSO}_4$  a nivel regional. Además, se identificó a nivel local cuerpos de anhidrita estratiforme dentro de la Formación Aurora de hasta 7m de espesor, entre los 300 y 800m de profundidad.

Los análisis de tierras raras aunados a los valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{32}\text{S}$  en los megacristales de yeso revelan dos fuentes relacionadas con su origen: las anhidritas estratiformes localizadas dentro de la Formación Aurora y las evaporitas de la Formación la Virgen; el aporte de las anhidritas hidrotermales formadas durante el último estadio de la mineralización, el cual fue sugerido en publicaciones anteriores como única fuente de los megacristales de yeso es descartado. Los análisis geoquímicos realizados en las muestras de roca (ETR,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{32}\text{S}$ ), no permitieron una distinción geoquímica entre la anhidrita

estratiforme y las evaporitas de la Formación la Virgen. Sin embargo, los datos isotópicos de Sr, reportados previamente para los cristales de selenita y rocas de Naica, sugieren que la anhidrita estratiforme puede ser la fuente principal de material para la formación de los cristales de selenita.

A partir de las relaciones de Sr/Ca medidas en los cristales de selenita formados recientemente y el agua actual fue calculado el coeficiente de partición de Sr en el yeso ( $D_{Sr}$ ), obteniendo un valor de  $D_{Sr} = 0.133 \pm 0.004$ .

Estudios detallados de los cristales de yeso provenientes de la Cueva de los Cristales sugieren 3 eventos de cristalización, identificados por los cambios drásticos en las relaciones Sr/Ca (del más antiguo al más reciente se obtuvieron las siguientes relaciones 0.5-0.7, 0.3 y 1.0 mmol/mol). Sin embargo, no existe un cambio notable en los isótopos de S y Sr ni en los elementos de tierras raras, lo que sugiere que no ocurrió un cambio en la fuente durante su formación. Los 3 eventos identificados en cristales de selenita de la Cueva de los Cristales, aunados a los valores calculados de Sr/Ca del agua que precipitaron estos cristales (obtenidos con el  $D_{Sr}$  determinado en la presente investigación), fueron correlacionados con las relaciones medidas de Sr/Ca en otros cristales de selenita localizados en diferentes lugares dentro de la mina. Esta información ligada con los datos geocronológicos publicados anteriormente para los cristales de selenita permitió proponer un modelo cronológico y geoquímico de los eventos ocurridos durante la formación de los megacristales de selenita.

### **Abstract**

The Naica mine, one of the most important Pb and Zn deposits in the world is located in the state of Chihuahua, where exploration activities lead to the discovery of several caves that host the largest selenite (a gypsum variety) crystals ever documented, with specimens of up to 11 m long and 1m thick. Despite previous mineralogical and geochemical studies to clarify the physicochemical conditions in which they were formed, the relationship between the crystals and the actual fluid and the source of S of the crystals has not been unequivocally established yet.

The geochemical study of the selenite crystals, fluids and host rocks (trace elements, relationships, Sr/Ca and Mg/Ca, rare earth elements and stable isotopes of O, H and S) help to clarify some important aspects of the megacrystals formation. Isotope values  $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$ , and the analysis of major elements in water, allowed establishing that the selenite crystals were formed from meteoric water that has been slightly altered by its interaction with the rock, this process was facilitated by the relatively high temperatures that occur inside the mine ( $\sim 53^\circ C$ ). The aquifer is homogeneous, with calcium-sulfate-type waters, which does not present significant variations throughout the area. Saturation indices calculated using PHREEQC, confirm that modern mine water is in equilibrium with respect to celestite and

gypsum. The equilibrium of these two mineral phases allowed the development of a new Sr-Ca geothermometer, from which we estimated the water temperature between 50.9 and 55.7 ° C, in perfect agreement with previous on fluid-inclusions from the gypsum megacrystals.

Based on stratigraphic correlations from oil-exploration wells and geological sections from the surrounding areas, an estimate on the depth of La Virgen Formation was made. This unit is of great relevance to this study because approximately 70% of the total length of its thickness is made of gypsum, hence a potential source of material. The depth inferred from this unit in the Naica's area is 2000m and a 500 -m estimated thickness, making it the largest source  $\text{CaSO}_4$  at regional level. In addition, we identified locally stratiform bodies of anhydrite within La Aurora Formation with 7 m thick and located at depths between 300 and 800 m.

The rare earth elements (REE) analysis and isotope values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{32}\text{S}$  in gypsum megacrystals suggested two potential sources of gypsum: the stratiform anhydrite located within La Aurora Formation and evaporites of the La Virgen Formation, the contribution of hydrothermal anhydrite produced during the late-stage formation of the ore deposits, which was suggested in previous publications as the unique source of gypsum megacrystals is discarded. The geochemical analysis of the rocks samples (REE,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{32}\text{S}$ ) does not allow a geochemical distinction between stratiform anhydrite and evaporites from La Virgen Formation. However, Sr-isotope data, previously reported for selenite crystals and rocks from Naica suggests that the stratiform anhydrite may be the main source of material for the formation of megacrystals.

From the relations of Sr/Ca measurements in the newly formed selenite crystals and actual fluid was calculated the partition coefficient of Sr in gypsum ( $D_{\text{Sr}}$ ), obtaining a value of  $D_{\text{Sr}} = 0.133 \pm 0.004$ .

Detailed studies of the gypsum crystals from the Crystal Cave suggest 3 crystallization events identified by the abrupt changes in Sr/Ca ratio (from oldest to newest the ratios obtained were 0.5 to 0.7, 0.3 and 1.0 mmol/mol). However, there is no noticeable change in S and Sr isotopes or REE composition, suggesting that no change occurred in the source during its formation. The 3 events identified in the selenite crystals from the Cave of Crystals, coupled with the calculated values of Sr/Ca of the water that precipitated these crystals (obtained with the  $D_{\text{Sr}}$  determined in this investigation) were correlated with the measurements of Sr/Ca ratios in other selenite crystals from different locations within the mine. This information coupled to the previously published geochronological data for selenite crystals allowed to propose a chronological and geochemical model of the events during of the megacrystals formation.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años los megacrystales de yeso descubiertos en la mina de Naica, en el centro sur del estado de Chihuahua al norte de México, han despertado el interés de espeleólogos, cristalógrafos, geólogos y en general gran parte de la comunidad científica. Se trata de cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de variedad selenita, con tamaños que alcanzan los 11.4m de longitud y cerca de 1m de espesor, los cuales fueron encontrados en el yacimiento de Pb y Zn. Debido a su gran tamaño, alto grado de perfección y pureza han llegado a ubicarse como los cristales naturales, en su especie, más grandes hasta ahora descubiertos. En general, los megacrystales se ubican en tercer lugar de acuerdo con su tamaño, antecedidos por un berilo reportado en Malasia y una espodumena reportada en EUA, los cuales superan los 14 m de longitud.

Estos cristales de selenita, se presentan en varias cuevas que se desarrollaron por la disolución de calizas cretácicas de la Formación Aurora. La primera cueva fue descubierta en 1910, y es La Cueva de las Espadas, localizada a 120m de profundidad; recibe su nombre debido su hábito y tamaño, el cual puede alcanzar hasta los 2 m de longitud. Las otras cuevas, descubiertas en el año 2000, se encuentran a 290m de profundidad, y reciben los nombres de: Cueva del Ojo de la Reina, Diente de Tiburón, De las Velas y La Cueva de los Cristales. Ésta última es la de mayor interés, ya que aloja los cristales de yeso individuales de mayor dimensión. Todas estas cuevas se encuentran siempre asociadas al sistema de fallas que se desarrollaron posteriores al depósito del yacimiento mineral; las más someras se encuentran asociadas a la Falla Montaña, mientras que las localizadas a 290m se encuentran asociadas a la Falla Naica (Figura 1.1).

Uno de los principales inconvenientes que presenta esta mina es el agua. Originalmente el nivel freático se encontraba cercano a los 130 m de la superficie. Sin embargo, debido a que las actividades mineras se desarrollan actualmente alrededor de los 900m, es necesaria la extracción de  $87\text{m}^3/\text{min}$  (Peñoles, 2009). Ésta extracción acelerada ocasionó que las cuevas que inicialmente estaban inundadas, se vaciaran por completo y se interrumpiera el crecimiento de los cristales.

Las condiciones ambientales dentro de la mina son extremas, encontrándose en lugares no ventilados temperaturas que alcanzan los 55°C y en ocasiones 100% de humedad. Esto dificulta en gran medida el trabajo minero y por supuesto, el muestreo que se desarrolló para la presente investigación. Se considera que estas altas temperaturas son ocasionadas por una anomalía térmica registrada a 2000m de profundidad, la cual se ha relacionado con un magma en periodo de enfriamiento (Palacios *et al.*, 1991; Villasuso, 2002). Sea cual fuere la explicación para la temperatura en Naica, los 53°C que presenta el agua actual es de gran importancia para el proceso de formación de los megacristales de yeso, ya que existe una estrecha relación de la temperatura con los procesos de disolución-precipitación de la anhidrita y el yeso.

Los cristales de yeso, variedad selenita son muy comunes en depósitos evaporíticos. Cristales notables por su tamaño se han reportado en varias localidades alrededor del mundo, como Estados Unidos, Marruecos, Perú, Australia, México, entre otros. Sin embargo, solo en tres localidades son reportados cristales que superan el metro de longitud, como los son las cuevas de “South Wash”, en el cañón del Río Fremont, Utah, EUA (Talmage, 1893), en la mina de “Branden” del yacimiento cuprífero de El Teniente, Chile (Palache, 1923; Garcia-Ruiz *et al.*, 2008) y en la geoda de El Pulpí en Almería, España (Garcia-Guinea *et al.*, 2002). Los cristales reportados en esas localidades presentan longitudes de centímetros a los 2m de longitud, salvo en la mina de El Teniente que posee un solo cristal que alcanza los 7.5m de longitud.

Debido al carácter único de los cristales de Naica y las condiciones ambientales extremas en los que se encuentran, los megacristales de selenita han sido objeto de innumerables artículos de divulgación y por lo menos cuatro documentales en los que muestra la belleza de esta obra de la naturaleza. Sin embargo, son escasas las publicaciones científicas que se han dedicado a explicar cómo se formaron, de dónde provinieron la gran cantidad de iones ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) que los constituye, o las condiciones geoquímicas que prevalecieron para que llegaran a desarrollarse hasta su tamaño actual.

Publicaciones tales como García-Ruiz *et al.* (2007; 2007a; 2007b; 2008) y Garofalo *et al.* (2010) explican, a partir de estudios en las inclusiones fluidas atrapadas dentro de los cristales de Naica, que la formación de éstos debió llevarse a cabo a un rango de temperatura de 48°C-56°C en soluciones de baja salinidad, mientras todas las cavidades permanecían

inundadas con agua ricas en iones de calcio y sulfato. Posiblemente, pequeñas o nulas fluctuaciones de la química y temperatura del agua permitieron el crecimiento lento y ordenado de cada uno de los cristales durante quizá centenares de miles de años (García-Ruiz *et al.*, 2007; Lauritzen *et al.*, 2008; Forti, 2009b; Sanna *et al.*, 2010).

Una de las hipótesis más aceptadas es la propuesta por García-Ruiz *et al.* (2007), la cual explica su formación a partir de la disolución de la anhidrita hidrotermal, un sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) depositado en el último estadio de la mineralización. El descenso en la temperatura, causa que la anhidrita se disuelva debido a la solubilidad inversa que presenta respecto a la temperatura, que ocasiona que el agua se sobresature en sulfato de calcio. Debido a que el yeso es más estable que la anhidrita a temperaturas inferiores a los  $58^\circ\text{C}$  (García-Ruiz *et al.*, 2008), los cristales de yeso empezaron a precipitar. El estudio se basa en la información obtenida de la termometría de 33 inclusiones fluidas, así como análisis isotópicos de S y O en muestras agua, anhidrita y yeso de diferentes localidades de la mina. Garofalo *et al.* (2010) identifican el mismo rango de temperatura para la formación de los cristales; sin embargo, sugieren que el fluido a partir del cual se formaron los cristales fue más salino, y con concentraciones de Na, Mg, K y Sr diez veces más altas de las que se presentan actualmente en las aguas de Naica.

De acuerdo a los anteriores antecedentes, creemos que es importante realizar un análisis del origen de los cristales a partir de los diferentes elementos que forman parte de éste sistema y que no han sido tenidos en cuenta en los estudios anteriores. Por una parte, no han sido consideradas otras posibles fuentes como lo son las unidades evaporíticas constituidas principalmente por yeso; las cuales han sido reportadas en lugares cercanos a la mina. De igual forma, no se han considerado estratos delgados de anhidrita diagenética, localizados dentro de la Formación Aurora. Una segunda observación, es que la anhidrita hidrotermal se presenta como un constituyente menor en la mineralización, lo cual podría sugerir que la cantidad de ésta anhidrita puede ser insuficiente para poder generar las concentraciones de Ca y  $\text{SO}_4$  tanto en el agua como en los megacristales.

De este modo, se propone en la presente investigación un estudio completo y global que comprenda el análisis de los diferentes elementos involucrados en el sistema que contiene los megacristales de selenita de Naica. Para esto se plantea un estudio general de la estratigrafía

de la zona, un análisis hidrogeoquímico del agua presente en la mina, así como un estudio en yesos, agua y rocas asociadas que incluya un análisis multielemental a detalle (elementos traza, tierras raras, relación elementos/calcio) y la composición isotópica de O y S.

El capítulo 1.1 describe la localización de éstos cristales y principales aspectos climáticos e históricos del área. El capítulo 2 examina los diferentes los factores que afectan al sistema de los megacristales, como son la geología e hidrogeología, así como las diferentes hipótesis que se han propuesto para la formación de los mismos. A partir de éstos aspectos generales se proponen, en el capítulo 0, los objetivos generales y específicos que busca la presente investigación.

Basados en los capítulos anteriores, el capítulo 4 expone los materiales y métodos que fueron llevados a cabo para la toma de muestras, así como la metodología empleada en los diferentes análisis químicos. Los resultados y discusión de los mismos serán expuestos en el capítulo 5.

## **1.1 Generalidades**

### **1.1.1 Localización**

Los megacristales de yeso fueron descubiertos en varias cavidades dentro de la mina de Pb, Ag y Zn de Naica, ubicada en el centro-sur del estado de Chihuahua, al norte de México. Éste distrito minero se encuentra aproximadamente a 140km al sureste de la ciudad de Chihuahua por la carretera federal 45 hacia el D.F. hasta Delicias, posteriormente se sigue por la carretera estatal 295 que conduce al poblado de Naica (Figura 1.1). Las coordenadas geográficas de la entrada a la mina por la rampa San Francisco son  $27^{\circ}51'4.32''N$  y  $105^{\circ}29'49.125''O$ . La altura de la mina sobre el nivel del mar está referida respecto al tiro principal de la mina, Gibraltar, con una altitud de 1,385msnm; esta cota es usada como nivel de referencia "0", a partir de la cual son nombrados los diferentes niveles del área de trabajo minero de acuerdo a su profundidad en metros. Los niveles que presentan mayor desarrollo minero son 120, 480, 590, 640, 720 y 890m.

Las cavidades en las que se han descubierto megacristales de selenita están ubicadas en los niveles 120 y 290 de la mina. Para acceder a ellas hay que hacer recorrido por la rampa San Francisco de aproximadamente 1.3 y 3.5km, respectivamente. En la Figura 1.1 se presenta

también una sección geológica esquemática en la que son ubicadas las diferentes cuevas que presentan cristales de selenita en su interior. En el nivel 290 se encuentran las cuevas De Los Cristales, Del Ojo de la Reina, Las Velas y El Tiburón ubicadas sobre la Falla de Naica y, en el nivel 130 se encuentra La Cueva de las Espadas cercana a la Falla Montaña al E de la sección. La localización geográfica de la sección A-A' que se presenta en la Figura 1.1, es mostrada en el mapa geológico de Naica (Figura 2.1).

### **1.1.2 Clima**

La región se caracteriza por tener un clima semiárido extremoso (BSh, de acuerdo a la clasificación Köppen-Geiger), con una temperatura media máxima de 29.1°C y una media mínima de 11.1°C; su temperatura promedio anual es de 20.0°C. Tiene una precipitación pluvial media anual de 333 milímetros, con un promedio de 52 días de lluvia; sus vientos dominantes son al sudoeste (SMN,1971-2000).

Fisiográficamente, el Distrito de Naica se localiza en la provincia de Cuencas y Sierras, la cual constituye la prolongación de la gran provincia de "Basin and Range" del suroeste de Estados Unidos de América y noroeste de México. Localmente está situado en el flanco NE de la Sierra de Naica, la cual se levantan sobre una extensa llanura aluvial. El conjunto de sierras presenta un lineamiento preferencial NO-SE, con una extensión aproximada de 12 km de largo y 7km de ancho, y una elevación promedio de 400 m (Stone, 1959).

### **1.1.3 Antecedentes históricos de la mina**

La Mina de Naica representa uno de los yacimientos más importantes del mundo y el principal de México como productor de plomo. Para el año 2009, llegó a producir 20,730 toneladas de plomo, 14,649 toneladas de zinc, 764 toneladas de cobre, 73 toneladas de plata y 23.5 kilos de oro (Peñoles, 2009).

La mineralización metálica en Naica fue descubierta en el año 1794; se tiene conocimiento que en 1828 los yacimientos fueron trabajados por gambusinos a nivel artesanal. No es hasta 1896 cuando se funda la sección municipal de Naica y cuatro años después, la Compañía Minera de Naica comienza la extracción formal de mineral, principalmente del yacimiento oxidado que se encontraba cerca a la superficie.

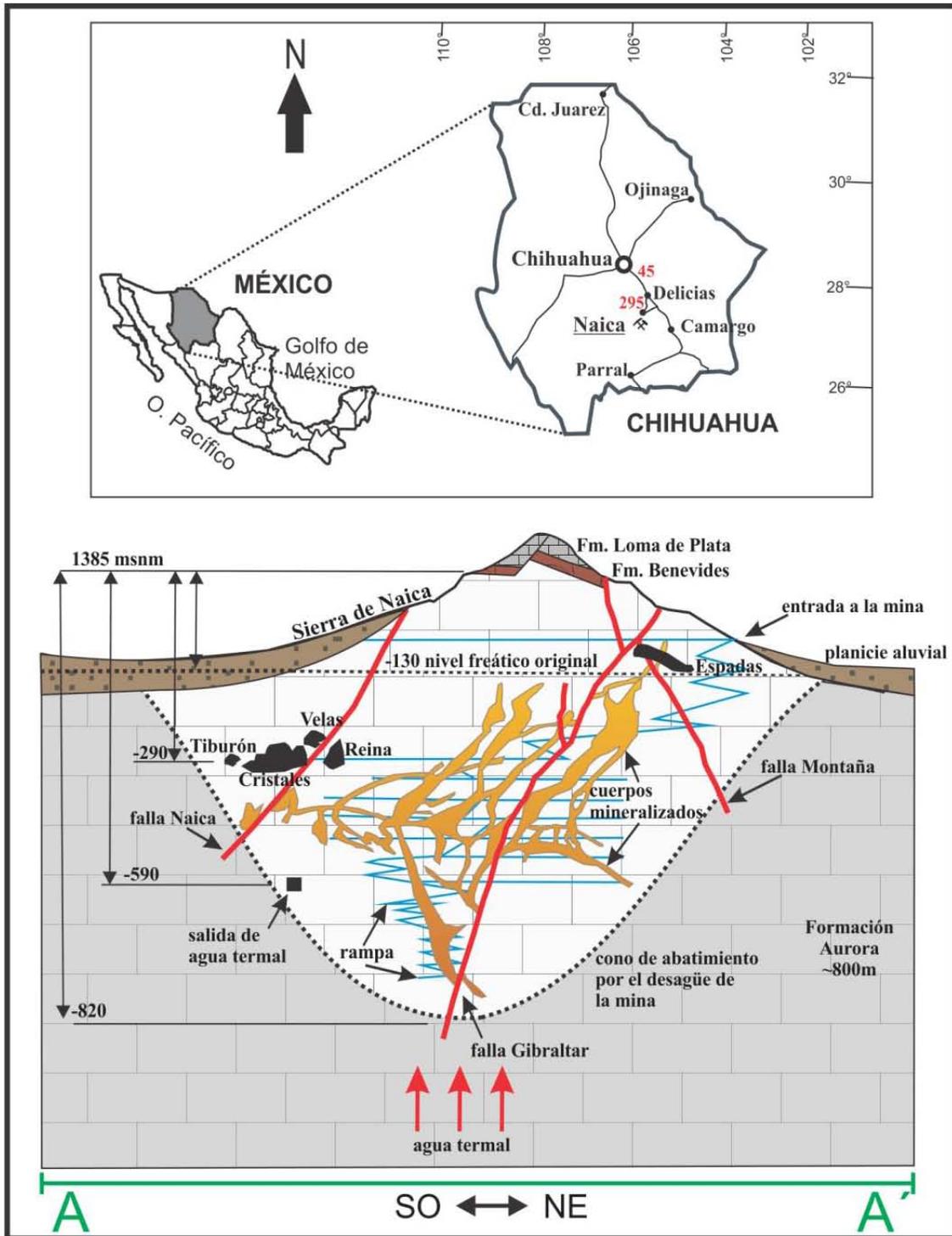


Figura 1.1. Localización del área de estudio y sección geológica esquemática de Naica. Modificado de Garofalo et al. (2010). Ver Figura 2.1 para la localización de la sección.

En 1910 durante los trabajos de excavación fue descubierta la primera cavidad, a 120m de profundidad, que contenía cristales de selenita de gran dimensión que alcanzaban casi los dos metros de largo y 25 cm de diámetro (Foshag, 1927). La cueva fue nombrada Cueva de las Espadas, llamada así por el hábito y tamaño de los cristales allí alojados.

Las operaciones debieron ser suspendidas en 1911 debido a que la profundidad de la mina alcanzó el nivel freático lo que hizo imposible las labores mineras, además de la cierta inestabilidad política a causa de La Revolución Mexicana. En 1924 es retomada la explotación, luego de pasar por varios dueños, la “Fresnillo Company” en 1951 adquirió la mina e instaló bombas eléctricas para la extracción de agua y una planta de flotación para beneficio, lo cual dobló la capacidad de producción. La compañía fue nacionalizada como Compañía Fresnillo cinco años después y en 1998 fue adquirida por el Grupo Peñoles, actual propietario de los derechos de explotación. En abril del 2000, a 290m de profundidad, fue descubierta otra cueva, ésta sin embargo, albergaba cristales cercanos a los 12m de longitud. La llamada Cueva de los Cristales es, hasta el momento, la localidad que alberga los cristales de yeso más grandes del mundo. Para prevenir el saqueo y/o daño de los cristales, fueron instalados láminas de acrílico en la parte interior y una puerta metálica en la entrada.

En el año 2009 la mina de Naica se mantiene como el principal productor de Pb en el país. Aunque las operaciones siguen enfrentando sus dos principales retos, como son las altas temperaturas y el exceso de agua. En el 2010 la mina fue afectada por una inundación, lo que limitó la producción de Pb y Zn en el año, además el cálculo de reservas disminuyeron en 19.8% respecto al año anterior. Sin embargo, intensos trabajos de exploración ayudaron a la detección de nuevas áreas potenciales (Peñoles, 2009).

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Marco Geológico

Las rocas más antiguas encontradas en el distrito minero de Naica son las calizas de la Formación Aurora de edad Cretácico Temprano (Albiano). Sin embargo, recientes trabajos de barrenación han detectado, bajo las calizas, una unidad constituida por intercalación de lutitas calcáreas y areniscas de color verdoso, la cual fue denominada Formación Lágrima. A pesar de que sólo se ha descrito en un barreno (S-9) (Villasuso, 2002), constituye la unidad más antigua reportada en el distrito minero.

Las calizas de la Formación Aurora infrayace las formaciones Benevides (una secuencia de lutitas y calcoarenitas) y Loma de Plata (calizas tipo wackestone con intercalaciones de mudstone, packstone y grainstone), ambas de edad Albiano. Hacia el suroeste, en la Sierra de en Medio y del Monarca, son expuestas las unidades más recientes de la estructura dómica, que suprayacen a las calizas de la Formación Loma de Plata. En éstas se identifican, de la más antigua a la más reciente, las siguientes unidades: Formación Del Río (constituida por lutitas y limonitas arcillosas), Formación Buda (caliza impura fosilífera), Eagle Ford (lutitas y lutitas calcáreas) y Formación Ojinaga (calizas y calizas arcillosas), todas ellas del cretácico temprano con edad Cenomaniano (Figura 2.1).

Durante la orogenia Laramide, las unidades Mesozoicas se deformaron, lo que ocasionó que se desarrollaran pliegues de gran extensión con ejes de orientación NO-SE. Asimismo, se desarrollaron sistemas de fracturas y fallas con orientaciones NO-SE y NE-SO, los cuales sirvieron como control de la mineralización tanto en los niveles profundos (NO-SE) como en los más superficiales (NE-SO)(Villasuso, 2002).

Posterior a ésta orogenia, la secuencia sedimentaria en el área de Naica fue intruida por cuerpos magmáticos de composición félsica, esta intrusión generó fracturamiento nuevo y un halo de metasomatismo en las calizas de la Formación Aurora, dando como resultado el skarn, con mineralizaciones ricas en Pb-Zn. Las unidades ígneas encontradas en el distrito minero corresponden a diques félsicos de textura afanítica, constituidos principalmente por cuarzo y albita (Stone, 1959). La edad reportada para estos intrusivos es de  $32.1 \pm 0.9$  Ma, medido en biotitas por el método de K/Ar (Flores, 2000). Clark *et al.*, (1979) reportan un fechamiento

K/Ar, para estos mismos diques, de  $25.9 \pm 0.6$  Ma; sin embargo, la diferencia puede ser ocasionada por el reinicio del sistema K-Ar debido a la alteración hidrotermal posterior al emplazamiento de la felsita y no propiamente a la edad de su cristalización.

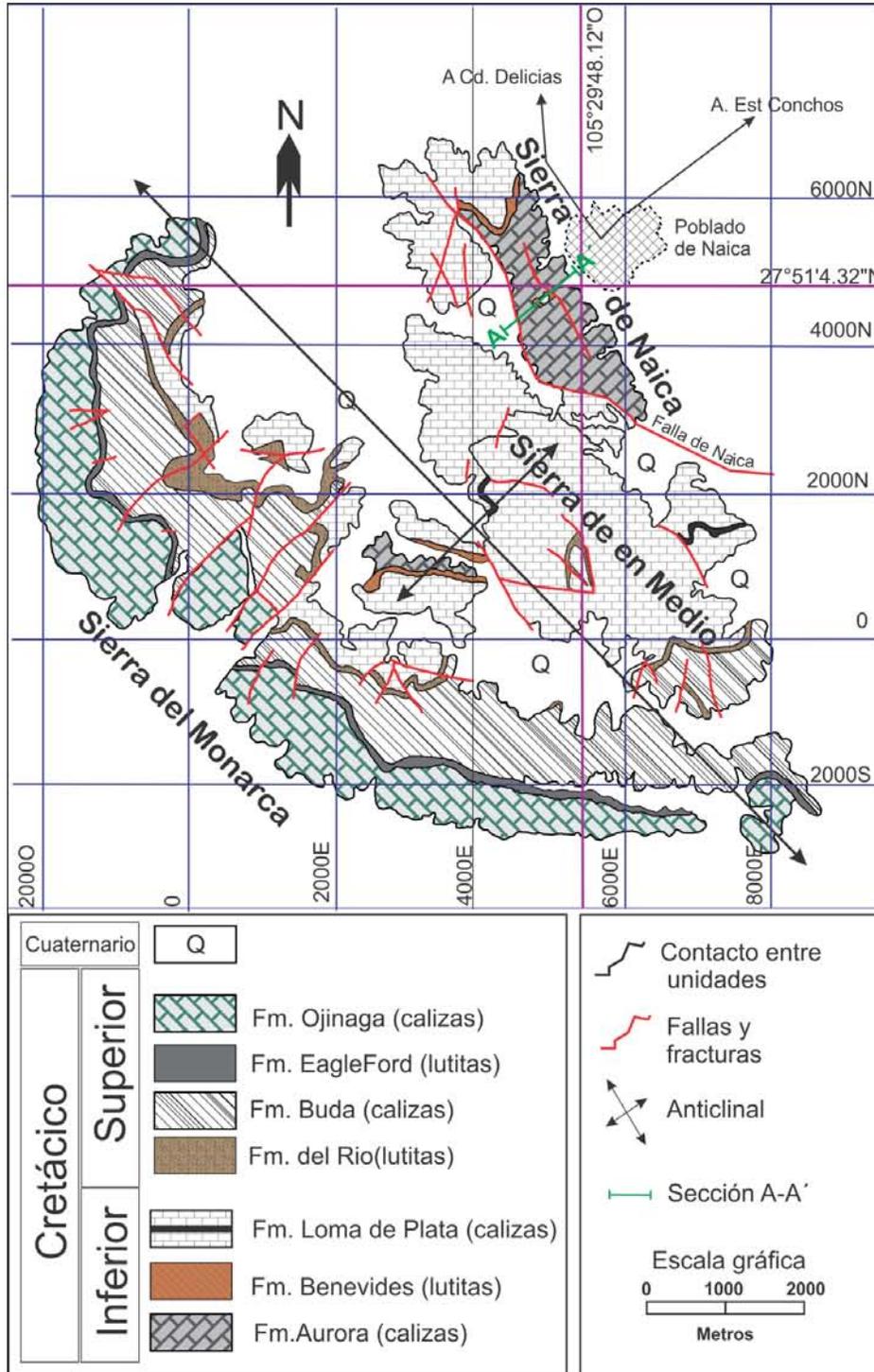


Figura 2.1. Mapa geológico del distrito de Naica. Modificado de Flores, 2000.

Los estudios magnetométricos efectuados en 1999 registraron una anomalía al sur de la mina de Naica (a 4.5 km); con una profundidad aproximada de 2000 m, con la cual se ha inferido la presencia de una anomalía térmica posiblemente a causa de un intrusivo (Palacios *et al.*, 1991; Villasuso, 2002; García-Ruiz *et al.*, 2007). Esta intrusión podría estar relacionada con la estructura dómica de las rocas calcáreas en el distrito y la naturaleza de los diques que generaron la mineralización; sin embargo, es poco probable que un intrusivo de 25 Ma, que se encuentra relativamente cerca a la superficie sea una fuente de calor actual. Este tema será ampliado en la sección 5.6.1.

Los cuerpos mineralizados en el yacimiento de Naica se presentan en mantos y chimeneas. En la mayoría de depósitos tipo skarn, los mantos refieren a cuerpos aplanados con poca inclinación, tipo sábana y las chimeneas son cuerpos elípticos y verticales. En Naica, los mantos y las chimeneas no fueron distinguidos con base a su geometría sino en el contenido de calcosilicatos que presentan. De esta manera los llamados “mantos” consisten principalmente de calcosilicatos (>5%) y sulfuros diseminados, mientras que las chimeneas consisten en sulfuros masivos con concentraciones menores de calcosilicatos (<5%) (Stone, 1959). Los mantos poseen leyes medias de 180 gr/ton de Ag con Pb y Zinc de 2% al 5% y las chimeneas presentan leyes que superan, en ocasiones, los 200 gr/ton de Ag y se han encontrado combinaciones de Pb y Zn superiores al 20% (Marín-Herrera *et al.*, 2006).

En general la mineralogía de los mantos está constituida por grosularita-andradita, wollastonita, vesuvianita, cuarzo, calcita y fluorita, con sulfuros diseminados, principalmente galena, esfalerita y pirita. En las chimeneas se encuentran granates principalmente andradíticos, diópsido, hedenbergita, fluorita, y wollastonita. Los singenéticos con los sulfuros son: fluorita, cuarzo, calcita, magnetita además de la mineralización principal de sulfuros compuesta por galena, esfalerita, pirita, calcopirita, arsenopirita, pirrotita y marcasita. La anhidrita se presenta como el último mineral desarrollado en la mineralización (Stone, 1959; Palacios *et al.*, 1991; Lang, 1995; Villasuso, 2002). En la Figura 2.2 se presenta la secuencia paragenética de la mineralización de Naica propuesta por Lang (1995).

Posterior a la mineralización, todo el yacimiento fue afectado por un intenso fracturamiento, con orientación general de NO 50°SE con echado de 50° a 70° al NE y SO. Entre las fallas más notables de este sistema se encuentran la Falla Gibraltar y Falla Naica que buzan al SO y la

Falla Montaña que buza hacia el NE. Estas dos últimas fallas resultan de gran interés debido a que están relacionadas con las cavidades que alojan los megacrystales de selenita (Figura 1.1).

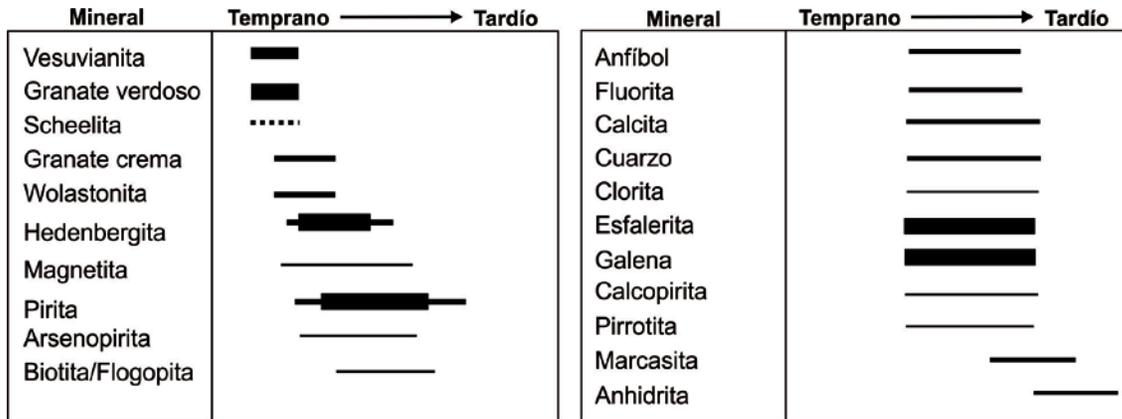


Figura 2.2. Secuencia paragenética de la mineralización de Naica (Lang, 1995; Villasuso, 2002).

## 2.2 Hidrogeología e hidrogeoquímica

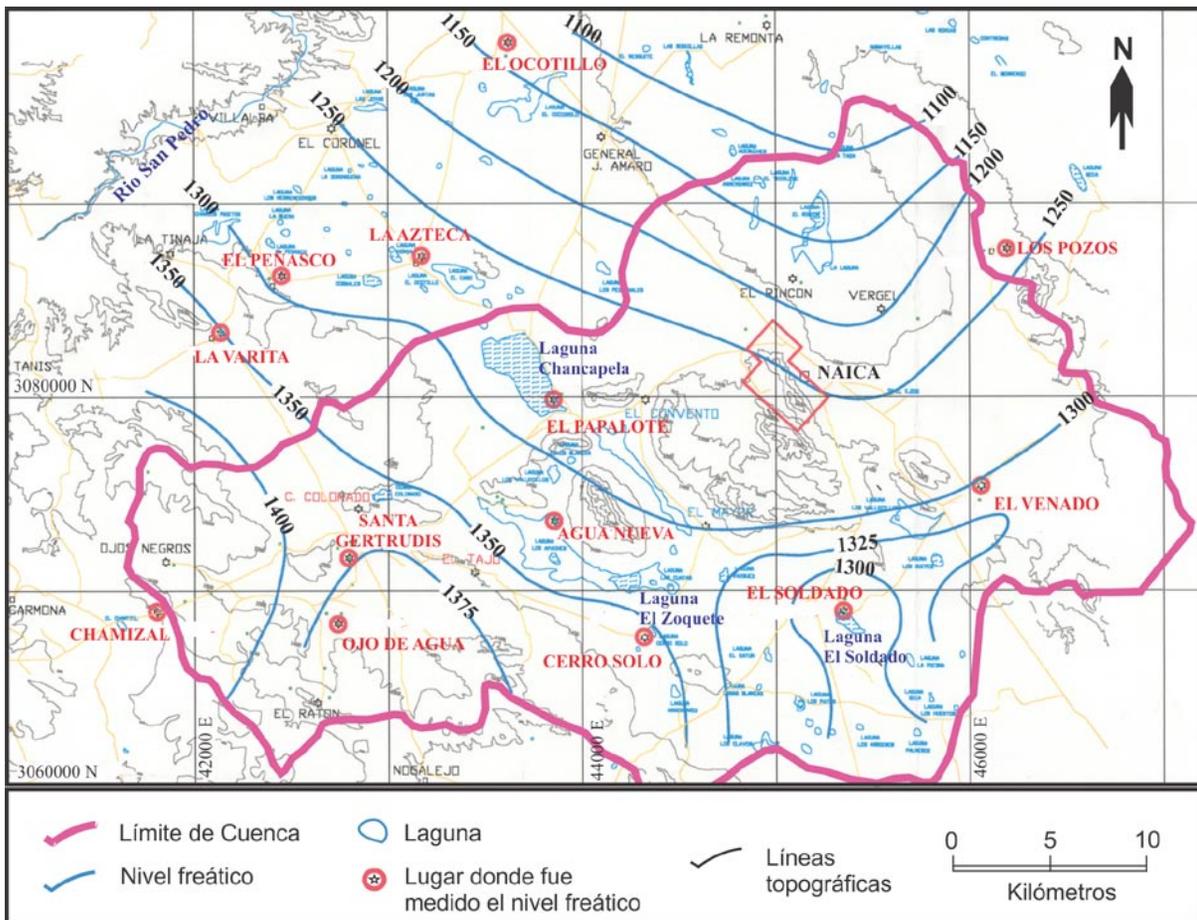
De acuerdo a la hidrología superficial, el distrito minero de Naica se localiza dentro de la sub-cuenca Tortuguillas de aproximadamente 1,300 km<sup>2</sup> (Water, 1999). El área se caracteriza por la presencia de arroyos pequeños que drenan el escurrimiento originado en sierras hacia los valles aluviales en las partes bajas. Durante la época de lluvias, estos valles se transforman en lagunas temporales tales como la Laguna de Chancapela hacia el oeste, la Laguna de Agua Zoquete hacia el suroeste y la Laguna del Soldado hacia el sur de la unidad Naica. Al sur de la cuenca, se encuentra la Laguna Toronto, uno de los cuerpos de agua superficial más grande de la zona, este lago artificial embalsa las aguas del Río Conchos que fluye con dirección general de sur a norte (Figura 2.3).

La recarga del acuífero se desarrolla principalmente en el pie de monte a través del aluvión en zonas de lago y lagunas temporales. A nivel local, el agua subterránea fluye principalmente a través de las fallas y fracturas desarrolladas en las calizas y lutitas del área. En las partes bajas alejadas de la sierras, el flujo de agua subterránea es principalmente a través del material aluvial, cuyo espesor se ha estimado por medio de métodos geofísicos en 300m.

De acuerdo con las mediciones de niveles estáticos en los pozos de la región, se identifica una dirección general del agua subterránea del suroeste al noreste (Figura 2.3). Las líneas equipotenciales del nivel freático regional indican que la elevación del agua subterránea alrededor del distrito minero es aproximadamente 1,250msnm (Water, 1999).

Reportes hidrológicos de la mina permiten conocer que el nivel freático original se encontraba cerca del nivel 120m (1265msnm), mediciones actuales registran profundidades de 1,100 y 1,150msnm. Por tanto, el nivel freático ha sido abatido alrededor de 115 y 165m durante 45 años de bombeo sostenido. Actualmente, el nivel más profundo en el cual se llevan a cabo actividades mineras es 890 (495msnm), diariamente se extraen aproximadamente 90m<sup>3</sup>/min (Peñoles, 2009) para que se lleven a cabo las actividades de explotación del mineral.

Aunque se identifica a nivel regional un flujo con dirección SO a NE, en el interior de la mina el flujo del agua subterránea está fuertemente controlado por las estructuras geológicas. Existe una fuerte tendencia del agua a fluir del noroeste al sureste debido a que las Fallas de Naica y Gibraltar actúan como fallas confinantes por lo cual se reduce la cantidad de flujo lateral hacia la mina en la parte inferior del basamento rocoso (Water, 1999).



**Figura 2.3. Niveles piezométricos regionales (Water, 1999)**

### **2.3 Cristales de Selenita de Naica**

Como se describió anteriormente, como consecuencia de las actividades mineras en Naica se descubrieron varias cavidades con megacrystales de yeso. La Cueva de las Espadas fue descubierta en 1910, a una profundidad de 120m, en ella se encontraron cristales con coloraciones gris claro a oscuro debido a inclusiones de material detrítico, siendo pocos los cristales translúcidos (Foshag, 1927).

En el año 2000 se descubrieron cuatro cavidades más, Cueva del Tiburón, Cueva del Ojo de la Reina, Cueva de Las Velas y Cueva de Los Cristales (Figura 2.4 y Figura 2.5). Todas ellas encontradas en el nivel 290 y caracterizadas por poseer cristales con pocas inclusiones, son prácticamente translúcidos y presentan mayores dimensiones a los cristales encontrados en el nivel 120. Recientemente, las actividades de barrenación superficial, han revelado la existencia de otras cavidades de volumen similar, que se presume podrían contener cristales de selenita en su interior y asemejarse a las ya descubiertas (Villasuso, com.pers).

La Cueva de Los Cristales se destaca de las otras por poseer en su interior cristales que llegan a medir hasta 11.4m de longitud y 1m de grosor (Figura 2.5), unas dimensiones muy superiores a las reportadas por: Talmage (1893), quien describió cristales de selenita de 1.83m de largo en las cuevas de "South Wash", en el cañón del Río Fremont al suroeste de Utah, EUA. Palache (1923) y Garcia-Ruiz *et al.*, (2008) describen los cristales encontrados en la mina de "Branden" del yacimiento cuprífero de El Teniente, en Chile cuya longitud alcanza los 7m. Foshag (1927) reportó los de la Cueva de las Espadas en Naica, con longitudes máximas de 1.8m.. Garcia-Guinea *et al.*, (2002) describe la geoda de El Pulpí en Almería, España, en la cual se pueden observar un cristal de casi dos metros de longitud, pero el tamaño promedio de los demás es de 0.5m. De esta forma, podemos afirmar que los cristales de selenita de tamaño métrico no son únicos de la localidad de Naica, pero las dimensiones y cantidad de los cristales encontrados allí, los convierten en los más grandes y abundantes hasta ahora descubiertos. Como información adicional, solo dos minerales superan estas dimensiones, el primero es un berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) de 18m de longitud, reportado en Malasia y el segundo es una espodumena ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) con 14.3m de longitud, reportada en una mina de Dakota, EUA (Rickwood, 1981).



Figura 2.4. Galería de fotos de las Cuevas Espadas, Velas, Tiburón y Ojo de la Reina. ©Proyecto Naica

## Cueva de los Cristales



Figura 2.5. Galería de fotos de la Cueva de los Cristales. ©Proyecto Naica

Las cavidades de Naica que contienen los cristales de selenita, presentan dimensiones variables que van desde los 50 a los 1100m<sup>2</sup> de superficie (Tabla 2.1). Se localizan en la zona de afectación de grandes fallas, como lo son el Sistema de Fallas de Naica y Montaña (Figura 1.1), sus paredes presentan costras con una composición predominante de óxidos e hidróxidos de hierro, calcita y celestita con menores cantidades de montmorillonita, clorita e illita (García-Ruiz *et al.*, 2007). La temperatura en el interior de la cueva de Los Cristales varia de 44.5 a 45.7°C (Badino, 2009), con una fluctuación de humedad desde 80 a 96%. Las demás cuevas presentan menor temperatura y humedad, ya que se encuentran afectadas en mayor grado por la ventilación artificial de la mina.

<b>Tabla 2.1. Dimensiones de las cavidades reportadas en Naica con cristales de selenita (Badino et al; 2009)</b>			
<b>Cavidad</b>	<b>Longitud (m)</b>	<b>Superficie (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Volumen (m<sup>3</sup>)</b>
Cueva de los Cristales	109	1100	5000-6000
Cueva de las Espadas	105	600	1400
Cueva de las Velas	75	400	1500
Cueva Ojo de la Reina	15	50	150
Cueva del Tiburón:	22	50	70

Los cristales de selenita se caracterizan por ser euédricos y muestran un desarrollo en las caras (010), (1k0) donde  $k= 2,4,6$ , y (111) (García-Ruiz *et al.*, 2007). El clivaje es muy bueno sobre el planos (010) de tal forma que generan delgadas láminas al quebrarse. Generalmente, los cristales presentan hábito tabular, y en ocasiones atraviesan la cueva de piso a techo (en la Cueva de los Cristales). Sin embargo, también se desarrollaron agregados de cristales en la base de la cueva en forma de roseta, los cuales llegan a medir hasta 3m<sup>2</sup> de superficie y 1m de altura.

Las hipótesis acerca de la formación de los cristales de selenita de Naica sugieren que la circulación de agua por fracturas y fallas disolvió las calizas lo que generó cavidades cársticas de gran volumen. Posteriormente, al estar inundadas con fluidos ricos en solutos, permitió el crecimiento de los diferentes cristales (Marín-Herrera *et al.*, 2006). El origen de la química del agua, principalmente de los iones calcio y sulfato que dan origen al yeso, son aún motivo de investigación; sin embargo, se han propuesto algunas hipótesis que serán discutidas en este trabajo posteriormente.

La salinidad y temperatura del líquido a partir del cual crecieron los cristales de selenita ha sido estimada por medio de microtermometría de las inclusiones fluidas encontradas dentro los cristales. Las temperaturas del fluido medidas comprenden desde 48°C a 56°C. Entre tanto, las salinidades encontradas para dicho fluido varían de 0.2 a 7.7 % en peso equivalente de NaCl (Garcia-Ruiz *et al.*, 2007b, Garofalo *et al.*, 2010). Las mayores salinidades se presentan en los cristales más someros (nivel 120, cueva de las espadas) donde existen concentraciones de 5.3 a 7.7% en peso equivalente de NaCl, mientras que los cristales de selenita alojados en las cavidades del nivel 290 poseen salinidades entre 0.2 y 4.2 % en peso equivalente de NaCl. Los cristales que se han formado actualmente en paredes de la mina, por fluidos termales presentan salinidades de 0.7 a 1.6% en peso equivalente de NaCl. Estos valores de salinidad corresponden a las depresión del punto de fusión del hielo medidos en cada inclusión y son calculados usando la tabla de correspondencia publicada por Bodnar (1993).

Los análisis químicos realizados por Garofalo *et al.* (2010) en inclusiones fluidas, muestran una composición química de Ca, S, Mg, Na y K, y en menor proporción Mn y Pb. Cuantitativamente reporta que las inclusiones en los cristales de la cueva del Ojo de la Reina y la Cueva de Los Cristales son similares, el Na y Mg ~3000 µg/g y contenido de K y Sr cercanos a 350 µg/g y 2000 µg/g, respectivamente. En el caso de Las Espadas, se nota un incremento, para Na y Mg ~5200 µg/g, K alrededor de 1100 µg/g y para el Sr 2600 µg/g.

Un aspecto importante que diferencia la Cueva de las Espadas de la Cueva de los Cristales es la abundancia de cristales; mientras que en la primera son cristales pequeños pero muy abundantes, la segunda cueva presenta cristales muy grandes (mayores a 2m) sobre el piso, pero en el techo son cristales dispersos, que permite observar una costra de óxido en las paredes de la cavidad. Éste fenómeno podría ser explicado con un enfriamiento más rápido en la Cueva de las Espadas debido a las cercanía con la superficie, lo que genera un gran número de microcristales, mientras que en las cuevas profundas, en el nivel 290, las condiciones se debieron mantener sin grandes fluctuaciones de temperatura durante un largo periodo de tiempo para que se hubieran formado pocos cristales pero de gran dimensión (Garcia-Ruiz *et al.*, 2008).

Actualmente, la hipótesis más aceptada acerca del origen del sulfato de las selenitas sustenta que proviene de la disolución de la anhidrita hidrotermal, depositada en el último estadio de la mineralización metálica. Ésta explicación se fundamenta en análisis de inclusiones fluidas e isótopos de O y S realizados en muestras de anhidrita y yeso, con los cuales se propone un mecanismo de auto-alimentación regulado por la disolución de la anhidrita y la precipitación del yeso a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura de equilibrio de yeso-anhidrita (cercano a 58°C, García-Ruiz *et al.*, 2007). Sin embargo, dichos estudios consideran únicamente la anhidrita originada en la mineralización, y no a las anhidritas encontradas como lentes dentro de la Formación Aurora y/o las evaporitas que subyacen a toda la secuencia sedimentaria.

Se ha propuesto otra hipótesis para explicar el origen de estos cristales, la cual supone que la oxidación de los sulfuros del yacimiento es el mecanismo responsable de la presencia de los sulfatos en el agua, mediante un proceso de intemperismo común. Los procesos de oxidación de pirita, calcopirita, galena y esfalerita podrían explicar la saturación del sistema con respecto al yeso (Foshag, 1927;Badino *et al.*, 2002; Marín-Herrera *et al.*, 2006). Sin embargo, esta hipótesis no ha sido investigada a fondo, tiene como faltante el análisis químico, así como el isotópico, con los cuales se podría vincular el origen de los cristales de selenita y los sulfuros. Además, la hipótesis que explica el origen de los megacristales a partir del sistema yeso-anhidrita, el cual se describió anteriormente, presenta análisis que son consistentes con la formación estos cristales de selenita a partir de la disolución de la anhidrita hidrotermal (García-Ruiz *et al.*, 2007a).

La edad de los cristales aún es inexacta; sin embargo, se han realizado estimaciones e incluso mediciones por series de decaimiento de uranio que nos aclaran el tiempo que requirieron las selenitas para alcanzar el tamaño métrico actual. Un primer experimento consistió en hacer crecer cristales dentro de la mina, con el agua y condiciones fisicoquímicas actuales, el resultado: una edad aproximada de 250-300,000 años (Forti y Lo-Mastro, 2008; Forti, 2009b) García-Ruiz *et al.* (2007) realizó un modelo geoquímico para obtener una edad aproximada, para ello usó los valores de salinidad actual del agua y supuso el crecimiento tanto homogéneo como heterogéneo de los cristales, de esta forma obtuvo edades de alrededor de 1Ma. Los fechamientos por medio de U-Th (Sanna *et al.*, 2010), determinan una edad mínima

para los cristales de la Cueva de las Espadas de 15ka y máxima 60ka años, mientras que los cristales de el Ojo de la Reina y de Los Cristales presentan edades de 191 y 157 ka, respectivamente. Para el cálculo de la edad se asumió una relación inicial  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  de 1.5 para corregir el contenido de torio detrítico; sin embargo, en éste método se datan comúnmente materiales con poca o nula contaminación de torio detrítico inicial ( $^{232}\text{Th}$ ), en el caso de los megacristales de selenita presentan bajas concentraciones de U y altos niveles de  $^{232}\text{Th}$  por lo cual se puede incurrir a subestimaciones o sobrestimaciones en las edades calculadas.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es determinar los procesos de interacción agua-roca involucrados en la génesis y evolución de los cristales de selenita de Naica.

Para lograr dicho objetivo se fijaron las siguientes metas:

- Identificar las unidades de roca más relevantes que pudieran estar involucradas con el origen de los cristales de selenita a partir de información geológica local y regional.
- Identificar el origen de los solutos a partir de los cuales se formaron los megacrystales de selenita mediante el análisis elemental (mayores, traza y ETR) e isotópico ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ ) del agua, roca y cristales de selenita.
- Determinar la variabilidad química e isotópica de los megacrystales de selenita bajo un contexto espacio-temporal, con el fin de identificar posibles cambios en la(s) fuente(s) y/o procesos hidrogeoquímicos ocurridos durante el crecimiento de los cristales.

#### **4. MATERIAL ANALIZADO Y METODOLOGÍA**

Éste capítulo describe la metodología que se llevó a cabo para la colecta, procesamiento y análisis químico de las muestras de cristales de selenita, agua y rocas.

##### **4.1 Procedimiento y localización de muestreo**

Se recolectaron en total 19 muestras de agua, de las cuales 3 son de la parte superficial de la mina y 16 muestras están distribuidas desde el nivel 140 al 820m. Debido a que hay un control en la parte estructural en el movimiento del agua del acuífero, se realizaron algunos transeptos a través de la Falla de Gibraltar, de tal forma que se tomaran muestras en el alto y bajo de la falla y en la zona de influencia de la misma. Este tipo de muestreo se realizó en los niveles 640 y 590. Las otras muestras fueron colectadas en lugares con presencia de alto flujo de agua dentro de la mina y en general se evitaron los lugares que estuvieran influenciados significativamente por la ventilación artificial y la actividad minera.

La notación utilizada para asignar el nombre a diferentes muestras de agua fue: 1) Nivel de profundidad de la mina en el que fue recolectada (0, 140, 480, 560 590, 640, 760, 820), 2) Número consecutivo para diferenciar muestras que fueron colectadas en el mismo nivel y, 3) Los dos últimos dígitos del año de muestreo. Por ejemplo 590.4-08, es la muestra tomada en el nivel 590, se le asigno 4 debido a que existen varias muestras en el mismo nivel y 08 por haber sido muestreada en el año 2008.

Las muestras de selenita usadas para éste proyecto provienen de las geodas de La Cueva de los Cristales, Ojo de la Reina y Cueva de las Espadas, así como de muestras de barrenos, de fracturas , y cristales recientes crecidos sobre las tuberías de la mina. Se colectaron en total 12 cristales de selenita, en algunos de ellos se realizó un muestreo en varios puntos del mismo cristal. Las localidades de la cual fueron extraídos los cristales de selenita y la cantidad de análisis realizados en cada uno son resumidos en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Distribución de los análisis geoquímicos realizados en los cristales de selenita**

Descripción	Clave del cristal	Total de muestras	Observaciones
Cueva de Los Cristales	SA	20	Fragmento de cristal de 10.8cm
	SB	14	Cristal completo de 9.5cm
	SC	7	Cristal completo de 21cm
	SCC2	2	Fragmento de cristal 5cm
Cueva del Ojo de la Reina	SCOR 1	1	Fragmento de cristal 12cm
	SCOR 2	1	Fragmento de cristal 8cm
	SCOR 3	3	Fragmento de cristal 15cm
Cueva de Las Espadas	SES1	2	Fragmento de cristal de 6cm
Fracturas	NAR6	1	Muestra de barreno a 347m de profundidad
	NAR14	1	Cristal en falla en el nivel 590
Cristales recientes	Forti	2	Experimento de Forti y Lo-Mastro (2008)
	New1	1	Cristales formado sobre las tuberías, nivel 590
<b>TOTAL</b>	12	55	

Las muestras de roca de las formaciones Aurora, Benevides, Loma de Plata, así como de la anhidrita estratiforme encontrada dentro de la Formación Aurora y el intrusivo félsico fueron colectadas de barrenos a diferentes profundidades (Tabla 4.2). Las muestras de sulfuros y de anhidrita hidrotermal fueron colectadas directamente del yacimiento mineral de Naica, a diferentes niveles de profundidad. La muestra de costra blanca fue colectada en una zona inundada del nivel 590, la costra se encontraba sumergida y presentaba pequeños cristales paralelos a la dirección de la corriente.

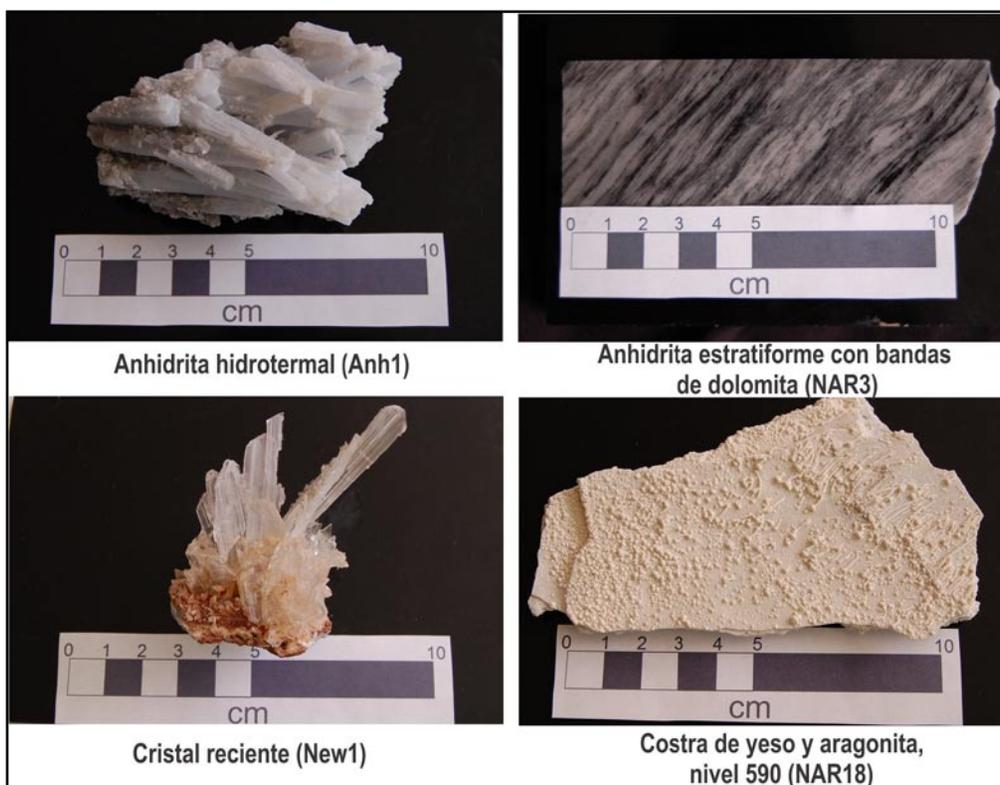
Las muestras de la Formación La Virgen pertenecen a una sección levantada en el Potrero La Virgen, Coahuila a 350km de Naica (Hernández Trejo, 2003), fueron usadas un total de 4 muestras , tres yesos y una dolomía, las cuales son representativas de toda la secuencia sedimentaria en esa localidad (Tabla 4.2).

**Tabla 4.2. Distribución de los análisis geoquímicos realizados en las rocas**

Descripción	Clave de la muestra	Observaciones
Formación Aurora	NAR 1	Barreno T-50 a -226 m
Anhidrita estratiforme	NAR 3	Barreno T-49 a -345m, anhidrita con dolomita
	NAR 4	Barreno T-49 a -352m, anhidrita
Dolomía	NAR 5	Barreno T-49 a -347 entre NAR3 y NAR4
Formación Benevides	NAR 2	Barreno T-47 a -120m
Formación Loma de Plata	NAR 7	Barreno T-47 a -20m
Sulfuros	NAR 9	Galena y esfalerita nivel 480
	NAR 15	Esfalerita con galena, chimenea La Escondida
Anhidrita hidrotermal	AnH 1	Cristales tabulares de anhidrita nivel 480
Intrusivo	NAR 20	Barreno T-46 a -1105
Costra blanca	NAR 18	Costra del nivel 590, sumergida en el agua y formada por la circulación de la misma
Formación la Virgen		Potrero de La Virgen a 350km de Naica
	Vi 1	Yeso en la base de la secuencia
	Vi 20	Yeso a 200m de la base de la secuencia
	Vi 39	Dolomía a 250m de la base de la secuencia
	Vi 43	Yeso en la cima, a 376m de la base de la secuencia

Fotografías de algunas muestras de roca y cristales son presentadas en la Figura 4.1. Se observa la diferencia de hábito de la anhidrita hidrotermal (tabular) y la anhidrita estratiforme la cual presenta un bandeamiento de dolomita (negro) con anhidrita (blanco). Se muestra la fotografía de un cristal de selenita formado recientemente en el nivel 590 sobre la tubería de la mina.

Además, se presenta la fotografía de la costra blanca, que fue colectada en el nivel 590 en una zona aislada de la actividad minera y relativamente inundada. En esta costra que se formó recientemente, se aprecia la alineación de ciertos cristales de la parte superior derecha hacia la parte inferior izquierda, esto coincide con la dirección que tenía la corriente en el momento que fue colectada.



**Figura 4.1. Algunas muestras de anhidrita y yeso colectadas para los análisis geoquímicos.**

#### **4.2 Parámetros físico-químicos en agua**

En las muestras de agua se realizaron mediciones de parámetros fisicoquímicos in situ como pH, conductividad, temperatura y sólidos disueltos totales (TSD), para lo cual se usó un multiparamétrico digital marca TRACER “pocket tester” de LaMotte, el cual provee mediciones de pH de 0 a 14 con precisión de  $\pm 0.01$  pH, temperatura en rango de 0 a  $65^{\circ}\text{C} \pm 1.8^{\circ}$ , conductividad 2.00 a 19.99 mS  $\pm 1\%$  y TSD 1.00 a 9.99  $\mu\text{g/l} \pm 2\%$ . la calibración de pH se realizó previa a cada medición.

La alcalinidad del agua se midió con el kit de alcalinidad LaMotte Alkalinity test, el cual permite obtener la concentración total de carbonato y bicarbonato disuelto en  $\text{mg/l}$ , con una precisión de  $\pm 20$   $\text{mg/L}$

#### **4.3 Submuestreo detallado en cristales de selenita**

De las muestras de selenita colectadas (Tabla 4.1), tres cristales provenientes de Cueva de los Cristales fueron submuestreadas a detalle. Las selenitas SA y SB, las cuales fueron donadas por *Speleoresearch & Films*, se les realizó un muestreo cada 5mm en el laboratorio de

micromuestreo del Instituto de Geología. El cristal "SC" fue muestreado in situ, tomando muestras cada 3cm, el submuestreo que se realizó más amplio debido a las condiciones de temperatura y humedad dentro de la cueva.



**Figura 4.2. Cortes transversales de los cristales SA, SB y SC provenientes de la Cueva de los Cristales.**

Los cristales SA, SB y SC fueron muestreados transversalmente al plano (010) del cristal, el cual presenta la exfoliación perfecta del yeso. El muestreo se realizó con un mini taladro DREMEL, con fresa punta de diamante de 0.5 mm de diámetro. Se extrajeron ~40mg de polvo de yeso por punto. El polvo fue almacenado en tubos Eppendorf previamente lavados en  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  y enjuagados con agua MilliQ. Por cada muestra, se destinaron ~20mg para análisis de isótopos de O y S, y ~20mg fueron preparados para el análisis de elementos por ICP-QMS.

En la Figura 4.2 se observa las fotografías de los cristales SA, SB y SC en su forma longitudinal (izquierda) y el corte transversal (derecha), en ésta última se aprecia los puntos específicos donde se realizó el submuestreo.

#### **4.4 Mineralogía**

##### **4.4.1 Petrografía**

Se realizaron 5 láminas delgadas de algunas muestras de roca colectadas: Formación Aurora (NAR1), Formación Benevides (NAR2), Dolomía encontrada dentro de la Formación Aurora (NAR5), Anhidrita estratiforme (NAR3), y de la Formación Loma de Plata (NAR7)

##### **4.4.2 Difracción de rayos X**

1 muestra de cristal de selenita y 1 de la costra blanca (NAR18) fueron analizadas por DRX en un difractor automático Shimadzu XRD-6000 del Instituto de Geología. Las condiciones bajo las cuales se hizo la medición fueron: Radiación  $K\alpha_1$  de Cu, voltaje de 40 kV, corriente 30 mA. El escaneo se realizó en un rango de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ .

#### **4.5 Elementos mayores en agua**

Las concentraciones de elementos mayores fueron determinadas mediante diferentes técnicas en el Laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM. El  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  fueron determinados mediante un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110 en modo flama. Se usaron diluciones 1:10 para  $Mg^{2+}$  y 1:100  $Ca^{2+}$ , con una curva de calibración de 0, 0.5, 1, 2, 3, 4. El  $Na^+$  y  $K^+$  fueron determinados por flamometría por medio de un flamómetro Corning 400. Se usaron curvas de calibración de 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 para  $Na^+$  y 0, 0.5, 1, 1.5, 2 para  $K^+$ .

La concentración de aniones tales como  $SO_4^-$  y  $Cl^-$  se determinaron por medio con cromatografía iónica en un cromatógrafo de líquidos WATERS con un detector de conductividad de 4.25 y columna de intercambio iónico ICPakHR. Como fase móvil se uso gluconato-borato de sodio 1.3 mmol/l, más 12% acetonitrilo. El  $Cl^-$  se calibró entre 0 y 30 mg/l, y el  $SO_4^-$  entre 0 y 40 mg/l.

## **4.6 Elementos menores y traza**

### **4.6.1 Agua**

Las concentraciones de elementos menores y traza (Li, B, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, Pb, Th, U) se determinaron con un ICP-QMS marca Agilent 7500ce del Instituto de Geología de la UNAM. Las muestras fueron introducidas sin dilución; se usó In/Re como estándar interno puesto en línea antes del nebulizador. El estándar analítico empleado fue VIDAC 18 (Santos et al., 2008). Además, fueron incluidos blancos de campo y de laboratorio. La curva de calibración se realizó de 0, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 10, 20, 50, 100 y 1000 µg/l.

La concentración de Tierras Raras (ETR) se determinó con un ICP-QMS acoplado a un nebulizador de alta eficiencia APEX-Q, con una membrana de desolvatación SPIRO que reduce la cantidad de óxidos presentes a ~0.03% y mejora la estabilidad de la señal. Este sistema permite medir concentraciones bajas de ETR, ya que las interferencias de óxidos causadas con un nebulizador convencional no permiten que las concentraciones de las muestras de Naica superen el ruido de fondo de la señal y/o la señal sea afectada por interferencias isobáricas. Las muestras fueron introducidas sin dilución, se usaron estándares de calibración de 1, 10, 50 mg/L de Ba y 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 unidades de ETR, y la precisión fue evaluada a partir del análisis de los materiales de referencia SCREE y PPHREE (Verplanck et al., 2001).

### **4.6.2 Muestras Sólidas**

Las muestras de yeso, anhidrita, caliza fueron analizadas con un ICP-QMS para determinar concentraciones de elementos menores, como son: Mg, Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb y ETR. Para esto, fue necesario el procesamiento de éstas en el Laboratorio de Química Ultrapura (LABQUP) del Instituto de Geología de la UNAM, con el fin de obtener la muestra diluida y en fase líquida para introducción al ICPQMS.

En el LABQUP fue pesado ~20mg de cada muestra en una balanza analítica Mettler Toledo AB 135-S de alta precisión ( $10^{-5}$  g); posteriormente se diluyó en ~4g de HNO<sub>3</sub> al 2% para obtener un factor de dilución de 1:200 en cada muestra. Las muestras, en frascos de teflón, fueron puestas en la parrilla a una temperatura de 50°C. Luego de una disolución completa, las muestras fueron almacenadas en refrigeración (2°C) hasta el momento del análisis químico.

El análisis se llevó a cabo en ICP-QMS Agilent 7500ce del Instituto de Geología, en el que se empleó In/Re como estándar interno y estándares analíticos tales como: NIST1640, SERMIN1 y VIDAC 18 (Santos *et al.*, 2008).

#### **4.6.3 Relaciones E/Ca**

La medición de las proporciones molares de Elemento/Ca (E/Ca), se realizó con la metodología descrita por Rosenthal *et al.* (1999), adaptada para el análisis en ICP-QMS. Las relaciones medidas fueron Sr/Ca y Mg/Ca tanto para las muestras de selenita como para las muestras de agua. Para esto se realizó un estándar general para selenitas (SOL-P<sub>yeso</sub>) y otro para el agua (SOL-P<sub>agua</sub>) (ver anexo 1). Cada uno de los estándares se preparó gravimétricamente (y no volumétricamente) en concentraciones similares a las que se encuentran en las muestras.

En el ICP-QMS, las muestras fueron medidas en grupos de 5. Al inicio y al final de cada grupo fue alternado el estándar SOL-P. Los isótopos empleados en dicha medición fueron <sup>24</sup>Mg, <sup>43</sup>Ca y <sup>88</sup>Sr. Se usaron dos estándares de control IGLyeso y EYeso con relaciones molares medidas para Mg/Ca  $9.72 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4}$  mol/mol y  $1.64 \times 10^{-5} \pm 0.05 \times 10^{-5}$  mol/mol; y para relaciones Sr/Ca de  $2.58 \times 10^{-4} \pm 0.02 \times 10^{-4}$  mol/mol y  $1.14 \times 10^{-4} \pm 0.01 \times 10^{-4}$  mol/mol, respectivamente.

#### **4.7 Isótopos de H y O en agua**

De cada una de las 12 muestras de agua, se obtuvo la alícuota correspondiente que fue filtrada con una membrana con un tamaño de poro de 0,2µm, la muestra fue analizada para medir δ<sup>18</sup>O, conforme al método de prueba por equilibrio con CO<sub>2</sub> a 25°C por 36 hr, se usó un Gas Bench con una incertidumbre del 0,2‰. El análisis se realizó en un espectrómetro Thermo Finnigan MAT 253 del LUGIS ubicado en el Instituto de Geología de la UNAM

La medida de δ<sup>2</sup>H se realizó con un equipo que utiliza la técnica SIRIS (Stable Isotope Ratio Infrared Spectroscopy) marca Los Gatos del LUGIS en el Instituto de Geología de la UNAM, con una incertidumbre en la determinación de δ<sup>2</sup>H de 2‰.

#### **4.8 Isótopos de O y S**

La composición isotópica de S fue medida en 13 de las 19 muestras de agua (en el ión sulfato convertido a BaSO<sub>4</sub>), 19 submuestras de el cristal de selenita SA y 1 del cristal SCC, 2 yesos de

la Formación La Virgen y 2 de sulfuros del yacimiento. Además fueron analizadas 15 muestras composición isotópica de oxígeno en el sulfato mineral; 3 de agua y 12 de yeso. Se usó un espectrómetro de masas Thermo Finnigan Delta Plus XP con un periférico EA ubicado en el laboratorio de isotopos estables del Department of Earth and Environmental Sciences, New Mexico Tech, EUA. Los valores dados son relativos al estándar de referencia V-SMOW para  $\delta^{18}\text{O}$  y el estándar V-CDT para  $\delta^{34}\text{S}$ .

## 4.9 Análisis y tratamiento de datos

### 4.9.1 Normalización elementos de Tierras Raras

Con el fin de eliminar las variaciones de abundancia de los elementos que presentan las concentraciones en las ETR con números atómicos pares e impares (efecto Oddo-Harkins), se propone la normalización con la composición de la lutita de Norte América (NASC, por sus siglas en inglés, Taylor y Mclennan, 1985). Para la normalización se empleó la siguiente ecuación:

$$ETR_{norm} = \frac{ETR_{medidas}}{ETR_{NASC}} \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde  $ETR_{norm}$  es el valor normalizado para determinado elemento de las ETR,  $ETR_{medidas}$  es la concentración del elemento medido en el agua, yesos o roca y  $ETR_{NASC}$  es la concentración del elemento reportado para NASC.

Las anomalías que presentan el Ce y Eu, debido al cambio en sus estados de oxidación (Ce; de 3+ a 4+ por oxidación y Eu; de 3+ a 2+ por reducción) son calculadas de la siguiente forma:

$$Eu_{ANOM} = \frac{Eu_{norm}}{\sqrt{Sm_{norm} \cdot Gd_{norm}}} \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde  $Eu_{ANOM}$  es el valor de la anomalía que presenta Eu respecto a Sm y Gd.  $Eu_{norm}$ ,  $Sm_{norm}$  y  $Gd_{norm}$  son las concentraciones de éstos elementos normalizadas con NASC.

$$Ce_{ANOM} = \frac{Ce_{norm}}{\sqrt{La_{norm} \cdot Pr_{norm}}} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde  $Ce_{ANOM}$  es el valor de la anomalía que presenta Ce, y de manera similar al caso anterior el  $Ce_{norm}$ ,  $La_{norm}$  y  $Pr_{norm}$  son las concentraciones de estos elementos normalizadas respecto a NASC.

Las relaciones entre las ETR ligeras ( $ETR_L$ ), medias ( $ETR_M$ ) y pesadas ( $ETR_P$ ) son calculadas de la siguiente forma:

$$ETR_M/ETR_L = \frac{Sm_{norm} + Gd_{norm} + Tb_{norm} + Dy_{norm}}{Ce_{norm} + 2Pr_{norm} + Nd_{norm}} \quad \text{Ec. 4}$$

$$ETR_P/ETR_L = \frac{Er_{norm} + Tm_{norm} + Yb_{norm} + Lu_{norm}}{Ce_{norm} + 2Pr_{norm} + Nd_{norm}} \quad \text{Ec. 5}$$

Valores mayores a 1, de las anteriores relaciones matemáticas, indicarán un enriquecimiento de las  $ETR_M$  o  $ETR_P$ , respectivamente. En caso contrario, si se obtienen valores menores a 1, las  $ETR_L$  presentarían un enriquecimiento respecto a las  $ETR_M$  y  $ETR_P$ . Relaciones con valores cercanos a 1, indican que no hay fraccionamiento de las ETR.

#### 4.9.2 Factor de Planeidad (P)

Debido a las muy bajas concentraciones en las que se encuentran las ETR en las muestras analizadas y con el fin de evaluar cuantitativamente la similitud entre muestras de agua, cristales de selenita y rocas, se realizaron normalizaciones agua/roca y agua/selenita. En ambos casos, si se presenta un patrón totalmente plano de las Tierras Raras normalizadas indicará que las concentraciones presentadas de los elementos relacionados (agua con roca o agua con selenita) son afines, pudiéndose pensar en un origen común o que uno de los dos es la fuente de solutos. Este análisis se limita para los casos en que las Tierras Raras no hayan sufrido ningún tipo de fraccionamiento.

Si bien resulta difícil la apreciación gráfica cuando se procede a hacer éste tipo de normalización, se ha calculado que tan parecida resulta la muestra de agua respecto a las muestras de roca o de selenita, para ello se calculó un factor de planeidad (P) con la Ec. 6, en la que simplemente se calcula la desviación estándar ( $\sigma$ ) de todas las ETR normalizadas respecto al agua y se divide por su promedio ( $\overline{X}$ ), esto con el fin de normalizar el valor obtenido. Los valores cercanos a 0 indicarán mayor afinidad de ETR del agua respecto a la roca o al cristal de selenita.

$$P = \frac{\sigma_{(n-1)}}{\bar{X}} \quad \text{Ec. 6}$$

### 4.9.3 Coeficiente de partición

El Sr es un componente menor en el yeso, el cual sustituye al Ca en la estructura del mismo. La relación Sr/Ca medida en el yeso puede ser relacionado con la relación Sr/Ca de la solución que estuvo en equilibrio con el mineral al tiempo de su precipitación. La relación es:

$$D_{Sr} = \frac{(Sr/Ca)_{\text{yeso}}}{(Sr/Ca)_{\text{fluido}}} \quad \text{Ec. 7}$$

dónde  $D_{Sr}$  representa el coeficiente de partición de Sr entre el yeso y la solución;  $(Sr/Ca)_{\text{yeso}}$  y  $(Sr/Ca)_{\text{solución}}$  representan las relaciones molares para el yeso y la solución, respectivamente. Ichikuni y Musha (1978) estimaron el  $D_{Sr}$  para salinidades cercanas al agua de mar y obtuvo un valor de  $0.21 \pm 0.01$  para temperaturas entre 20 y 60°C.

Debido a que el Sr es relativamente compatible con el yeso, su incorporación a la estructura del cristal afecta considerablemente la concentración de Sr en solución. Bajo esta presunción, Kushnir (1980) propone la siguiente relación para determinar el coeficiente de partición del Sr ( $K_{Sr}$ )

$$\log \left( 1 + \frac{N_{Sr}^Y}{N_{Sr}^A} \right) = K_{Sr} \cdot \log \left( 1 + \frac{N_{Ca}^Y}{N_{Ca}^A} \right) \quad \text{Ec. 8}$$

Dónde  $N_{Sr}^Y$  y  $N_{Ca}^Y$  son moles de Sr y Ca en el yeso y,  $N_{Ca}^A$  y  $N_{Sr}^A$  son los moles de Ca y Sr en el agua. Debido a que son relaciones logarítmicas, no hay una relación directa con el valor de  $D_{Sr}$  calculado con la Ec. 7 Kushnir (1980) obtiene que el coeficiente  $K_{Sr}$  es dependiente de la tasa de crecimiento del cristal (o grado de sobresaturación de la solución), salinidad y temperatura de la solución. En el caso de la temperatura, identifica que un incremento en la misma tiende a disminuir el coeficiente de partición (p.ej. con una salmuera 5 veces mayor la del mar obtiene: a 30°C: 0.61; a 40°C: 0.46; y a 50°C: 0.33), de la misma forma un incremento en la concentración de la salmuera incrementará el  $K_{Sr}$  (las salmueras que usa son expresadas en las veces de evaporación del agua de mar, 3,5 y 8 veces a 50°C; de menor a mayor concentración se obtienen los siguientes  $K_{Sr}$  Salm3=0.25, Salm5=0.23 y Salm8=0.57). En el caso de la variación de  $K_{Sr}$  respecto a la tasa de crecimiento, determina que el incremento del coeficiente de partición del Sr en el yeso es proporcional al grado de sobresaturación, estos valores tienden a estabilizarse cuando se presentan valores altos de sobresaturación.

## 5. RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 5.1 Geología y petrología

Con el fin de identificar las rocas involucradas en el proceso de formación de los cristales de selenita, se realizó una revisión de la geología de Naica; ésto involucró: correlaciones regionales para identificar rocas a profundidad no reportadas en el área; una revisión detallada de la litología local con la información encontrada de barrenos de exploración de la mina, así como la revisión de las principales formaciones en lámina delgada.

Como se describió en los antecedentes, la unidad más antigua identificada en el área de Naica es la Formación Aurora. Sin embargo, se ha inferido la presencia de una unidad, principalmente evaporítica que subyace la secuencia carbonatada (Ruiz *et al.*, 1986; Palacios *et al.*, 1991), la cual ha sido ampliamente documentada en zonas aledañas al distrito minero (Hewitt, 1966; De Ford y Haenggi, 1971; Megaw, 1986; Megaw *et al.*, 1988). Con este precedente, se realizó una búsqueda de información de los pozos perforados por PEMEX en áreas cercanas a Naica y fueron encontrados los pozos Toronto-1, Apache-1 y Parral-1 (Lopez-Ramos, 1988; Franco-Rubio, 2007). Asimismo se realizó la búsqueda de información de la estratigrafía para el distrito minero de Santa Eulalia (Megaw, 1986) y de Naica (Villasuso, 2002). De la información obtenida se realizaron dos secciones estratigráficas en las que se infiere la litología a profundidad presente en Naica, más allá de los ~1,300m, desconocida en la zona.

En la Figura 5.1 a y b se muestran dos secciones litológicas que cruzan la mina de Naica; la primera, sección A-A', con orientación SO-NE que correlaciona el pozo Toronto-1, la estratigrafía reportada en Naica y el pozo Apache-1. En la segunda sección B-B', con orientación NNO-SSE, se correlaciona el pozo Parral-1 hasta distrito minero de Santa Eulalia. Para la correlación, se usó como horizonte guía la Formación Aurora y son omitidas las subdivisiones de ésta cuando se presenta como grupo (formaciones Coyame, Benigno, Chihuahua y Finlay); además, para simplificar las correlaciones y enfocarlas a la unidad de interés (la unidad evaporítica), se agruparon en una única unidad las formaciones correspondientes al Cretácico Superior y se omitieron las unidades que subyacen a la Formación la Virgen.

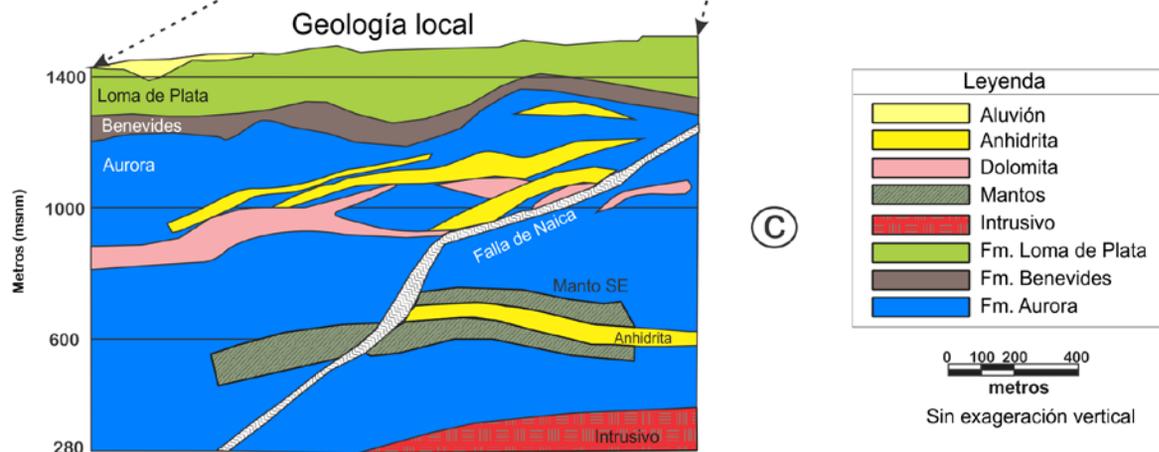
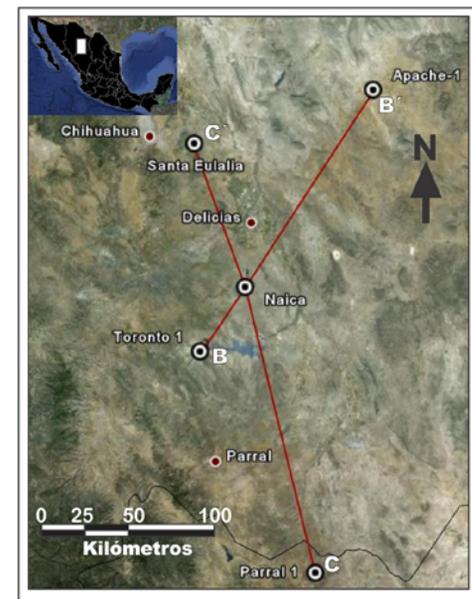
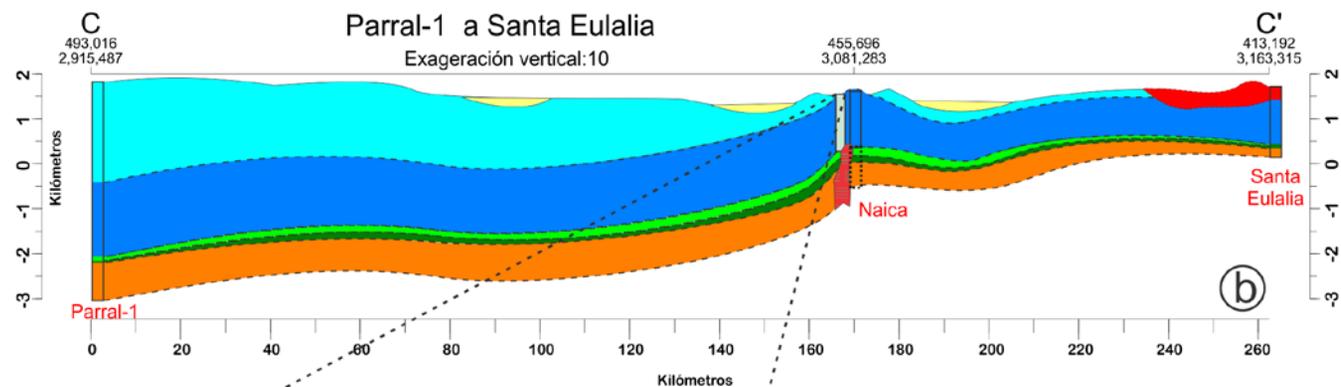
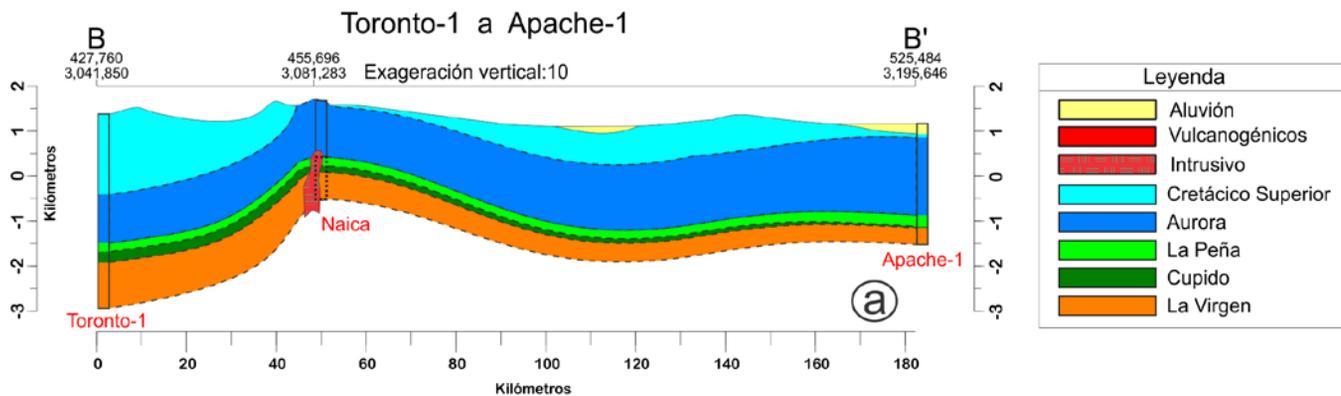
Las nuevas unidades inferidas en el distrito minero de Naica corresponden a las formaciones La Virgen, Cupido y la Peña, las cuales se estima que se encuentran infrayaciendo las calizas de la Formación Aurora. El intervalo de edad asignada para estas formaciones es del Barremiano (Formación La Virgen) hasta el Aptiano tardío (La Peña), periodo interesante al noreste de México por el desarrollo de extensas plataformas carbonatadas, con facies evaporíticas encontradas en las partes más someras o lagunares, y facies clásticas hacia el tope de la secuencia que marcan el inicio de la transgresión marina ocurrida para el Aptiano Medio a Tardío (López-Ramos, 1981; Haenggi, 2002) .

La Formación La Virgen se identifica en la parte inferior de la secuencia; esta unidad es de gran interés, ya que está constituida principalmente por yeso, en ocasiones, llega a ocupar hasta un 70% en la longitud del espesor total la secuencia. La Formación La Virgen se describe como una unidad carbonatada-evaporítica tipo sabkha, depositada en un ambiente lagunar de plataforma interna, constituida por ciclos de lutitas, mudstone, wackstone, packstone, grainstone y yeso (Hernández Trejo, 2003).

De manera general, la Formación la Peña se compone de calizas arcillosas con alternancia de lutitas, mientras la Formación Cupido presenta calizas (desde mudstone a packstone), en ocasiones dolomitizadas de estratificación mediana con concreciones de piritita y pedernal (SGM, 2011).

De acuerdo con las correlaciones propuestas en este trabajo, la Formación La Virgen se localizaría a ~2000m de profundidad en el distrito de Naica, con un espesor aproximado de 500m. La presencia de esta unidad podría explicar los altos contenidos de sulfato de calcio en el agua y la formación de los cristales de selenita en el distrito de Naica.

La Formación La Virgen ha sido identificada en los estados de Coahuila, Nuevo León y noreste de Chihuahua; sin embargo, sólo presenta afloramientos al norte de Coahuila, uno de ellos es el potrero La Virgen (Hernández Trejo, 2003) a 350km de Naica. De ésta localidad son las muestras que fueron analizadas química e isotópicamente para el presente trabajo.



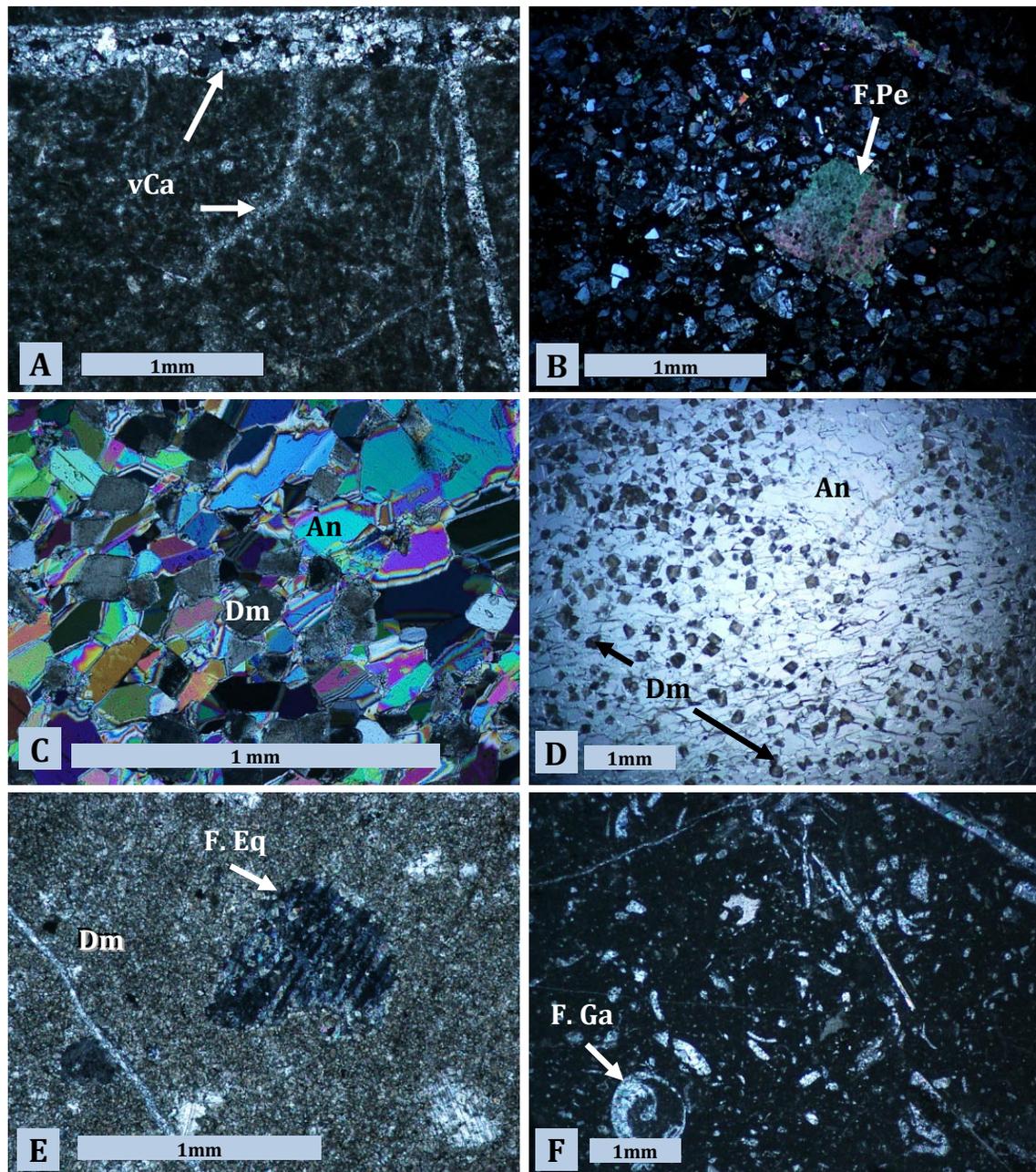
**Figura 5.1. Secciones geológicas regionales y locales.**  
**a) Sección Toronto-1 a Apache,**  
**b) Sección Parral-1 a Santa Eulalia.**  
 Con estas dos secciones se infiere la presencia en el área de Naica de la Fm. La Virgen a 2000m de profundidad,  
**c) Sección de la geología local, se identifica capas anhidrita estratiforme.**

Por otro lado, siguiendo con la identificación de rocas que pudiesen estar involucradas en la formación de los cristales de selenita, se realizó una revisión geológica a detalle a partir de información de los barrenos de exploración de la mina de Naica. Esto permitió localizar otra posible fuente de sulfato: se trata de lentes gruesos de anhidrita que llegan a alcanzar los 7m de espesor, ubicados dentro de la Formación Aurora a diferentes profundidades: 300, 500 y 800m (Figura 5.1c). Esta anhidrita estratiforme generalmente está asociada con la presencia de dolomita en las zonas más someras y a profundidad se presenta como lente dentro del yacimiento mineral. La asociación de la anhidrita y dolomita, como puede ser observado en lámina delgada (Figura 5.2C y D) y como se discute posteriormente, presenta características de tener un origen secundario, posiblemente relacionados con procesos de dolomitización, y/o diagénesis que sufrió toda la columna sedimentaria.

De los barrenos exploratorios realizados en la mina, se extrajeron 5 muestras para láminas delgadas de la Formación Aurora, Benevides y Loma de Plata, así como de los estratos de anhidrita y dolomía identificados en secuencia sedimentaria local. Las microfotografías son mostradas en la Figura 5.2.

En la lámina de la Formación Aurora (Figura 5.2. A), se observa una caliza tipo wackstone con diferentes generaciones de vetas de calcita y cristales de dolomita no muy bien desarrollados. Se distingue  $\pm 3\%$  de fósiles en los que se encuentran pelecípodos (bivalvos), equinodermos unízonos y ostrácodos no desarticulados y algunos ostreidos, no mostrados en la fotografía.

En la Formación Benevides (Figura 5.2B) se observa una arcosa mal clasificada de grano fino-medio con fragmentos de feldespato potásico y cuarzo policristalino. Contiene cerca de 7% de fragmentos fósiles, tales como: foraminíferos plantónicos, equinodermos y algunos pelecípodos tipo inocerámido, los cuales presentan estructuras tipo panal reemplazadas enteramente por anhidrita.



**Figura 5.2.** Fotografías de láminas delgadas de las diferentes unidades estratigráficas presentes en la mina de Naica. (A) Caliza Aurora, (B) Formación Benevides, (C y D) Anhidrita con dolomita que se encuentra como lentes dentro de la Formación Aurora (E) Dolomía y F) Formación Loma de Plata. Todas las fotografías fueron tomadas con nicols cruzados, a excepción de la lámina D. VCa: vetillas de calcita, Dm: Dolomita, An: Anhidrita, F.Eq: equinodermo, F. Ga: Gasteropodo, F.Pe: fósil de pelecípodo reemplazado por anhidrita

La muestra de anhidrita, colectada a una profundidad de -345m, presenta macroscópicamente alternancia de bandas oscuras de la dolomita y claras de la anhidrita (Figura 4.1) y microscópicamente se observan cristales opacos y euhedrales de dolomita que “flotan” sobre

cristales translúcidos, de alta birrefringencia de anhidrita (Figura 5.2. C y D). La asociación de dolomita-anhidrita, aunada a su textura “alambre de gallinero”, se asocia generalmente a eventos de reecristalización mineral. Dos tipos de modelo explicarían esta asociación de minerales: (A) uno relacionado con la circulación de fluidos hipersalinos producidos por la alta evaporación del agua marina, que generan una diagénesis temprana y la depositación singenética; generalmente a temperaturas bajas (Rahimpour-Bonab et al., 2010). (B) Otro modelo está relacionado al enterramiento profundo que suele elevar la temperatura, esto ocasiona la migración de fluidos a través de la porosidad de las rocas, lo cual permite la depositación y/o reemplazamiento de minerales en estratos más jóvenes (Scholle y Ulmer-Scholle, 2003; Flugel, 2004).

El origen secundario de esta anhidrita puede ser apoyado por los análisis isotópicos de Sr realizados en ésta y en la Formación Aurora (Castro-Ornelas, 2010), para las cuales se reportan valores de  $0.707283 \pm 39$  y  $0.707455 \pm 38$ , respectivamente. En el caso de la muestra de la Formación Aurora, ésta presenta un valor dentro del intervalo esperado para una caliza depositada durante el Albiano. La anhidrita estratiforme, por otro lado, presenta una composición menos radiogénica, la cual no corresponde al rango de edad en la que se depositó la Formación Aurora. La diferencia presentada por la anhidrita podría ser explicada con la migración fluidos provenientes de rocas de edad Aptiano, osea de rocas más antiguas que pueden ser encontradas en la secuencia sedimentaria local y las cuales presentan una composición isotópica de Sr menor (desde 0.7072 hasta 0.7074; McArthur *et al.*, 2001)

El estrato de dolomía usado para ésta lámina delgada fue colectado de en medio de dos muestras de anhidrita (NAR3 y NAR4). La roca presentan un mosaico ideotópico equigranular con  $\pm 5\%$  en contenido de fósiles, principalmente fragmentos de equinodermos (Figura 5.2.E).

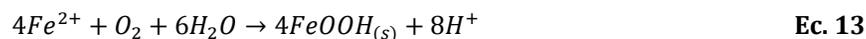
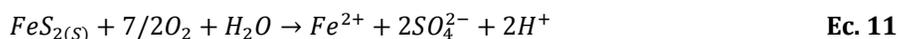
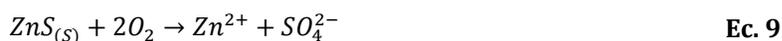
Formación Loma de Plata, caliza tipo wackstone con un contenido de 15-20% de fósiles recristalizados con esparita, entre los cuales se observan fragmentos de moluscos: equinodermos, gasterópodos usualmente bien conservados y pelecípodos. Además, se observan algunos foraminíferos (Figura 5.2. F).

De acuerdo con la revisión geológica realizada, se han identificado dos fuentes de sulfato adicionales a las ya reportadas: la primera es La Formación la Virgen y la segunda es la

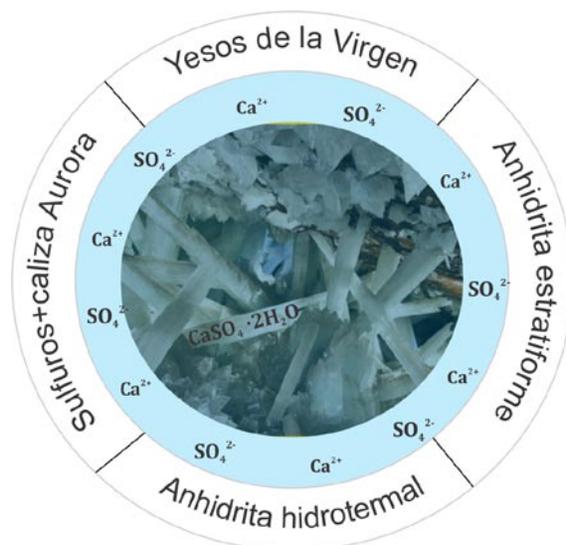
anhidrita estratiforme dentro de la Formación Aurora. Otras dos fuentes de sulfato, que ya han sido contempladas en trabajos previos (Foshag, 1927; Badino *et al.*, 2002; García-Ruiz *et al.*, 2007; Forti, 2009b; Garofalo *et al.*, 2010), están relacionadas con los minerales hidrotermales asociados con la formación del yacimiento de Naica; como lo son la anhidrita hidrotermal y los sulfuros .

A la anhidrita hidrotermal, formada durante el último estadio de la mineralización, se le ha atribuido la formación de los megacristales de selenita debido a su disolución. En muchos sólidos disueltos en agua la solubilidad aumenta con la temperatura; sin embargo, la anhidrita presenta un comportamiento inverso, por tanto, una disminución de la temperatura incurrirá a una mayor disolución, este efecto recibe el nombre de solubilidad inversa. De acuerdo con las observaciones realizadas por García-Ruiz *et al.* (2007) en Naica, el enfriamiento por debajo de los 58°C permitió que la anhidrita se disolviera y, el yeso, que es más estable a ésta temperatura fuera precipitado.

Los sulfuros más comunes en la mineralización, como fue descrito en la sección 2.1, son galena, esfalerita y, en menor proporción, pirita y calcopirita. En caso de presentarse intemperismo de éstos, generaría la oxidación de los mismos y da como resultado la presencia de sulfato (**Ec. 9** a la **Ec. 12**). Aunado esto, puede existir un incremento en las concentraciones de Ca<sup>2+</sup>, debido a la disolución de las calizas (**Ec. 14**). Los iones de Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, generados mediante este mecanismo, podría explicar el origen de los megacristales de yeso a partir de los sulfuros. El proceso de oxidación de los sulfuros implicaría altas concentraciones de Zn, Pb, Fe y Cu (**Ec. 9** - **Ec. 12**), asimismo se podría pensar en la precipitación de goethita (**Ec. 13**). El pH, que en Naica es cercano a 7 (García-Ruiz *et al.*, 2007b), se podría explicar con el efecto neutralizante de la caliza, la cual al disolverse por la presencia de fluidos de carácter ácido, genera Ca<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub> en solución (**Ec. 14**).



Resumiendo, en la Figura 5.3 se muestran los minerales y/o rocas encontrados en Naica que se sugieren como posibles elementos que dieron origen a los fluidos sulfatados cálcicos, pudiendo de esta forma explicar la formación de los megacrystales de selenita en Naica. Los resultados geoquímicos en el agua y en los respectivos minerales revelarán cuál de ellos es el mayormente involucrado en el mecanismo de formación.



**Figura 5.3. Esquema de las posibles rocas involucradas con en el origen de los megacrystales de selenita.**

## 5.2 Hidrogeoquímica

El agua juega un papel fundamental en la formación de las selenitas de Naica. Los cristales precipitaron cuando las cavidades se encontraban anegadas. Actualmente, el nivel freático ha sido abatido más de 800m; sin embargo, la percolación continua de agua por grietas y galerías abandonadas permite ver un sistema aún activo, en el cual se observa precipitación de pequeños cristales de yeso sobre las tuberías oxidadas (Figura 4.1) y canaletas por donde frecuentemente circula el agua. Es por esto que se realizó un estudio detallado de la química del agua, ya que contiene información importante en el proceso de formación de los cristales de selenita, además de revelar la interacción agua-roca que causa que el sistema se encuentre saturado en sulfato de calcio.

### 5.2.1 Elementos mayores y menores en agua

Se realizaron las mediciones de los parámetros fisicoquímicos y los análisis químicos de elementos mayores y traza de las 12 muestras de agua colectadas desde el nivel 480 hasta el 760 (Tabla 5.1). El nombre de cada muestra representa el nivel de la mina en la que fue tomada, seguido por su número de identificación y año de muestreo.

**Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos, elementos mayores y traza en muestras de agua de Naica-Chihuahua.**

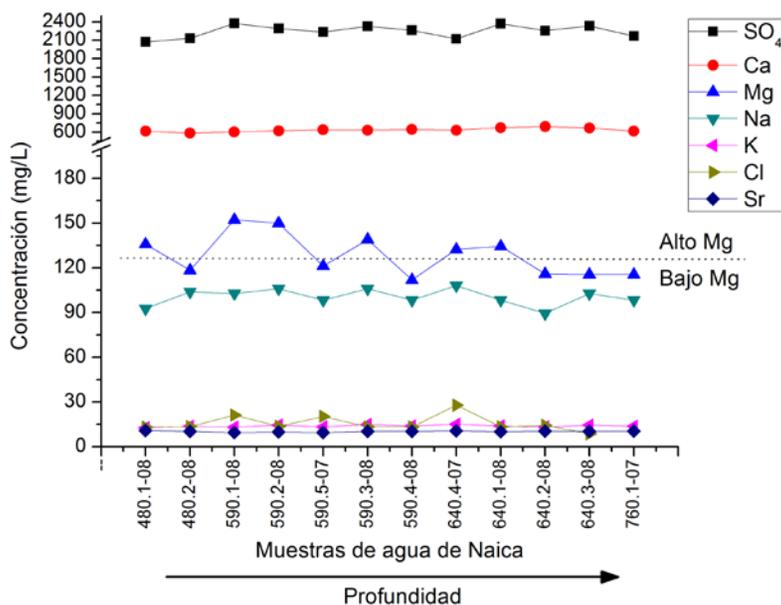
Muestra	480.1-08	480.2-08	590.1-08	590.2-08	590.3-08	590.4-08	590.5-07	640.1-08	640.2-08	640.3-08	640.4-07	760.1-07	Promedio
Profundidad (m)	-480	-480	-546.4	-582	-590	-590	-590	-640	-640	-640	-640	-760	
pH	7.23	7.13	7.4	7.82	7.66	7.26	8.5	7.53	7.34	7.4	7.45	7.08	7.5
T(°C)	44.3	46.9	45.2	42.5	45.5	46.3	41.3	45.4	44.2	45	43	40	44.1
CE(mS/cm)	2.98	2.87	2.92	2.86	2.84	2.89	1.5	3.3	3.02	2.97	1.91	1.4	2.6
TSD (mg/L)	2,070	2,000	2,040	1,990	1,980	2,000	NM	2,310	2,000	2,070	NM	NM	2,051.1
Alcalinidad (ppm)	170	170	170	170	170	170	150	170	170	170	150	150	165.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	2,073.5	2,132.0	2,377.1	2,292.1	2,327.0	2,264.0	2,235.4	2,372.7	2,256.4	2,334.6	2,124.8	2,171.0	2,246.7
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	615.6	585.2	604.2	623.2	630.8	642.2	638.4	672.6	689.7	668.8	630.8	613.7	634.6
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	135.9	118.4	152.3	150.0	139.0	111.9	121.3	134.5	115.9	115.5	132.3	115.5	128.5
Na <sup>1+</sup> (mg/L)	92.7	103.8	102.7	106.0	106.0	98.3	98.3	98.3	89.4	102.7	108.2	98.3	100.4
K <sup>1+</sup> (mg/L)	12.8	13.7	13.0	14.4	14.8	13.9	13.3	13.9	13.2	14.4	15.1	13.7	13.8
Cl <sup>1-</sup> (mg/L)	13.0	13.5	21.2	13.6	13.3	13.2	20.3	13.4	14.3	8.7	27.9	-	14.4
Sr (mg/L)	10.8	10.2	9.5	9.8	10.2	10.2	9.5	10.0	10.4	10.3	10.6	10.5	10.2
Li (µg/L)	116.4	109.0	107.5	108.5	109.6	108.8	101.3	105.0	109.0	107.8	104.2	107.2	107.9
B (µg/L)	318.2	317.7	296.5	275.4	271.1	268.6	254.2	262.4	277.8	276.2	284.3	285.2	282.3
Al (µg/L)	5.8	1.6	1.1	2.1	1.3	0.9	14.5	0.3	0.7	2.5	13.8	107.6	12.7
Cr (µg/L)	1.8	1.6	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.4	1.7	1.8	2.0	2.2	1.7
Mn (µg/L)	1.9	39.8	250.6	23.1	3.3	7.2	20.8	9.9	11.3	13.0	8.3	9.9	33.3
Co (µg/L)	2.6	2.6	2.6	2.8	3.1	3.1	3.4	3.2	3.6	3.7	3.8	4.0	3.2
Ni (µg/L)	22.5	23.1	21.9	26.6	27.4	28.0	30.6	27.1	29.7	31.4	34.8	36.6	28.3
Cu (µg/L)	6.0	5.7	5.9	9.8	7.1	6.3	8.4	6.4	10.0	10.7	8.6	13.1	8.2
Zn (µg/L)	104.5	45.1	3.9	186.6	95.2	139.8	63.6	354.5	678.8	571.9	13.4	134.8	199.3
As (µg/L)	51.0	33.9	63.8	39.9	39.5	32.2	30.6	17.2	8.1	5.0	32.3	7.4	30.1
Rb (µg/L)	24.8	23.0	24.0	23.5	23.5	23.6	22.7	22.8	23.8	23.7	24.1	24.0	23.6
Ba (µg/L)	3.6	10.4	2.9	9.9	9.9	9.9	13.7	9.1	9.7	9.7	16.7	12.0	9.8
Pb (µg/L)	10.8	34.3	0.5	35.9	15.3	20.2	24.5	80.1	415.6	232.6	1.1	75.5	78.9
U (µg/L)	0.9	1.1	0.4	1.2	1.4	1.4	1.4	2.9	2.0	2.0	0.7	1.1	1.4
(Ca/SO <sub>4</sub> ) <sub>molar</sub>	0.71	0.66	0.61	0.65	0.65	0.68	0.68	0.68	0.73	0.69	0.71	0.68	0.68
(Ca/CO <sub>3</sub> ) <sub>molar</sub>	5.4	5.2	5.3	5.5	5.6	5.7	6.4	5.9	6.1	5.9	6.3	6.1	5.8
(Na/Cl) <sub>molar</sub>	10.9	11.8	7.5	12.0	12.3	11.5	7.4	11.3	9.6	18.2	6.0	-	10.7
(Na/Li) <sub>molar</sub>	240.4	287.5	288.4	294.8	291.9	272.6	292.6	282.5	247.6	287.6	313.4	276.8	280.9
(Na/K) <sub>molar</sub>	12.3	12.9	13.4	12.5	12.2	12.0	12.6	12.0	11.6	12.1	12.2	12.2	12.3
Balance iónico	-0.72	-7.07	-9.2	-4.57	-6.54	-7.85	-5.61	-5.76	-3.82	-6.84	-0.51	-5.38	

ND: No medido

La mayoría de las muestras presentan un pH cercano a la neutralidad, solo una es ligeramente básica (8.5). La temperatura medida en campo va desde 40 a 46.9°C, valores que son

ligeramente inferiores a las reportadas en estudios anteriores (~53°C; García-Ruiz *et al.*, 2007). Respecto a los iones mayores, predominan el  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,073-2,377 mg/l) y el  $\text{Ca}^{2+}$  (585-689mg/l). El  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  presentan concentraciones menores, en el rango de 115.5-139.0 y 89.0-108.2mg/l, respectivamente. El K, Cl, y  $\text{Sr}^{2+}$  presentan las concentraciones más bajas, con un promedio general de 13.8, 14.4 y 10.2 mg/l, respectivamente (Figura 5.4).

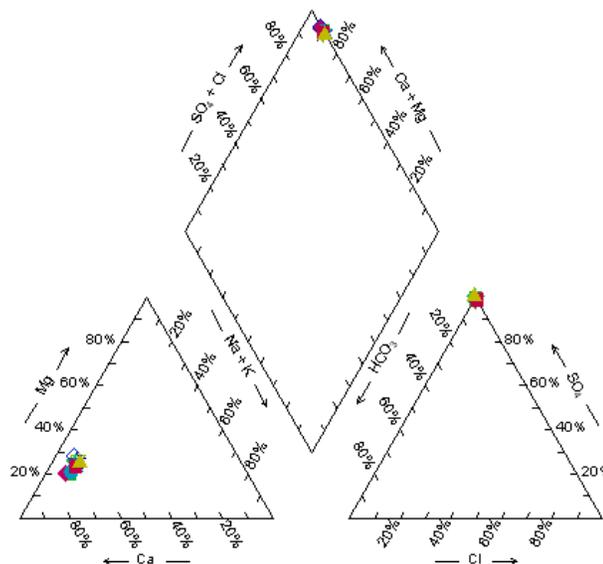
Se realizó la clasificación de aguas a partir de los iones mayores con un diagrama Piper, el cual muestra que todas las aguas son similares y de tipo sulfatada-cálcica (Figura 5.5), su origen puede ser debido a la circulación de agua subterránea a través de rocas con alto contenido de minerales sulfatados, tales como yeso o anhidrita (Freeze y Cherry, 1979 ). Sin embargo, también ha sido reportado éste tipo de agua en el drenaje formado por minas de sulfuros hospedados en rocas carbonatadas; algunos ejemplos de este tipo de drenaje son reportados por Banks *et al.* (2002), Iribar (2004) y Edraki *et al.*(2005).



**Figura 5.4. Concentración de elementos mayores en agua vs. profundidad en la que fueron colectadas**

La concentración de los elementos mayores en el agua no presenta variaciones significativas a diferentes profundidades, de esta forma se muestra que el acuífero es homogéneo tanto en temperatura como en su química. Las muestras de agua se podrían agrupar de acuerdo a su concentración de Mg, aquellas que tienen promedio alto y, las que se encuentran en promedio

bajo (arriba o debajo de la línea punteada); sin embargo, a pesar de esta separación tan evidente, no se observó correlación alguna con algún otro elemento o característica fisicoquímica o hidrogeológica.

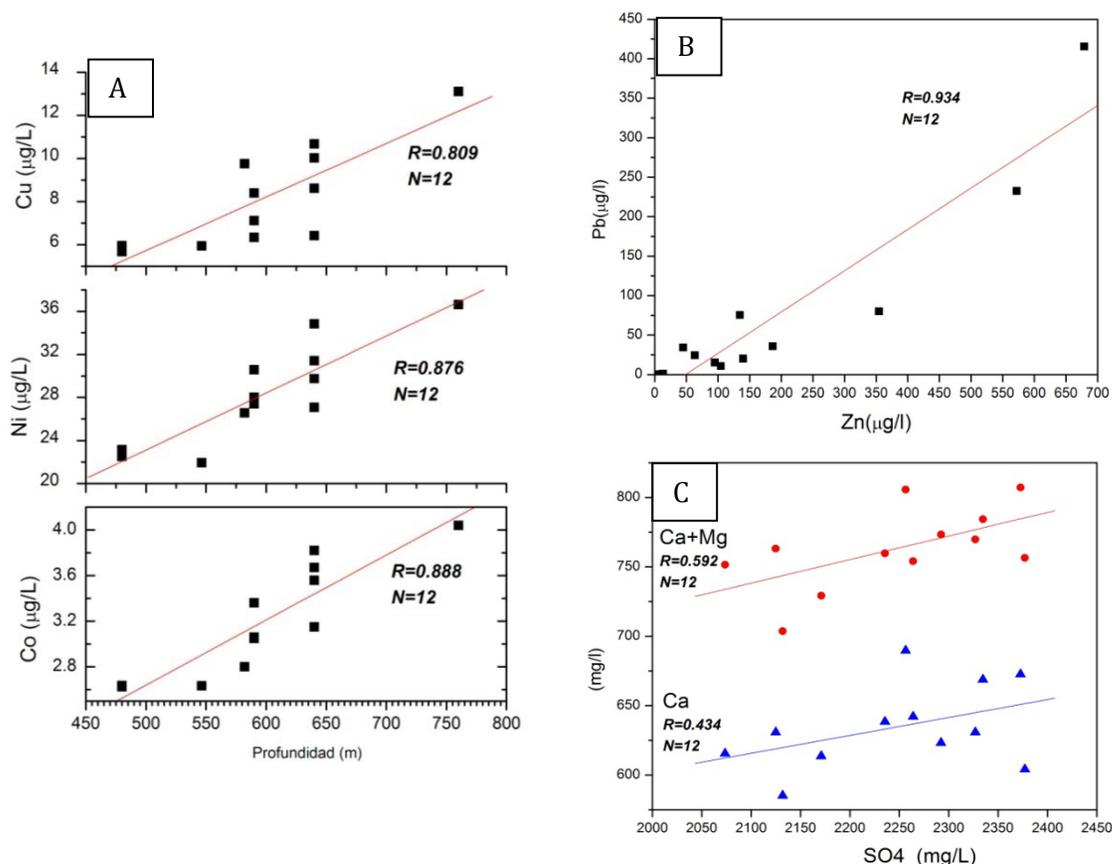


**Figura 5.5. Diagrama Piper, para caracterización y clasificación del agua de Naica**

Las correlaciones encontradas con algunos elementos se pueden observar en la Figura 5.6 (Tabla 8.3 del apéndice). Por un lado, el Cu, Ni y Co presentan una correlación positiva entre sí, además de que aumentan su concentración con la profundidad (Figura 5.6A).

También, se observa una correlación positiva entre el Pb y el Zn (0.93), ocasionado posiblemente por la oxidación de la galena y esfalerita, la disolución de éstos minerales resulta menos probable debido a que sus solubilidades son bastante bajas  $\log K = -14.85$  y  $-11.4$ , respectivamente (Base de datos incluida en PHREEQC, Parkhurst y Appelo, 2003). Las concentraciones más altas de estos dos elementos fueron encontradas en las muestras 640-2.08 y 640.3.08, las cuales se relacionan al flujo de agua que corre a través de la Falla Gibraltar, posiblemente acarreados desde la superficie. La correlación del Pb y Zn con el sulfato es muy baja (0.19 y 0.34, respectivamente, Tabla 8.3 del apéndice), lo cual podría indicar un aporte menor al sulfato total medido en las aguas. Por otro lado, el Pb y Zn presentan una buena correlación positiva con el Ca, 0.73 y 0.85, respectivamente, esta relación podría haberse

generado debido a la oxidación de los sulfuros, ocasionando que se liberen iones  $H^+$  en el agua que ocasionan la disolución de la caliza de una forma más fácil.



**Figura 5.6. Correlación de algunos elementos en las muestras de agua (A) Co, Ni y Cu vs. profundidad, (B) Pb vs Zn, y (C)  $\text{SO}_4$  vs Ca y Ca+Mg.**

La correlación que presenta el Ca y  $\text{SO}_4$  es útil para identificar si realmente estos elementos provienen de la disolución de capas de anhidrita o yeso u otras fuentes de sulfato; en este caso se debe presentar una correlación positiva con una relación molar  $(\text{Ca}/\text{SO}_4)_{\text{molar}}$  cercana a 1. Las correlaciones calculadas para estos iones es baja (0.434; Figura 5.6- C) y las relaciones molares medidas son en promedio 0.68 (Tabla 5.1), ésto sugiere un aporte adicional de  $\text{SO}_4$  proveniente de otra(s) fuente(s) o, la precipitación de minerales con Ca en el sistema. Los índices de saturación que son discutidos posteriormente (sección 5.2.2) muestran sobresaturación con respecto a la calcita y aragonita lo que podría explicar las concentraciones menores esperadas de Ca respecto al  $\text{SO}_4$ , debido a la precipitación de estas fases minerales. La disolución de sulfato conduce a la precipitación de calcita u aragonita debido al efecto del ión común, lo que da como resultado el incremento desproporcionado en  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 5.2.2 Índices de Saturación

Las concentraciones de los iones mayores fueron usadas para calcular los índices de saturación de los minerales de yeso, anhidrita, celestita, calcita y aragonita con el programa de modelación geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2003). El índice de saturación (IS) indica si la solución está en equilibrio, subsaturado o sobresaturado con respecto a un mineral en particular. En la práctica, el equilibrio puede ser asumido en un rango de -0.05 a 0.05; valores menores estarán subsaturados y mayores sobresaturados con respecto a la fase mineral. La precipitación o no, dependerá además de la cinética de cada reacción. La expresión usada para el cálculo de IS se presenta en la Ec. 16, donde PAI corresponde al producto de actividad iónica calculado a partir de las concentraciones medidas en el agua, y  $K_{ps}$  es la constante de equilibrio para la reacción que controla la solubilidad de cada mineral, la cual es determinada en función de la temperatura.

$$IS = \log \left( \frac{PAI}{K_{ps}} \right) \quad \text{Ec. 16}$$

Los resultados de la modelación geoquímica (Figura 5.7) dan a conocer que el fluido actual de la mina presenta condiciones de equilibrio respecto a la celestita. El yeso presenta, en ocasiones, condiciones ligeras de sobresaturación; sin embargo, si se usa el rango de tolerancia de  $\pm 0.05$ , se determina que la mayoría de muestras se encuentran en condiciones de equilibrio. La anhidrita está subsaturada en el sistema, mientras que la calcita y la aragonita se encuentran sobresaturadas; la precipitación de calcita podría causar una pérdida de  $\text{Ca}^{2+}$  y como consecuencia la disolución de más yeso (Freeze y Cherry, 1979).

Una evidencia de la precipitación de aragonita con yeso es observada en la muestra NAR 18, una costra blanca colectada en el nivel 590, la cual se encontraba sumergida en agua de la muestra 590.5\_07 (Figura 5.8). A pesar de que los minerales de calcita y aragonita se calculan sobresaturados en el sistema, se observa una preferencia por precipitar aragonita en lugar de calcita. Estudios desarrollados para predecir la precipitación de la aragonita sobre la calcita (De Choudens-Sanchez y González, 2009) sugieren que relaciones molares de  $\text{Mg}/\text{Ca} \sim 1$  y baja sobresaturación de calcita, favorecen la formación y dominio de la fase mineral de aragonita sobre la calcita. Aunado a esto, experimentos realizados a altas temperaturas ( $350^\circ\text{-}650^\circ\text{C}$ ) y presiones (1-5 kbar), indican que altas concentraciones de Sr extienden el campo de estabilidad de aragonita a rangos menores de presión y temperatura, que al ser interpoladas a las condiciones encontradas de Naica podrían dar otra explicación a la precipitación de

aragonita sobre la calcita (Carlson, 1980), esto puede ser apoyado por las altas concentraciones de Sr que presentan las aragonitas observadas en Naica (1900mg/kg) y en otros estudios (Carlson, 1980; Theye y Seidel, 1993; Flugel, 2004).

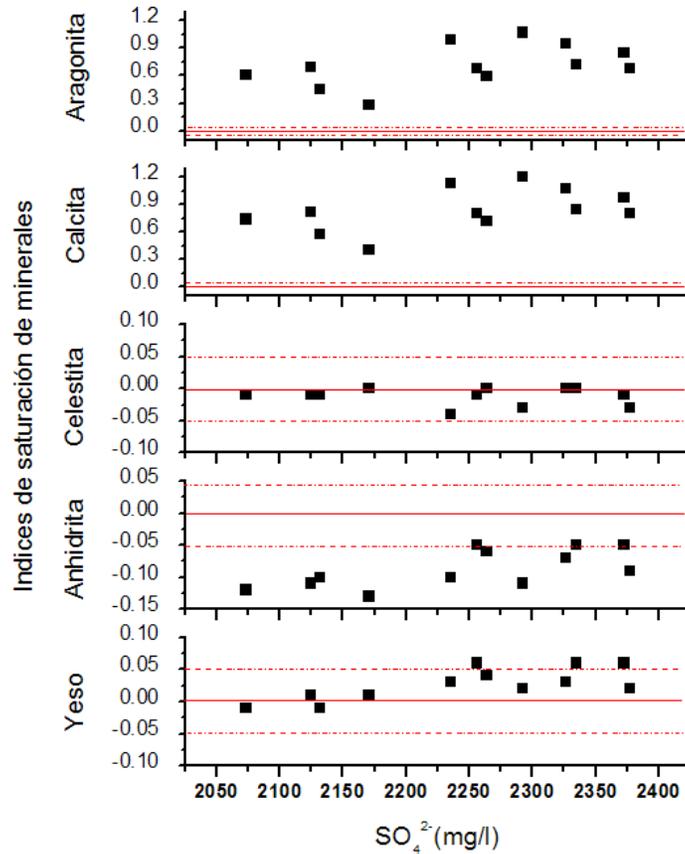


Figura 5.7. Índices de saturación en las muestras de agua para los minerales de yeso, anhidrita, celestita, calcita y aragonita graficados contra la concentración de  $SO_4^{2-}$ . La línea sólida roja representa el estado de equilibrio y las punteadas el rango aceptado para equilibrio.

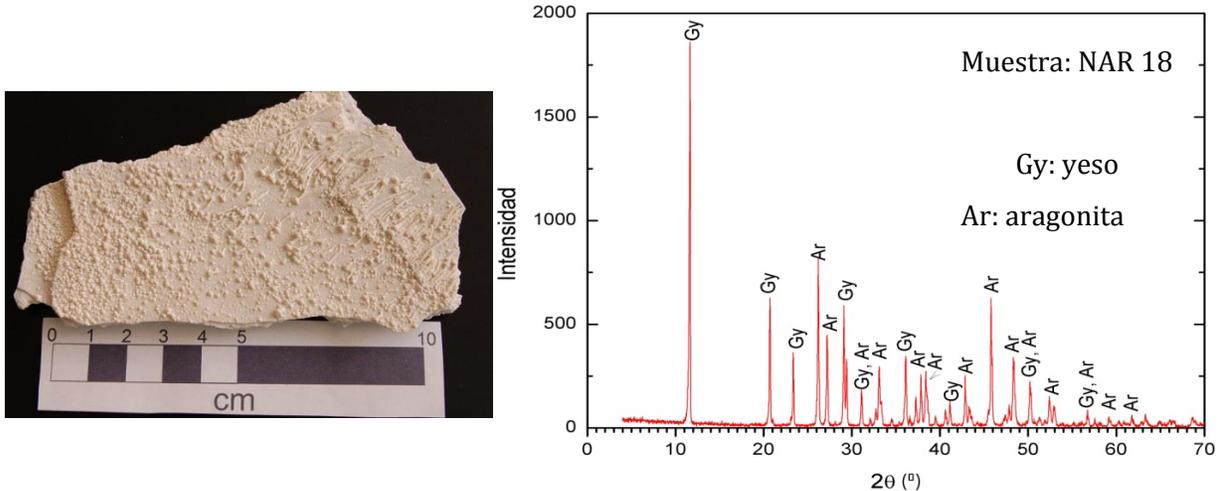


Figura 5.8. Fotografía y difractograma de la costra blanca compuesta de aragonita y yeso, encontrada en el nivel 590 en contacto con la muestra de agua 590.5-07.

Los resultados obtenidos de las relaciones Sr/Ca y Mg/Ca encontradas en el agua, así como los resultados de los análisis de tierras raras son agrupados con los resultados obtenidos para las rocas y cristales de selenita en las secciones 5.5.2 y 5.4.2, respectivamente.

### **5.3 Elementos traza de los cristales de selenita y rocas**

#### **5.3.1 Cristales de selenitas**

Los análisis químicos elementales en las selenitas de Naica evidencian cristales de yeso de alta pureza ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Los elementos traza con mayor proporción en los cristales son Sr y Mg, con concentraciones entre 100 y 750 mg/kg y entre 1 y 127 mg/kg, respectivamente. Estas concentraciones generalmente son relacionadas con la sustitución del  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura del yeso (Lu et al., 1997). Concentraciones menores de Ni, Cu, Zn, Pb, Ba y Mn son encontradas en un rango de 0.09 a 7ppm. Las concentraciones de Th son bajas (~1ppb) con un valor máximo de 15ppb, asimismo se presentan bajas concentraciones de U, entre 1 y 3 ppb. Los resultados de todos los análisis en los cristales de selenita son mostrados en el apéndice 8.3.

#### **5.3.2 Rocas**

Los resultados de los análisis de elementos traza son mostrados en la Tabla 8.7. Las muestras de yeso (Vi 1, Vi-20 y Vi-43) y dolomita (Vi-39) de la Formación La Virgen presentan una composición de elementos traza muy variable, las concentraciones más altas de Sr, Mg y Ba se presentan en la muestra Vi-39 que es dolomita, las demás muestras presentan rangos menores para Sr entre 239-1,999 mg/Kg, Mg de 20.2-297.5mg/Kg, y Ba entre 0.4 y 1 mg/kg.

La anhidrita hidrotermal se diferencia de la anhidrita estratiforme por poseer concentraciones muy bajas en Mg (1.2mg/kg), sin embargo el Sr presenta en ambas muestras presenta el mismo rango de magnitud ~1000mg/kg. La Formación Aurora presenta altas concentraciones en Mg y Mn posiblemente por la presencia de trazas de dolomita. El Intrusivo presenta relativamente altas concentraciones de Pb y Zn (32.6 y 12 ppm), y relativamente bajas en Sr (20ppm).

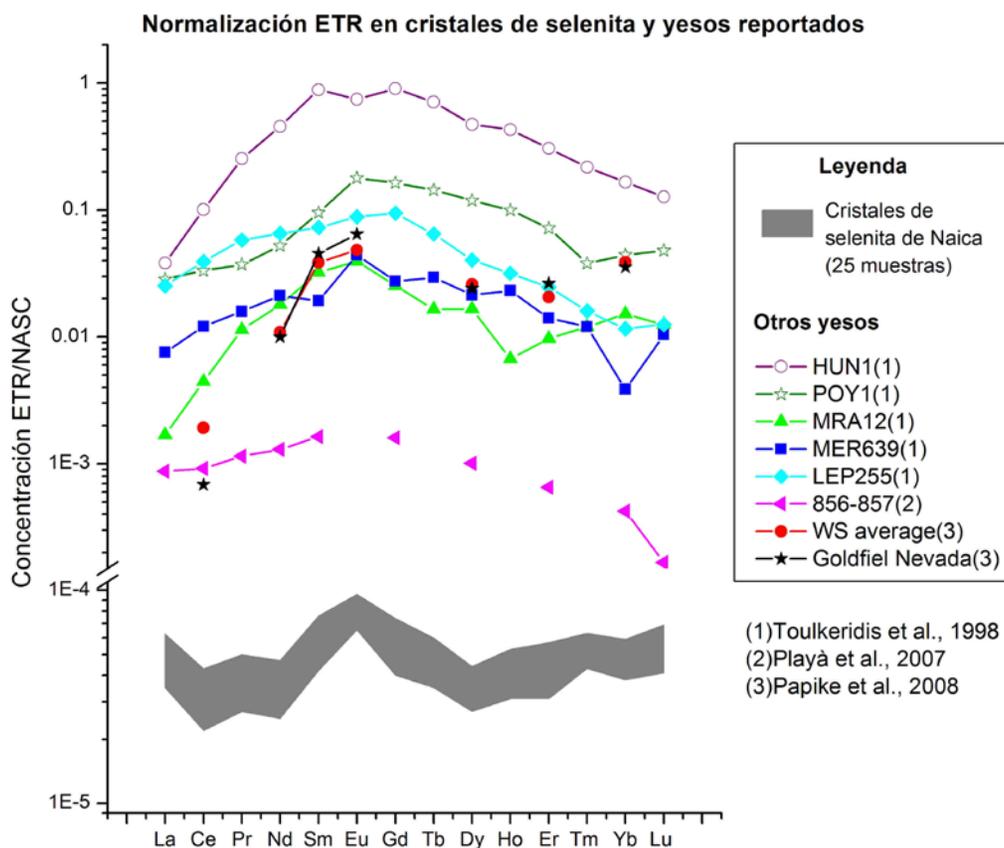
### **5.4 Elementos de Tierras Raras**

#### **5.4.1 Cristales de selenita**

Los cristales de selenitas de Naica presentan un contenido muy bajo de ETR (entre 0.02 a 15 ppb). No se observan variaciones significativas entre las 25 muestras analizadas de los cristales

(Tabla 8.6), ni en los diferentes periodos de cristalización. La normalización de ETR presentan cerca de 4-5 órdenes de magnitud menores respecto a NASC, pero se observa un enriquecimiento relativo de ETR medias respecto a las ligeras y pesadas (Figura 5.9). Se presentan anomalías positivas de Eu de  $1.5 \pm 0.3$ , posiblemente por el reemplazo del Ca por el Eu en la estructura del yeso. Respecto a las anomalías de Ce, en general se presentan mínimas anomalías negativas ( $0.8 \pm 0.2$ ). Ver tabla Tabla 8.6.

El patrón presentado por los cristales de selenita es similar a las ETR en otros yesos reportados (Toulkeridis *et al.*, 1998; Playà *et al.*, 2007; Papike *et al.*, 2008) de origen volcánico (HUN1 y POY1), marinos (MRA12), suelos (MER639 y LEP255), lacustre (856-857), de dunas (WSaverage) y de yacimientos metálicos (Goldfield Nevada). Sin embargo, el contenido en promedio de ETR en los cristales de selenita de Naica es menor en 1 a 4 órdenes de magnitud comparados con las concentraciones de ETR reportadas para otros yesos.



**Figura 5.9. Patrones de ETR normalizadas con NASC para los cristales de selenita de Naica**

### 5.4.2 Agua

Los resultados obtenidos de los ETR en las muestras de agua son mostrados en la Tabla 8.2 del apéndice. Los análisis se realizaron en seis muestras de agua, tres colectadas en 2008 y tres del 2007. En general se observan concentraciones muy bajas de ETR para todas las muestras de agua, desde 24- 0.09 ng/l, este último muy cercano a los límites de detección del ICP para Tm.

La Figura 5.10 presenta el campo de las ETR normalizadas del agua Naica respecto a NASC, (Taylor y Mclennan, 1985). El comportamiento de las ETR en las muestras no presenta gran variación respecto a la profundidad donde fueron colectadas. Las concentraciones son entre 6 y 7 órdenes de magnitud más pequeñas que el valor de NASC. En general, las muestras de agua presentan un empobrecimiento de  $ETR_L$ , respecto a  $ETR_M$  y  $ETR_P$ .

Haciendo una comparación de las muestras de agua de Naica con valores reportados para el promedio de agua de mar (Elderfield y Greaves, 1982) resultan ser muy similares en concentración y el enriquecimiento relativo hacia las  $ETR_P$ ; sin embargo, las muestras de Naica no presentan anomalías significativas de Ce, pero si pequeñas anomalías positivas en Eu ( $Eu_{ANOM}=0.9-1.7$ ). Las relaciones calculadas de  $ETR_M/ETR_L$  y  $ETR_P/ETR_L$  muestran un empobrecimiento relativo desde 2 a 11.2 veces de las  $ETR_L$ . El enriquecimiento de  $ERT_M$  en los fluidos ha sido reportado en minas con drenaje ácido (Gammons, 2003; Wood et al., 2005); sin embargo, puede corresponder únicamente a la interacción del agua con las rocas circundantes.

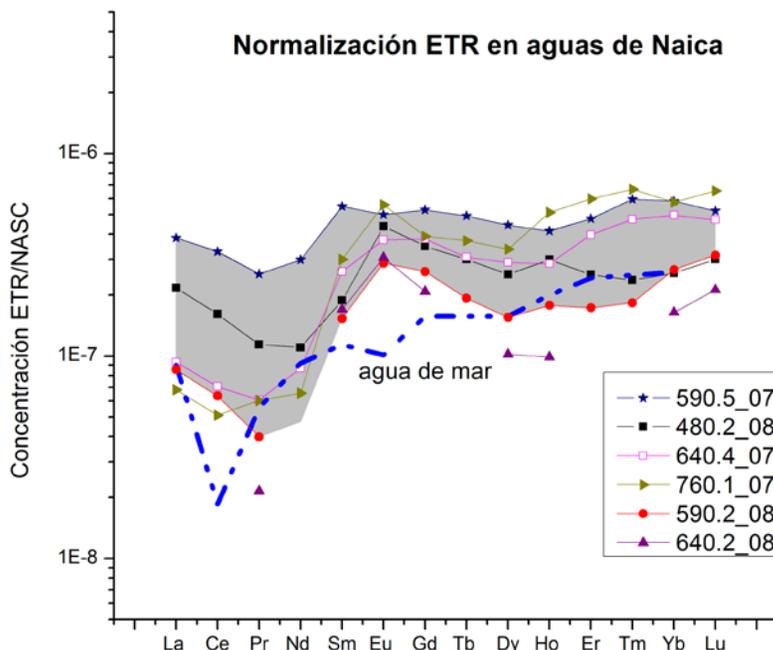


Figura 5.10. Patrones de ETR normalizadas con NASC del agua presente en Naica.

### 5.4.3 Rocas

Los análisis de elementos de Tierras Raras fueron realizados para todas las muestras de roca de yeso o anhidrita. Las concentraciones encontradas son reportadas en la Tabla 5.2. El intrusivo (NAR20) presenta las mayores concentraciones de ETR de ~0.2 a 54.9 mg/kg. La Formación La Virgen presenta un alto contenido de ETR en la muestra Vi-20 ( $\Sigma$ ETR=5,501 $\mu$ g/kg), mientras que Vi-1 y Vi-43 tienen concentraciones relativamente bajas  $\Sigma$ ETR=115 y 73 $\mu$ g/kg, respectivamente. Las concentraciones en ETR en las muestras de la Formación Aurora (NAR1), la anhidrita estratiforme (NAR4) y Vi-1 presentan rangos magnitud similar en la concentración total de ETR (242.7, 159.8 y 115  $\mu$ g/kg respectivamente). La anhidrita hidrotermal (AnH1) presenta las concentraciones más bajas de todas las rocas con una suma total de ETR de 49.8 $\mu$ g/kg.

**Tabla 5.2. Contenido de ETR en muestras de rocas de Naica.**

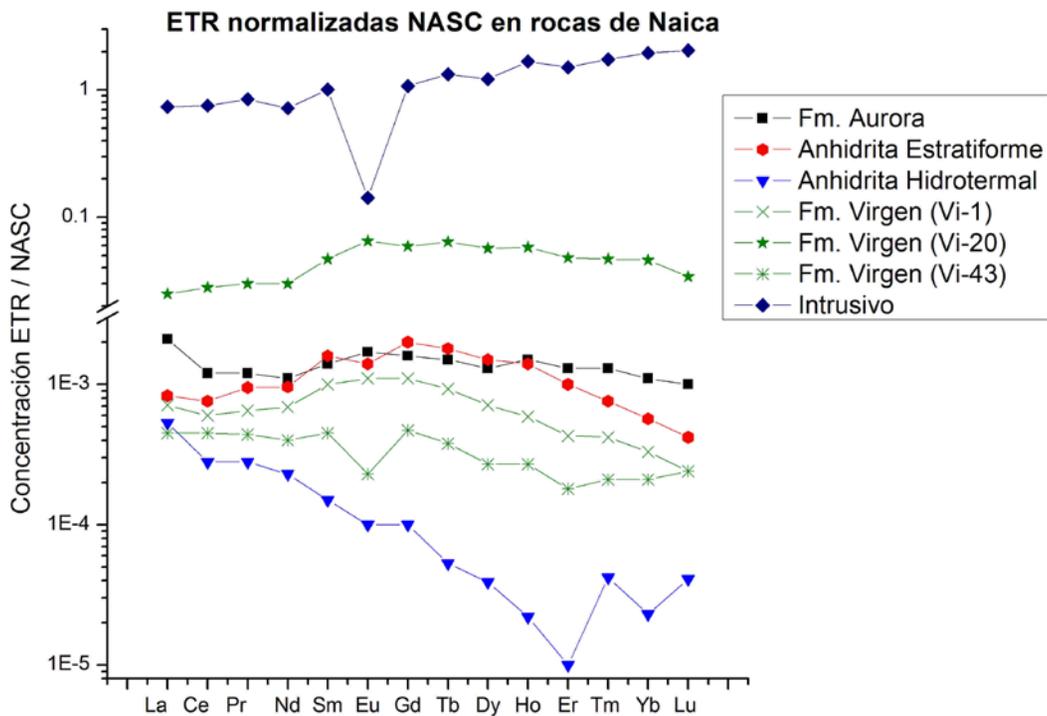
<b>Muestras</b>	<b>Vi-1</b>	<b>Vi-20</b>	<b>Vi-43</b>	<b>NAR1</b>	<b>AnH1</b>	<b>NAR4</b>	<b>NAR20</b>
La ( $\mu$ g/Kg)	23.9	839	15.2	69.9	18.0	28.0	23,511
Ce ( $\mu$ g/Kg)	42.5	1,992	32.1	88.6	20.1	53.8	54,948
Pr ( $\mu$ g/Kg)	5.1	233	3.4	9.5	2.16	7.4	6,667
Nd ( $\mu$ g/Kg)	22.7	991	13.4	36.4	7.59	31.6	23,747
Sm ( $\mu$ g/Kg)	5.7	268	2.6	8.2	0.83	9.4	5,756
Eu ( $\mu$ g/Kg)	1.4	80.4	0.3	2.1	0.13	1.7	175
Gd ( $\mu$ g/Kg)	5.5	308	2.4	8.5	0.54	10.2	5,586
Tb ( $\mu$ g/Kg)	0.8	54.5	0.3	1.3	0.04	1.5	1,127
Dy ( $\mu$ g/Kg)	4.1	329	1.6	7.7	0.23	8.9	7,060
Ho ( $\mu$ g/Kg)	0.6	60.1	0.3	1.6	0.02	1.4	1,736
Er ( $\mu$ g/Kg)	1.5	163	0.6	4.4	0.03	3.5	5,129
Tm ( $\mu$ g/Kg)	0.2	23.6	0.1	0.6	0.02	0.4	869
Yb ( $\mu$ g/Kg)	1.0	142	0.6	3.5	0.07	1.8	6,039
Lu ( $\mu$ g/Kg)	0.11	16.5	0.11	0.49	0.02	0.20	980
$\Sigma$ ETR ( $\mu$ g/Kg)	115.0	5,501.6	73.0	242.7	49.8	159.8	143,336
EUANOM	1.06	1.23	0.50	1.11	0.84	0.77	0.14
CeANOM	0.84	0.98	0.97	0.75	0.70	0.81	0.96
ETR <sub>M</sub> /ETR <sub>L</sub>	1.45	1.95	0.92	1.25	0.32	1.95	1.46
ETR <sub>P</sub> /ETR <sub>L</sub>	0.55	1.50	0.49	1.00	0.11	0.78	2.29

Vi: Formación La Virgen, NAR1: Formación Aurora, AnH1: Anhidrita hidrotermal, NAR4: anhidrita estratiforme, NAR20: intrusivo.

Los patrones de ETR de las muestras de roca de Naica normalizadas respecto a NASC (composición promedio de lutita de Norteamérica; Taylor y McLennan, 1985) son mostrados en

la Figura 5.11. Se observa en el intrusivo, una ligera tendencia a enriquecerse en ETR pesadas ( $ETR_P$ ), con una composición muy cercana a la de NASC ( $Int/ETR \approx 1$ ); además, se observa una fuerte anomalía negativa en Eu (0.14), posiblemente relacionada a la cristalización fraccionada de la plagioclasa.

La muestra de anhidrita hidrotermal se empobrece progresivamente en  $ETR_P$ , en Er llega hasta los 5 órdenes de magnitud respecto a NASC y posteriormente incrementa las concentraciones para Tm, Yb y Lu; la relación encontrada entre  $ETR_P/ETR_L$  es de 0.11. Las muestras de La Formación La Virgen, a excepción de Vi-43, así como CaA y AnR, presentan una tendencia casi plana, se observan patrones ligeramente convexos para ETR medias ( $ETR_M$ ) y cóncavos en ETR ligeras ( $ETR_L$ ), las relaciones  $ETR_M/ETR_L$  encontradas oscilan entre 1.25 y 1.95. Las calizas, así como las evaporitas por haber precipitado del agua de mar, se puede pensar que podrían reflejar la composición del agua de la cual fueron precipitadas, sin embargo se ha visto que las  $ETR_L$  forman complejos más estables con carbonatos y sulfatos, que disminuyen la concentración de éstas en la masa de agua y a su vez en los precipitados formados (Gammons, 2003; Wood *et al.*, 2005).



**Figura 5.11. Patrones de ETR normalizadas con NASC de las muestras de roca relacionadas con origen de las selenitas de Naica.**

#### 5.4.4 Relaciones agua/roca y agua/selenita

Debido a la similitud en los patrones de tierras raras normalizadas de las muestras de agua y de las rocas, se realizó una normalización Agua/Roca. Para esta normalización se tuvieron en cuenta las ETR reportadas de todas las rocas de Naica (Tabla 5.2) y 2 muestras de agua, 480.2\_08 y 590.5\_07, que representan dos niveles distintos y años diferentes de muestreo. Si se supone inicialmente que el contenido de ETR en el agua proviene de la interacción con un solo tipo de roca y que a su vez, ésta se ha disuelto congruentemente en la fase líquida sin existir algún tipo de fraccionamiento en las ETR, se espera que la normalización de ETR de agua respecto a la roca deberá mostrar un patrón totalmente plano.

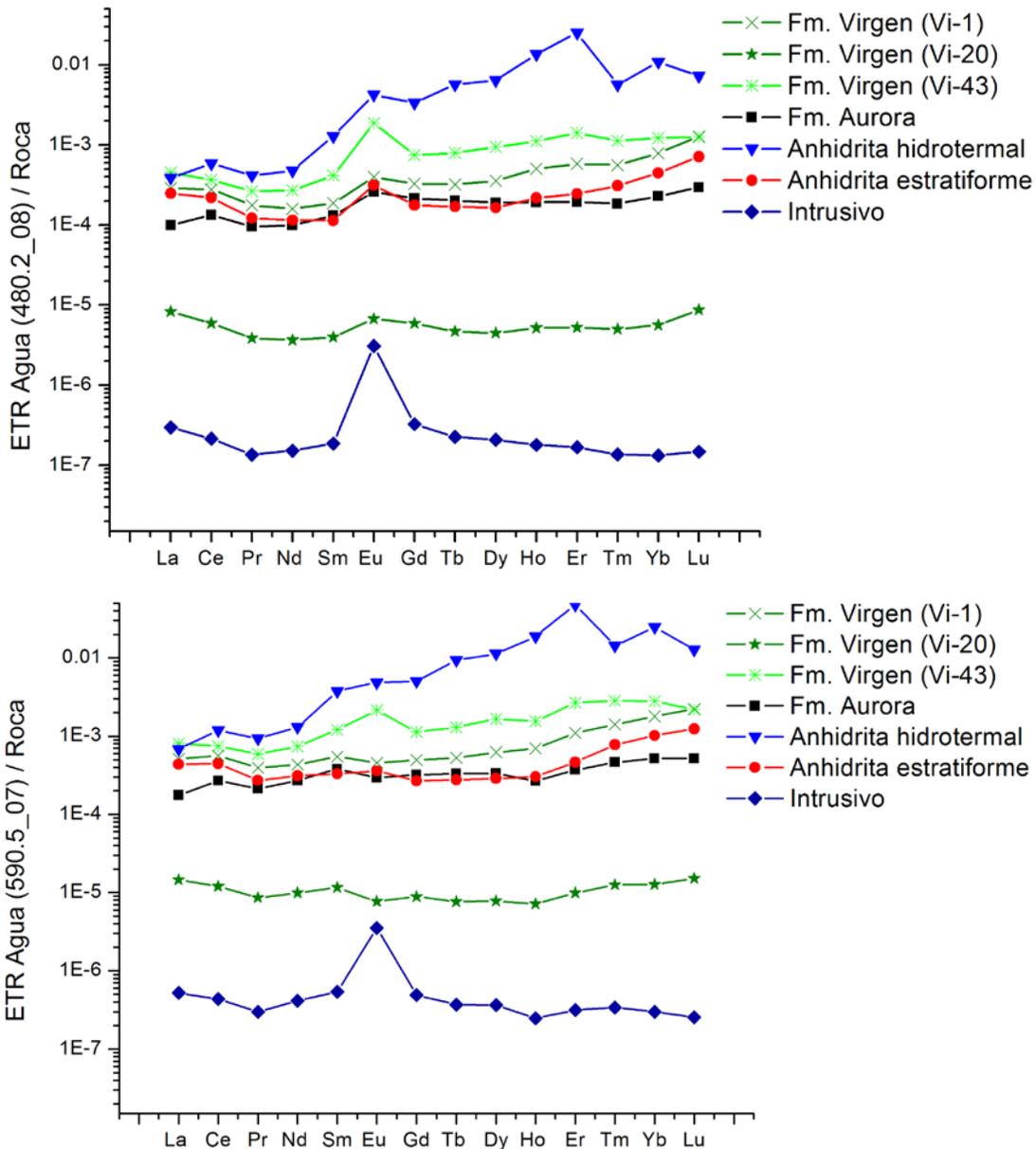
En la Figura 5.12, se presentan dos gráficas, la primera es la normalización de la muestra de agua 480.2\_08 respecto a todas las rocas y en la segunda, se cambia la muestra de agua a 590.5\_07. En las dos gráficas presentadas no se observa una variación significativa entre las dos normalizaciones con distintas muestras de agua. Las rocas que presentan los patrones más planos son las muestras de La Virgen, de la caliza Aurora y de la anhidrita recristalizada; mientras que el intrusivo presenta una fuerte anomalía en Eu y la anhidrita hidrotermal tiende a enriquecerse en  $ETR_p$ .

Si bien resulta difícil la apreciación gráfica, se ha calculado que tan parecida resulta la muestra de agua respecto a las muestras de roca, para ello se calculó el factor de planeidad (P) con la **Ec. 6** (sección 4.9.2). Los valores cercanos a 0 indicarán mayor afinidad de ETR del agua respecto a la roca.

Los resultados del cálculo son mostrados en la Tabla 5.3 y se encontró de mayor a menor afinidad con el contenido de ETR en agua las siguientes rocas Vi20>CaA>Vi-43> AnR>Vi-1> >AnH >Int.

**Tabla 5.3. Factor P, que relaciona la afinidad Agua/Roca**

	Vi-1	Vi-20	Vi-43	CaA	AnH	AnR	Int
P(760.1_07)	1.06	0.67	0.82	0.71	1.36	1.05	1.94
P(590.5_07)	0.68	0.26	0.50	0.31	1.15	0.63	1.41



**Figura 5.12. Patrones de ETR de la muestra de agua 480.2\_08 y 590.5\_07 normalizadas respecto a las ETR medidas en las rocas de Naica.**

Al realizar la normalización de las ETR de los cristales de selenita con la muestra 590.5\_07 de agua de Naica, de la misma forma como se realizó con las rocas, se identifica que los yesos están enriquecidos en un factor de  $10^2$  respecto al agua promedio. Los valores del factor P, calculado con la **Ec. 6**, tiene un valor de  $0.25 \pm 0.6$ , lo que indica una excelente correspondencia de las ETR el agua respecto a las encontradas en los yesos. Incluso, estos valores pueden ser correlacionables a los encontrados en las muestras de roca de la Formación la Virgen, Vi20

(0.26) y La Formación Aurora (0.31), lo que sugiere una correlación directa entre estas rocas y los cristales de selenita.

## **5.5 Relaciones Sr/Ca y Mg/Ca**

### **5.5.1 Cristales de selenita**

A tres cristales extraídos de la Cueva de los Cristales (SA, SB, SC) se les realizó un análisis a detalle cada 0.5 cm (SA y SB) y 3cm (SC) perpendicularmente al eje de crecimiento del cristal (pinacoide (001)), esto con el fin de determinar los cambios químicos ocurridos durante su formación. En los resultados obtenidos se puede observar un cambio drástico en las concentraciones de Sr, también evidenciado en las relaciones de Sr/Ca medidas en los cristales y en menor proporción en las relaciones Mg/Ca (Figura 5.13 a Figura 5.15). Si bien la distribución de Mg/Ca en los cristales no presenta el mismo comportamiento que Sr/Ca, las zonas con relaciones altas de Mg/Ca generalmente se relacionan con los valores más bajos de Sr/Ca.

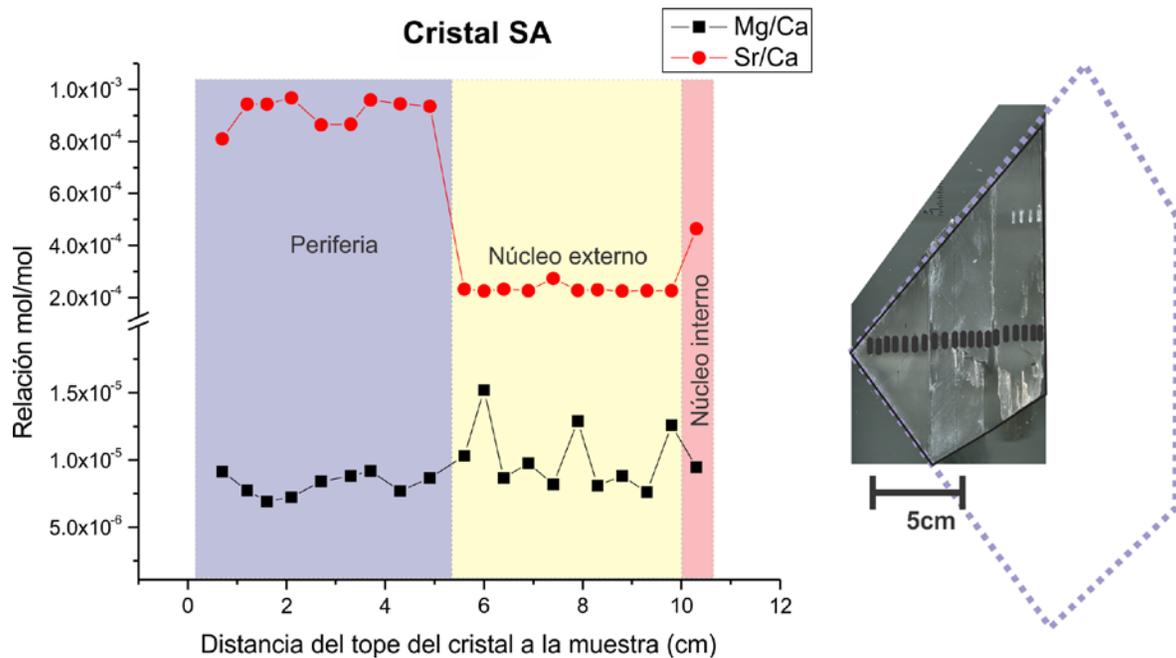
En los tres cristales de selenita (SA, SB y SC) son distinguidas tres zonas por la química diferente que presentan. Las tres principales zonas se describen a continuación de acuerdo a la posición espacial dentro del cristal, desde la zona más externa del cristal (periferia) hasta la parte central (núcleo interno), pasando por una zona intermedia nombrada núcleo externo.

Las zonas están caracterizadas por (1) relaciones Sr/Ca altas  $\sim 1 \times 10^{-3}$  (mol/mol), con un promedio de concentración de Sr  $494 \pm 70$  mg/kg; espacialmente corresponden a las muestras tomadas en las periferias del cristal. La segunda zona (2) identificada por las relaciones Sr/Ca más bajas  $\sim 0.3 \times 10^{-3}$  (mol/mol) y concentración promedio de Sr de  $141 \pm 35$  mg/kg, corresponden al núcleo externo del cristal. Un tercer evento menor, el núcleo interno del cristal presenta relaciones Sr/Ca intermedias entre  $0.5$  y  $0.7 \times 10^{-3}$  (mol/mol). En estos análisis a detalle no se observa en ningún cristal un sector de transición gradual entre las diferentes zonas, lo que implica un cambio fuerte en la química o física del fluido del cual precipitaron los cristales de selenita.

Se puede observar en la fotografía de la selenita SC (Figura 5.15), un cristal al cual no se le realizó un corte con sierra, en él se observan dos tipos de crecimiento; uno, el interno, que

presenta un color blanco con una resistencia mayor y el externo, que presenta un color traslucido. Los dos tipos de crecimiento del cristal presentan bordes en forma pentagonal, sin embargo, no tienen un centro común. Las diferencias macroscópicas explicadas anteriormente coinciden con el cambio drástico observadas en las relaciones Sr/Ca medidas en el cristal SC entre las zonas de núcleo externo y periferia.

Las tres zonas identificadas en los cristales SA, SB y SC pueden ser interpretadas como tres eventos diferentes de cristalización, en dónde existió un cambio en la composición de la solución de la cual precipitaron. Entre el primer y segundo evento (núcleo interno y núcleo externo) se pudieron dar estos cambios posiblemente por variaciones en la solubilidad de la celestita y el yeso. Entre el segundo y tercer evento (núcleo externo y periferia), el cambio es tan fuerte que podría implicar un periodo de no precipitación (o hiato en el crecimiento), e inclusive se aprecia la disolución de los cristales. Un posible mecanismo de formación durante estos eventos será explicado más adelante.



**Figura 5.13. Cristal de selenita SA, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo**

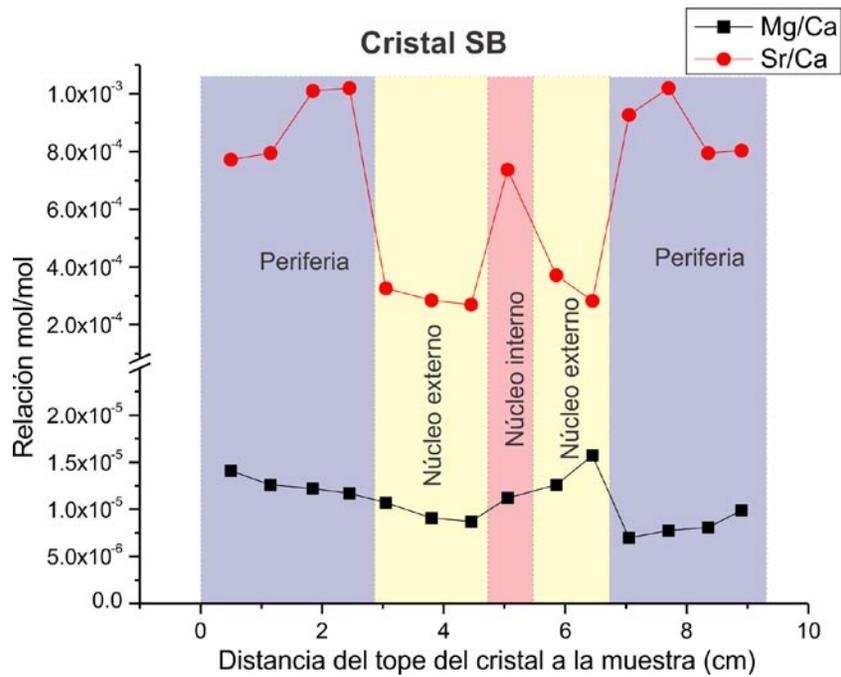


Figura 5.14. Cristal de selenita SB, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo.

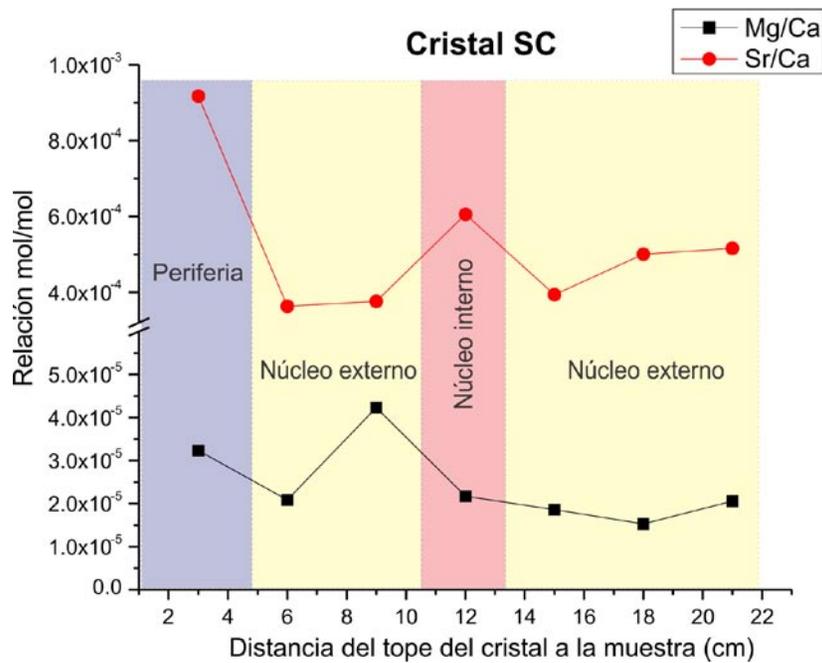
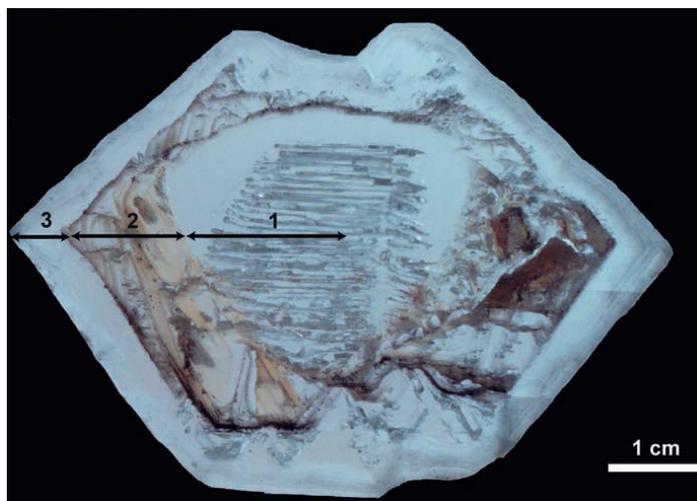


Figura 5.15. Cristal de selenita SC, relaciones E/Ca vs distancia de muestreo.

El comportamiento químico observado en los cristales de selenita de la Cueva de los Cristales que permite identificar a partir de las relaciones Sr/Ca diferentes capas o eventos de cristalización puede ser comparable, en cuanto a su estructura, a las capas de un cristal de la

Cueva de las Espadas reportado por Forti *et al.* (2009a; 2009b), en el cual se observan 3 etapas de cristalización de yeso. Sin embargo, en este último caso los eventos son distinguidos porque en la zona intermedia presenta inclusiones de óxidos, por lo que es fácil delimitar los bordes de cada uno de eventos de cristalización (Figura 5.16). Además, esta coloración permite observar la irregularidad cristalina de cada uno de los eventos.



**Figura 5.16. Cristal de la cueva de las Espadas, en el cual se evidencia tres fases de crecimiento (Forti, 2009b). La segunda fase está caracterizada por inclusiones con un alto contenido de óxidos de Fe.**

Aparte de los análisis detallados en los cristales de selenita de la Cueva de los Cristales, se realizaron las mediciones de Sr/Ca en cristales de otras localidades de la mina, como de la Cueva del Ojo de la Reina, Cueva de las Espadas, selenitas encontradas en las fracturas y cristales formados recientemente. Los resultados son mostrados en la Tabla 8.4 del apéndice.

### 5.5.2 Agua

Los resultados de las relaciones molares Mg/Ca y Sr/Ca medidos son mostrados en la Tabla 5.4. Para éste análisis fueron medidas 7 muestras de agua adicionales muestreadas en diciembre de 2009. Los lugares de muestreo que fueron incluidos en los análisis pertenecen a los niveles 820, 760, 560, 140 y tres muestras de superficie, dos colectadas del drenaje formado por el bombeo continuo de la mina (0.cole-09 y 0.pres-09) y una más, del agua en la presa de jales (0.jales-09).

Se determinó poca variabilidad de las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para las muestras de aguas colectadas desde el nivel 480 al 760 (Mg/Ca de  $0.284 \pm 0.010$  y Sr/Ca  $7.5 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3}$ ), la baja variación de éstas, es contraria a la hipótesis de que hubiera 2 o más cuerpos de agua químicamente distintos. Estas relaciones también son importantes para la determinación de coeficientes de partición de Mg y Sr en los cristales de selenita (Sección 5.5.4).

**Tabla 5.4. Relaciones de concentración y actividad Mg/Ca y Sr/Ca en aguas (mol/mol)**

Profundidad	Muestra	Mg/Ca	Sr/Ca
-820	820.1-09	0.273	7.33E-03
-760	760.2-09	0.275	7.58E-03
-760	760.1-07	0.292	7.60E-03
-640	640.2-08*	0.252	6.44E-03
-640	640.4-07	0.275	7.33E-03
-640	640.3-08	0.283	7.38E-03
-640	640.1-08	0.294	7.57E-03
-590	590.1-08	0.277	7.22E-03
-590	590.5-07	0.287	7.56E-03
-590	590.2-08	0.287	7.41E-03
-590	590.3-08	0.289	7.59E-03
-590	590.4-08	0.298	7.69E-03
-560	590.6-09*	0.276	7.25E-03
-480	480.2-08	0.266	7.60E-03
-480	480.1-08	0.273	7.08E-03
-140	140.1-09*	0.181	8.95E-03
0	0.cole-09*	0.217	5.75E-03
0	0.jales-09*	0.265	8.91E-03
0	0.pres-09*	0.273	7.60E-03
<b>Promedio</b>		0.284	7.5E-03
<b>SD</b>		0.010	0.1E-03

Las muestras identificadas con el símbolo \* no fueron incluidas en el cálculo del promedio y SD, ya que están en superficie o han sido colectadas en áreas con influencia directa de agua superficial.

### 5.5.3 Rocas

Los análisis de Mg/Ca y Sr/Ca de las rocas de Naica se presentan en la Tabla 5.5. Las muestras que contienen dolomita, como son la muestra Vi-39 de La Formación la Virgen y la anhidrita estratiforme que contiene dolomita (NAR4) presentan las relaciones más altas de Mg/Ca ( $1.97 \times 10^{-2}$  y  $1.17 \times 10^{-2}$  mol/mol, respectivamente). La relación más baja se presenta en la muestra de la anhidrita hidrotermal, del orden de  $10^{-6}$  mol/mol. Las muestras yeso de la Formación la Virgen (Vi-1, Vi-20 y Vi43) presentan relaciones intermedias, entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $8 \times 10^{-4}$  mol/mol. En el caso de las mediciones Sr/Ca, la muestra más empobrecida es Vi-1 ( $3.29 \times 10^{-4}$  mol/mol), casi un orden de magnitud comparado con las muestras Vi-20, Vi43, las dos muestras de anhidrita estratiforme (NAR3 y NAR4) y la anhidrita hidrotermal ( $\sim 2 \times 10^{-3}$ ). La muestra más enriquecida en Sr respecto al Ca es la muestra Vi-39(dolomia), cercana a  $1 \times 10^{-2}$ . La significancia de estos resultados es discutida más adelante.

**Tabla 5.5. Relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para las rocas de Naica.**

Muestra	Mg/Ca (mol/mol)	Sr/Ca (mol/mol)
VI-1	1.28E-04	3.29E-04
VI-20	8.16E-04	2.63E-03
VI-39	1.97E-02	9.60E-03
VI-43	1.09E-04	1.56E-03
NAR4	1.34E-03	1.43E-03
NAR3	1.17E-02	1.38E-03
AnH1	9.34E-06	1.83E-03

#### 5.5.4 Coeficiente de partición de Sr en selenitas.

Las relaciones de Sr/Ca medidas tanto en los cristales de selenita y en el agua, pueden ser utilizados en el cálculo de el coeficiente de partición del Sr ( $D_{Sr}$ ) en los megacristales de Naica (Ec. 7). Este valor permite identificar la compatibilidad del Sr con el yeso, además de ayudarnos a conocer las relaciones Sr/Ca del agua de la cual precipitó.

Al tomar el promedio del agua de Sr/Ca ( $7.5 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/mol}$ ), y las relaciones Sr/Ca medidas en los dos cristales más recientes (Forti y New 1), los cuales se ha demostrado que están en equilibrio con el agua actual de la mina, se obtiene un  $D_{Sr}$  de 0.136 y 0.129, respectivamente, con un valor promedio de  $0.133 \pm 0.004$ . De igual forma, fueron calculados los  $D_{Sr}$  para las zonas periféricas de los cristales SA,SB y SC, caracterizados por las altas concentraciones de Sr. El valor promedio de  $D_{Sr}$  calculado es de  $0.123 \pm 0.002$ .

Los valores obtenidos de  $D_{Sr}$  en los cristales de selenita de Naica difieren en más de un 50% a los reportados por Ichikuni y Musha (1978), con un valor reportado de  $D_{Sr} = 0.21 \pm 0.01$ , valor que se mantiene constante en el rango de temperatura entre 20°C y 60°C. Por otro lado, Kushnir (1980) también determina el coeficiente de partición del Sr en yeso (denominado  $K_{Sr}$ , Ec. 8); sin embargo, emplea una ecuación logarítmica, la cual no tiene una relación directa con el  $D_{Sr}$ .

El experimento diseñado por Kushnir (1980) para determinar el coeficiente de partición del Sr en el yeso ( $K_{Sr}$ ) se realizó con soluciones muy salinas (de 3,5 y 8 veces más concentradas que el agua de mar) por tanto no es comparable con las salinidades encontradas en Naica. Por ésta razón resulta difícil encontrar la equivalencia cuantitativa de los  $K_{Sr}$  encontrados en los

cristales nuevos de Naica con el experimento realizado por Kushnir (1980). El  $K_{Sr}$  obtenido para los cristales formados recientemente es 0.65.

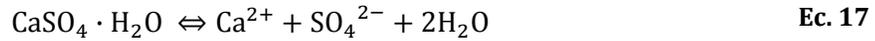
Para evaluar que sucedió con las partes internas o núcleos de los cristales de Naica, se puede realizar las siguientes suposiciones: 1) que la relación Sr/Ca media en el agua actual es igual a la del agua de la cual precipitaron los cristales. De esta forma, fueron empleados los valores de Sr/Ca tanto del yeso como de la solución y se estimó un  $D_{Sr}$  en los núcleos de 0.028 y un  $K_{Sr}$  de 0.41. Estos valores son inferiores a los calculados en las periferias de los cristales. De acuerdo con Kushnir (1980), estos valores inferiores sugieren menores tasas de crecimiento o que la sobresaturación del yeso en este periodo fuera menor a la actual. Si bien estos supuestos pueden ser razonables, es difícil pensar que el yeso y la celestita han permanecido en equilibrio simultáneamente durante todo el proceso de formación. La evidencia más clara es que ambos minerales los encontramos precipitados dentro de la mina, lo que implica que existió en algún momento sobresaturación de los mismos en el agua.

Una segunda suposición y quizá más adecuada de lo que ocurrió en Naica es que 2) el coeficiente de partición se mantiene constante ( $D_{Sr}=0.133$ ) durante todo el proceso. Con lo cual se puede obtener la relación Sr/Ca que existía en el agua en el momento que cristalizó el núcleo externo del cristal (Ec. 7). La relación Sr/Ca del agua obtenida es de  $\sim 2.3 \times 10^{-3}$  mol/mol, un valor inferior al actual ( $7.5 \times 10^{-3}$  mol/mol). La disminución de la relación Sr/Ca indicaría una menor actividad de Sr en el sistema, lo que sugiere posiblemente una precipitación previa del yeso en otras partes de la mina, permitiendo que el Sr (elemento muy compatible con el yeso) fuera disminuido o retirado en gran cantidad de la solución, por lo tanto, la cristalización de yeso previo al arribo del agua a las cavidades haría disminuir la relación Sr/Ca en fluido.

Otra hipótesis para explicar los valores bajos de Sr/Ca en solución durante los primeros estadios de cristalización es la precipitación fraccionada del yeso con minerales que pueden retener Sr ya sea en su estructura o como elemento traza. En el caso de Naica se ha identificado pequeños cristales de celestita ( $SrSO_4$ ) en las partes internas de las costras encontradas en las paredes de las cuevas. Esto podría explicar, que debido a la precipitación de la celestita, la solución se empobrece en Sr, ocasionado una disminución drástica en la incorporación del Sr en la estructura del yeso.

### 5.5.5 Geotermómetro Sr/Ca

El equilibrio encontrado en las fases minerales de yeso y celestita en con el agua (sección 5.2.2), aunado a las relaciones Sr/Ca medidas en el agua, permiten calcular la temperatura del agua real del sistema. Considerando los equilibrios de solubilidad del yeso y celestita, respectivamente:



Y

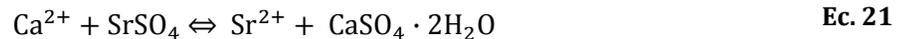


Así como sus respectivas constantes de equilibrio:

$$K_{\text{yeso}} = \frac{[\text{Ca}][\text{SO}_4][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = [\text{Ca}][\text{SO}_4] \quad \text{Ec. 19}$$

$$K_{\text{celestita}} = \frac{[\text{Sr}][\text{SO}_4]}{[\text{SrSO}_4]} = [\text{Sr}][\text{SO}_4] \quad \text{Ec. 20}$$

Es posible establecer que la co-precipitación de yeso-celestita puede expresarse de la siguiente manera



Cuya constante de equilibrio es:

$$K_{\text{int}} = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SrSO}_4]} = \frac{K_{\text{celestita}}}{K_{\text{yeso}}} \quad \text{Ec. 22}$$

Considerando la actividad de los sólidos = 1, entonces la ecuación Ec. 22 se simplifica a:

$$K_{\text{int}} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_{\text{celestita}}}{K_{\text{yeso}}} \quad \text{Ec. 23}$$

Tomando en cuenta la dependencia de los equilibrios 19 y 20 con la temperatura (Parkhurst y Appelo, 2003):

$$\text{Log } K_{\text{yeso}}(T) = 68.2401 - \frac{3221.51}{T} - 25.0627\text{Log}(T) \quad \text{Ec. 24}$$

$$\text{Log } K_{\text{celestita}}(T) = -14805.9622 - 2.4660924 \cdot T - \frac{756968.533}{T} - 5436.3588\text{Log}(T) - \frac{40553604}{T^2} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde T es la temperatura expresada en K. Al sustituir la Ec. 24 y Ec. 25 en Ec. 23 permite establecer que la relación Sr/Ca en el agua estará en función de la temperatura de acuerdo a:

$$\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]} = \frac{10^{-14805.9622 - 2.4660924 \cdot T - \frac{756968.533}{T} - 5436.3588\text{Log}(T) - \frac{40553604}{T^2}}{10^{68.2401 - \frac{3221.51}{T} - 25.0627\text{Log}(T)}} \quad \text{Ec. 26}$$

Siempre y cuando el sistema esté en equilibrio con yeso y celestita, como es el caso de las aguas subterráneas en Naica (sección 5.2.2 )

Debido a la complejidad para resolver T de la ecuación Ec. 26, esta puede ser evaluada gráficamente para el rango entre 30° 80°C, como es mostrado en la Figura 5.17.

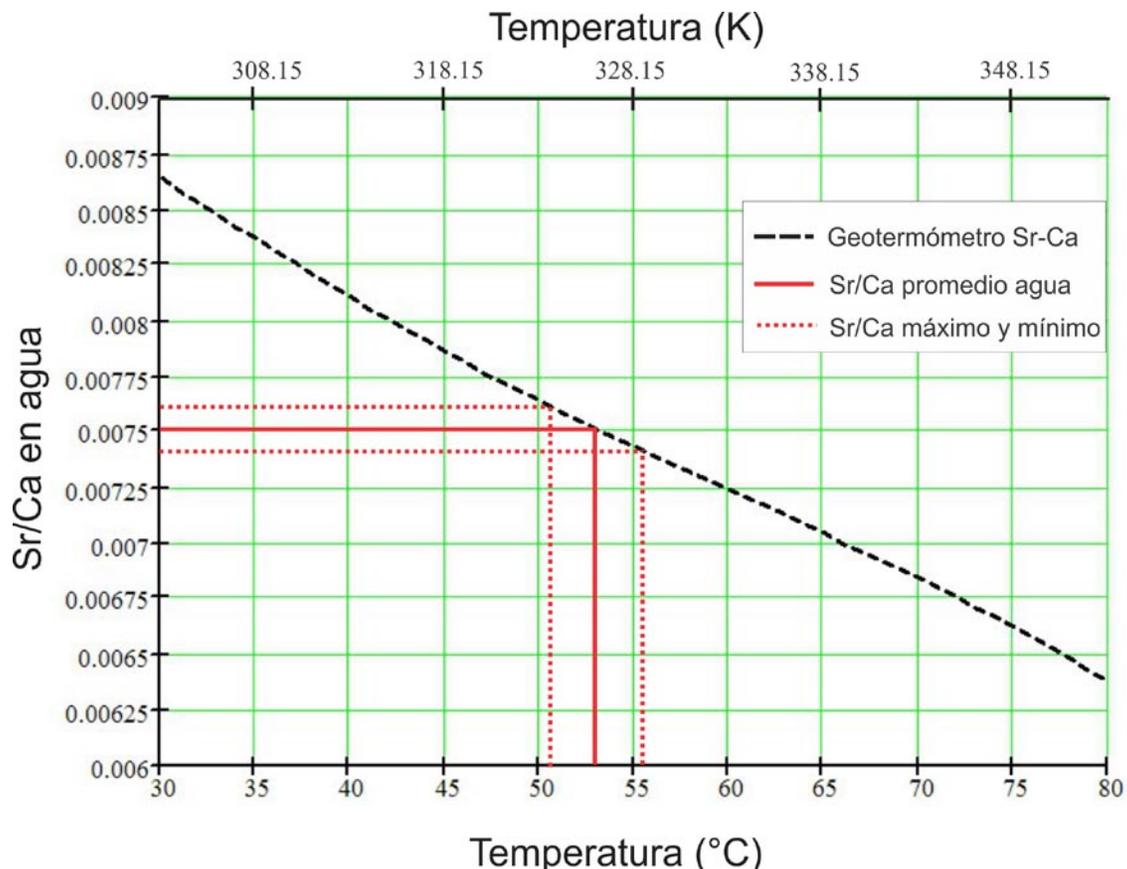


Figura 5.17. Temperatura estimada del agua de Naica a partir de las relaciones Sr/Ca

De esta forma, la relación promedio de Sr/Ca en el agua ( $7.5 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3}$  mol/mol) puede ser usada para determinar la temperatura real del sistema. Con esta aproximación se obtiene un valor de temperatura para el agua entre 50.9°C y 55.7°C. En promedio, las temperaturas medidas en campo fueron 44.1°C, seguramente el enfriamiento rápido del agua al contacto con la ventilación artificial de la mina. Las temperaturas estimadas en éste modelo son consistentes con la temperatura del agua reportada por Garcia-Ruiz et al. (2007b), de  $\sim 53 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Las relaciones E/Ca medidas en las muestras de agua están dadas en unidades de concentración (mol/mol); sin embargo, pueden ser tomados también como una relación de actividad. La explicación a esto, es que el cálculo de actividad para cada ion depende de la concentración del mismo y su coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ )(Ec. 27), este último depende a su vez de la fuerza iónica (I), carga del ión ( $z_i$ ), constantes que dependen de la temperatura (A y B) y un parámetro que depende de tamaño del ión ( $\bar{a}_i$ ). En una misma muestra de agua, todos los parámetros para calcular  $\gamma_i$ , son los mismos, a excepción  $\bar{a}_i$  el cual varía minimamente entre Mg, Ca y Sr siendo 5.5, 5 y 5.26, respectivamente. Las relaciones de coeficientes de actividad entre estos iones es muy cercana a 1;  $\gamma_{Mg}/\gamma_{Ca} = 1.03$  y  $\gamma_{Sr}/\gamma_{Ca} = 1.007$ , por tanto, la relación de actividad y de concentración son practicamente iguales. De esta manera, el geotermómetro que se presenta en la Ec. 26 no es sensible a los efectos de fuerza iónica. Sin embargo, cabe mencionar que debido a que es necesario que la solución esté en equilibrio con yeso y celestita, implica relativamente altos concentraciones de sales disueltas.

$$a_i = m_i \gamma_i \quad \text{dónde,} \quad \log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \bar{a}_i B \sqrt{I}} \quad \text{Ec. 27}$$

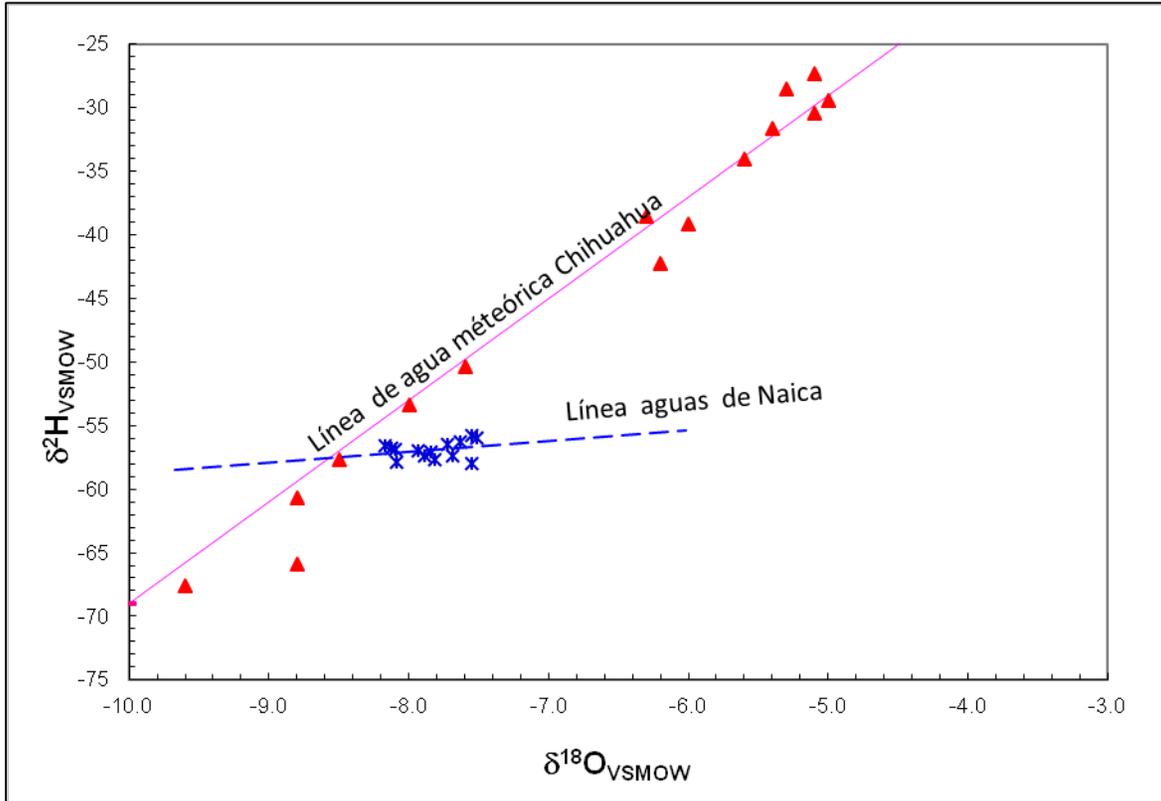
## 5.6 Isótopos estables

### 5.6.1 Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en agua

Los resultado isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras de agua son graficadas en la Figura 5.13 (Tabla 8.1 del apéndice), se incluye la línea meteórica local obtenida a partir de los valores isotópicos medidos en el agua de lluvia de Chihuahua desde el año 1965 a 1988 (IAEA-GNIP). El agua de Naica presenta valores isotópicos entre -57.9 a -55.7‰ para  $\delta^2\text{H}$  y -8.2 a -7.5 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ .

Como puede ser observado en la Figura 5.13 el H es escasamente fraccionado, mientras que el O se enriquece en  $^{18}\text{O}$ . Éste comportamiento se presenta en ciertos ambientes geoquímicos que

se relacionan con la interacción agua-roca. El proceso sucede por el intercambio isotópico de oxígeno del agua con la roca, la cual tiene relaciones isotópicas de oxígeno más pesado. En el caso del H, este es menos afectado debido a que las concentraciones de éste elemento en rocas es mínimo.



**Figura 5.18. Valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta^2\text{H}$  en el agua de Naica.**

El comportamiento de los valores isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el agua de Naica es comparable a los reportados para sistemas geotérmicos, en donde ocurre una interacción del agua, principalmente meteórica, con rocas y/o fluidos magmáticos ( agua juvenil) asociados con una actividad ígnea (Clark y P. Fritz, 1997; Sharp, 2007). Otro ambiente que presenta este tipo de fraccionamiento para  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , está relacionado con salmueras de cuencas sedimentarias, donde se presenta una mezcla de agua meteórica con agua de poro que quedó preservada en las rocas sedimentarias. Éste modelo generalmente presenta temperaturas superiores a las de ambiente ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ), la temperatura variará de acuerdo con la profundidad y gradiente geotérmico (Bath *et al.*, 1987; Clark y P. Fritz, 1997; Sharp, 2007), el promedio de gradiente geotérmico ha sido estimado en 25 a  $30^\circ\text{C}$  por cada km de profundidad (Philpotts y Ague, 2009), lo cual podría ser consistente con la temperatura de Naica si el agua hubiera ascendido

desde los 2000m de profundidad, profundidad a la cual ha sido inferida la localización de la Formación la Virgen en el área de Naica (sección 5.1).

De cualquier forma, el agua en Naica es predominantemente de origen meteórico, ya que los valores de  $\delta D$  de las muestras corresponden a los presentados en las aguas meteóricas. Además, los valores fraccionados de  $\delta^{18}O$  se encuentran muy cerca de la Línea Meteórica Local de Chihuahua. En cuanto al modelo que pudiera explicar este tipo de fraccionamiento, ambos escenarios propuestos anteriormente pueden ser plausibles para el sistema encontrado en Naica, en el cual se presentan temperaturas de alrededor de los 50°C, ya sea por la presencia del intrusivo o simplemente por la circulación del agua a grandes profundidades que implicó una mezcla con el agua alojada en la columna sedimentaria, en especial de las evaporitas tipo yeso cuya estructura es constituida por un 21% de agua. La tendencia que pueda ser vista en otras muestras de agua hacia la composición isotópica que presenta los fluidos magmáticos o el análisis isotópico del agua contenida en los yesos y la caliza podrían revelar cuál de los dos modelos es más aceptable para Naica.

Es importante resaltar que de acuerdo con la modelación realizada para intrusivos y su enfriamiento debido a la presencia de agua (Norton y Knapp, 1977), la velocidad de enfriamiento es relativamente rápida, encontrando que a 160.000 años la temperatura de un intrusivo a 10km con Temperatura inicial de 920°C es disminuida a menos de 400°C. Si revisamos el intrusivo de Naica, su cercanía con la superficie (~1 a 2km) y su edad (25.9 a 32.1 Ma) nos hace reconsiderar la posibilidad de que éste sea el responsable de la temperatura actual en Naica (~53°C).

Cabe mencionar que otro proceso que podría aumentar la temperatura del agua sería la hidratación de la anhidrita. La profundidad alcanzada por la Fm la Virgen, a más de 2000m, sugiere que el yeso fue deshidratado y convertido en anhidrita. La exhumación de la anhidrita y/o conducción de altas cantidades de agua por medio de fallas profundas, pudieron permitir la rehidratación de la misma. El proceso de hidratación de yeso a anhidrita (Ec. 28), es un proceso exotérmico con una entalpia de  $\Delta H = -16.86 \text{ kJ/mol}$  (calculada a partir de las  $\Delta H^\circ$  de formación). De esta manera, se puede demostrar que la hidratación de tan sólo ~1kg de anhidrita podría incrementar la temperatura de 1 litro de agua de 25°C a 50°C con 1atm de presión. Esta hipótesis no ha sido muy estudiada, sin embargo las aproximaciones termodinámicas

realizadas demuestran que puede ser posible y también, esta hipótesis ha sido sugerida para explicar algunos fenómenos termales en el área de la Toscana, Italia (Bencini *et al.*, 1977; Testa y Lugli, 2000).



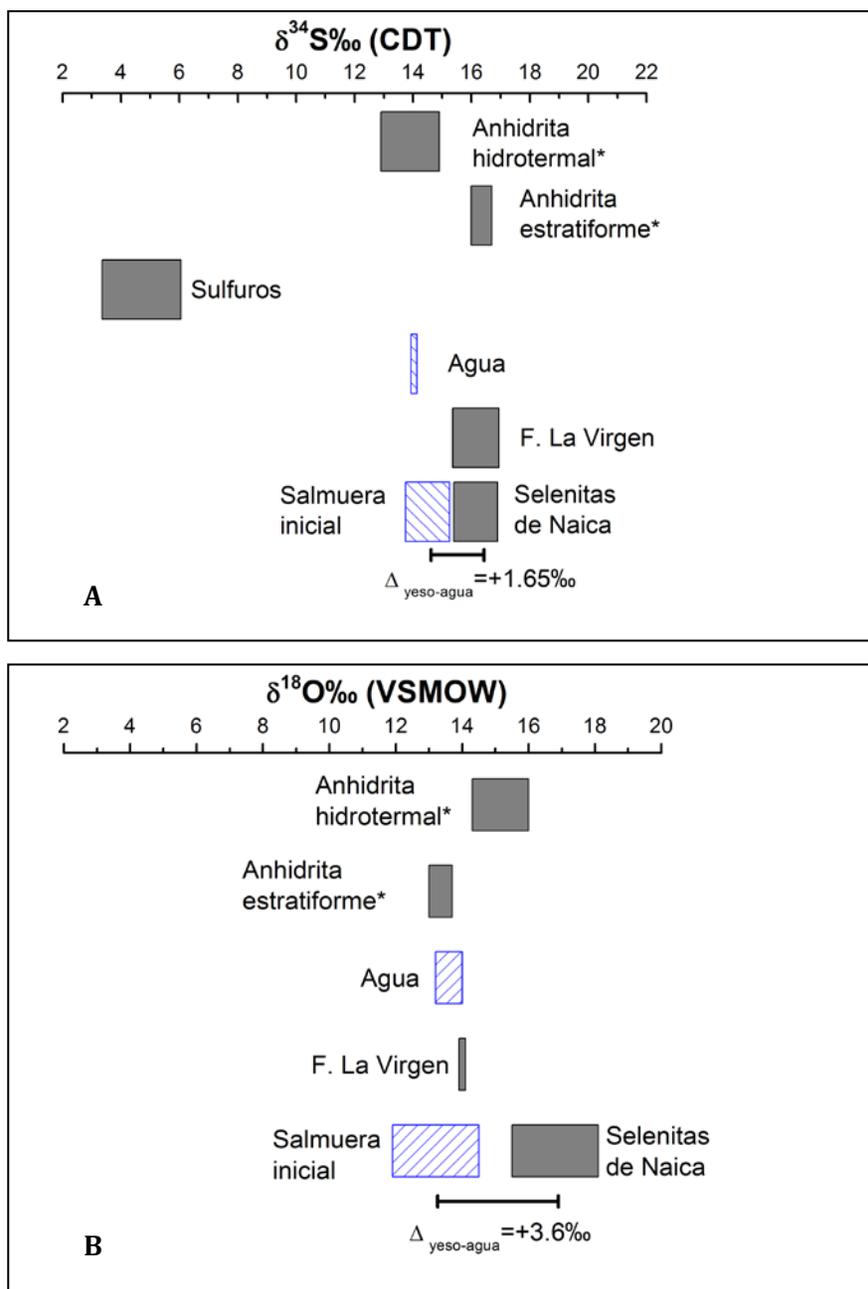
### 5.6.2 Composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (en $\text{SO}_4$ ) en cristales de selenita, rocas y agua de Naica

La composición isotópica de S fue determinada en 12 muestras de agua, 22 muestras de cristal de selenita de los cuales, 19 corresponden al muestreo detallado del cristal SA y 1 adicional del cristal SCC provenientes de la Cueva de los Cristales, 1 muestra del Ojo de la Reina y 1 de las Espadas. Adicionalmente se analizaron 2 de la Formación La Virgen (Vi 1 y Vi43) y 2 muestras de sulfuros del yacimiento hidrotermal (NAR15 y NAR9). La composición isotópica de estas muestras es presentada en la Figura 5.19A en la que se incluye los valores isotópicos de la anhidrita estratiforme y la anhidrita hidrotermal, reportados por Garcia-Ruiz *et al.* (2007b).

Los cristales de selenita están enriquecidos relativamente en  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$  de +15.40‰ a 16.60‰, Figura 5.19), similar a la composición presentada en las muestras de la Virgen ( $\delta^{34}\text{S}$ = +15.36‰ a 16.94‰) y la anhidrita estratiforme ( $\delta^{34}\text{S}$ = +16.00‰ a 16.7‰); la anhidrita hidrotermal presenta, en general, valores isotópicos menores a los medidos en los cristales de selenita ( $\delta^{34}\text{S}$ = +12.9‰ a +14.9‰). Esta composición isotópica sugiere una conexión del S de las selenitas con la Formación la Virgen y la anhidrita estratiforme. El fraccionamiento reportado entre el yeso y el sulfato disuelto es  $\Delta_{\text{yeso-sulfato}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{yeso}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}} = +1.65$  (Thode y Monster, 1965), por tanto, se puede calcular el valor de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$  del cual precipitaron los cristales de selenita. El valor calculado para esta agua es de +13.75‰ a +14.95‰, consistentes con los valores encontrados para el agua actual de la mina ( $\delta^{34}\text{S}$ = +13.80‰ a +14.21‰).

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  encontrados en sulfuros son inferiores a los encontrados en las otras rocas ( $\delta^{34}\text{S}$ = +3.36‰ a +6.05‰). Se ha demostrado en estudios de drenaje de minas relacionadas con sulfuros, así como experimentos bióticos y abióticos llevados a cabo en laboratorios, que la oxidación de sulfuro a sulfato no produce fraccionamientos isotópicos de S apreciables (Taylor *et al.*, 1984; Toran y Harris, 1989; Edraki *et al.*, 2005). Así, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfatos formados a partir de la oxidación de los sulfuros son generalmente indistinguibles a esos

medidos en los sulfuros. De ésta manera, es posible establecer que la oxidación de los sulfuros del yacimiento de Naica no dieron origen a los megacristales de selenita. Sin embargo, pequeñas cantidades de Pb y Zn identificadas tanto en el agua como en las selenitas, nos sugieren una oxidación de sulfuros a pequeña escala, proveniente de las partes superficiales del yacimiento, los cuales han sido expuestos a una intensa meteorización.

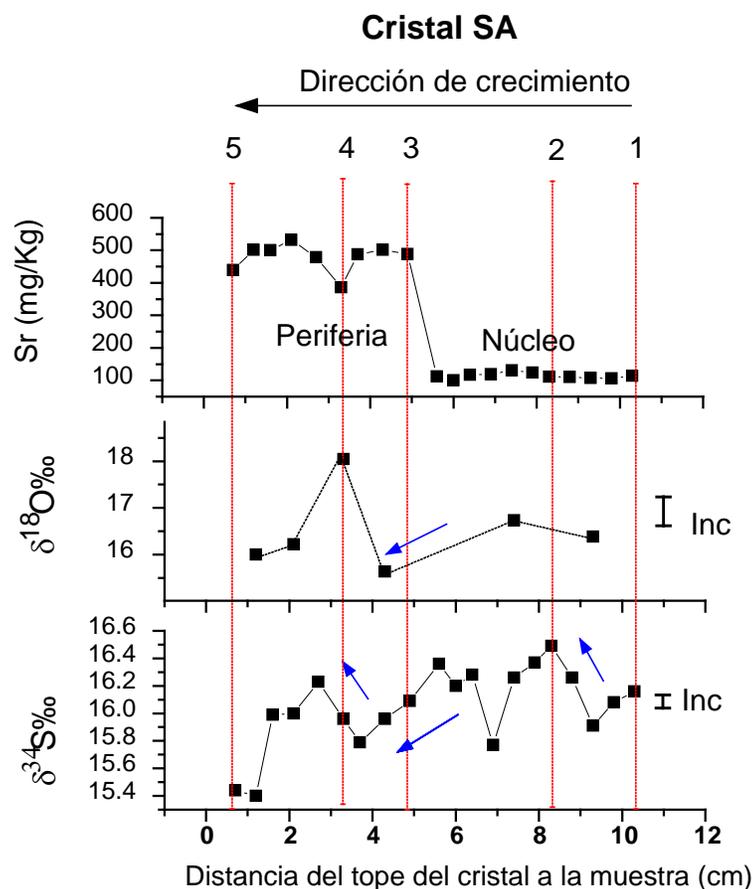


**Figura 5.19.** Composición isotópica de  $\delta^{34}\text{S}$  (A) y  $\delta^{18}\text{O}$  (B) en los cristales de selenitas de Naica comparadas con la composición de los yesos de La Virgen, sulfatos en agua y sulfuros. (\*) Valores de anhidrita hidrotermal y anhidrita recristalizada reportados por Garcia-Ruiz *et al.*, 2007b).

Los análisis isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  en sulfato se realizaron en 3 muestras de agua, 11 muestras de cristales de selenita, y 2 muestras de la Formación la Virgen (Figura 5.19B). Los cristales de selenitas presentan valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} = +15.51\text{‰}$  a  $+18.11\text{‰}$ , las muestras de La Virgen presentan valores en un rango de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} = +13.88\text{‰}$  a  $+14.05\text{‰}$  y el sulfato disuelto del agua presenta  $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} = +13.80\text{‰}$  a  $+14.21\text{‰}$ . Teniendo en cuenta un fraccionamiento isotópico del oxígeno entre el yeso y agua  $\Delta_{\text{yeso-agua}} = +3.6\text{‰}$ , valor promedio del reportado por Gonfiantini y Fontes, 1963) y, Lloyd, 1968), se realiza el cálculo del fluido original del cual precipitaron los cristales de selenita, se encontró una composición de  $\delta^{18}\text{O} = 11.9\text{‰}$  a  $14.5\text{‰}$ , la cual es de nuevo consistente con los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$  presentados en el agua actual de Naica (Figura 5.19B).

De acuerdo con las composiciones isotópicas de S medidas, el origen del S en las selenitas proviene de la Formación La Virgen y/o de la anhidrita estratiforme. Debido a la similitud de los valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  en las muestras de la Formación La Virgen y anhidrita estratiforme, así como en el comportamiento de las ETR normalizadas respecto a NASC (sección 5.4.3) es difícil distinguir la fuente que ocasionó la formación de los cristales de selenita. Sin embargo, estas similitudes, podrían sugerir una relación de origen entre las anhidritas estratiformes formadas a partir de la migración de fluidos provenientes de la Formación La Virgen; el hecho de que no se observe un cambio notable en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  podría indicar que no hubo una mezcla considerable con aguas de origen meteórico, diferente a lo que sucede con los megacristales de selenita.

Los análisis a detalle de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  en las secciones transversales del cristal de selenita SA, permiten comparar estos valores isotópicos entre sí y con los cambios identificados en las concentraciones de Sr (Figura 5.20). Se puede observar en el inicio de la formación del cristal (línea 1), concentraciones bajas de Sr con valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} \approx +16.4\text{‰}$  y  $\delta^{34}\text{S} = 16.4\text{‰}$ . A medida que va creciendo el cristal (línea 2) se presenta un ligero aumento en los valores de  $\delta^{34}\text{S}$ , no evidenciado ni por el Sr ni por el  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ . La línea 3, se ubica en el cambio drástico de las concentraciones de Sr; los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  ya estaban disminuyendo al igual que el  $\delta^{18}\text{O}$ . Durante este periodo, rico en Sr, se presenta una disminución pequeña del mismo y se evidencia un gran aumento de  $\delta^{18}\text{O}$ . En la fase final de cristalización (línea 5) los valores de Sr se ven ligeramente empobrecidos, al igual que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} \approx +16.0\text{‰}$  y  $\delta^{34}\text{S} = 15.4$ .



**Figura 5.20. Perfil geoquímico e isotópico de la selenita SA respecto a la distancia correspondiente a cada muestra desde la parte superior del cristal. Inc: incertidumbre de la medición en el análisis.**

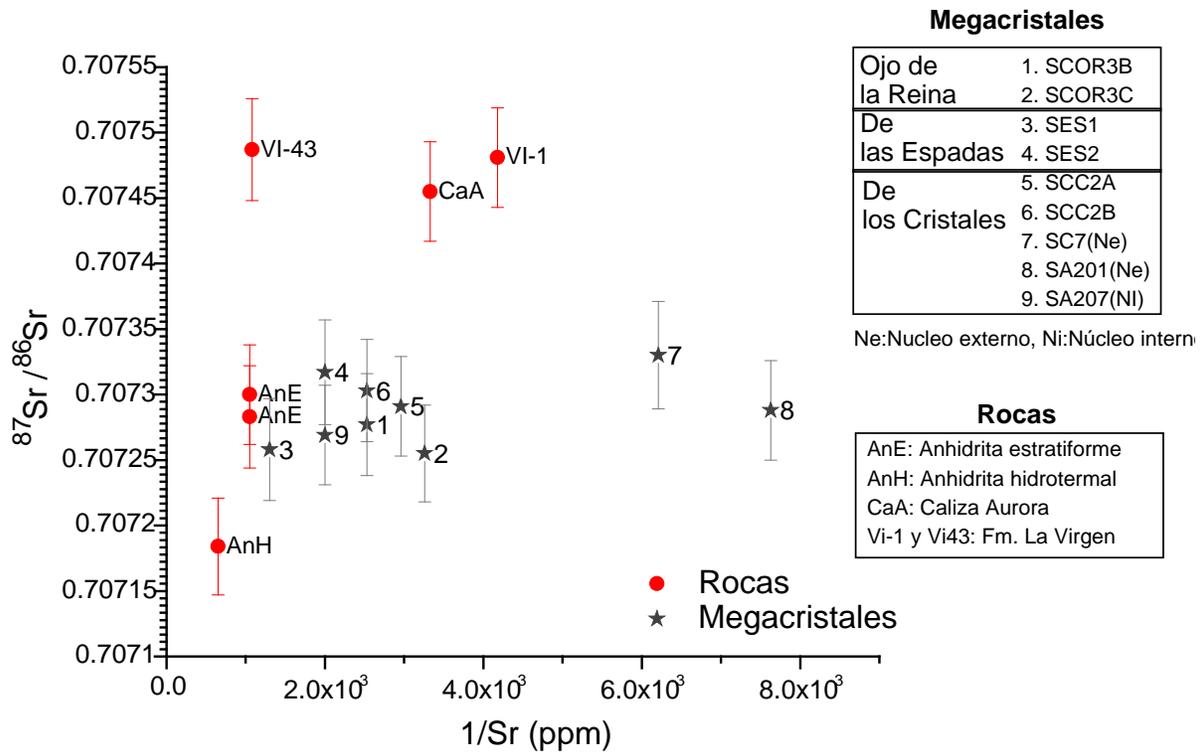
El comportamiento del Sr respecto a los valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  permite ver que el cambio visto de las concentraciones de Sr no está asociado necesariamente a un cambio en la fuente de S. De igual forma parece no tener relación con un cambio de temperatura de gran magnitud ya que se identificaría en el comportamiento de  $\delta^{18}\text{O}$ . Los cambios menores observados en la línea 4 pueden ser ocasionados por la entrada de agua termal al sistema, la cual podría diluir el Sr en solución y enriquecerse en  $^{18}\text{O}$ . Al final del periodo de precipitación de la selenita A, se observan valores de Sr que van en descenso, al igual que  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ .

## 5.7 *Discusión general*

El estudio geológico a nivel regional y local del área de Naica (sección 5.1), aunado a los análisis químicos, principalmente de ETR (sección 5.3 y 5.4.1) y composición isotópica de S y O en sulfato (sección 5.6.2) permite establecer una estrecha relación de origen entre los megacrystales de selenita de Naica y la unidad evaporítica de la Formación La Virgen, y las capas de anhidrita estratiforme encontradas como lentes dentro de la Formación Aurora. Debido a la similitud química encontrada entre estas dos unidades de roca, resulta difícil distinguir cuál de ellas podría ser la principal responsable del origen de los megacrystales de selenita.

Castro- Ornelas (2010) realizó la determinación isotópica de Sr en diferentes cristales de yeso provenientes de las cuevas del Ojo de la Reina, de Las Espadas y de Los Cristales. En todos los casos la composición isotópica de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fue muy similar (valores entre 0.70721 y 0.70737), lo que sugiere que la fuente de Sr que formó los megacrystales era homogénea. De igual manera, los valores isotópicos determinados en la anhidrita estratiforme, encontrada dentro de la Formación Aurora varían entre 0.7073 y 0.707283. A partir de los valores obtenidos, este autor sugiere que la fuente de Sr que formó a los megacrystales de Naica podría ubicarse en la anhidrita estratiforme (Figura 5.21).

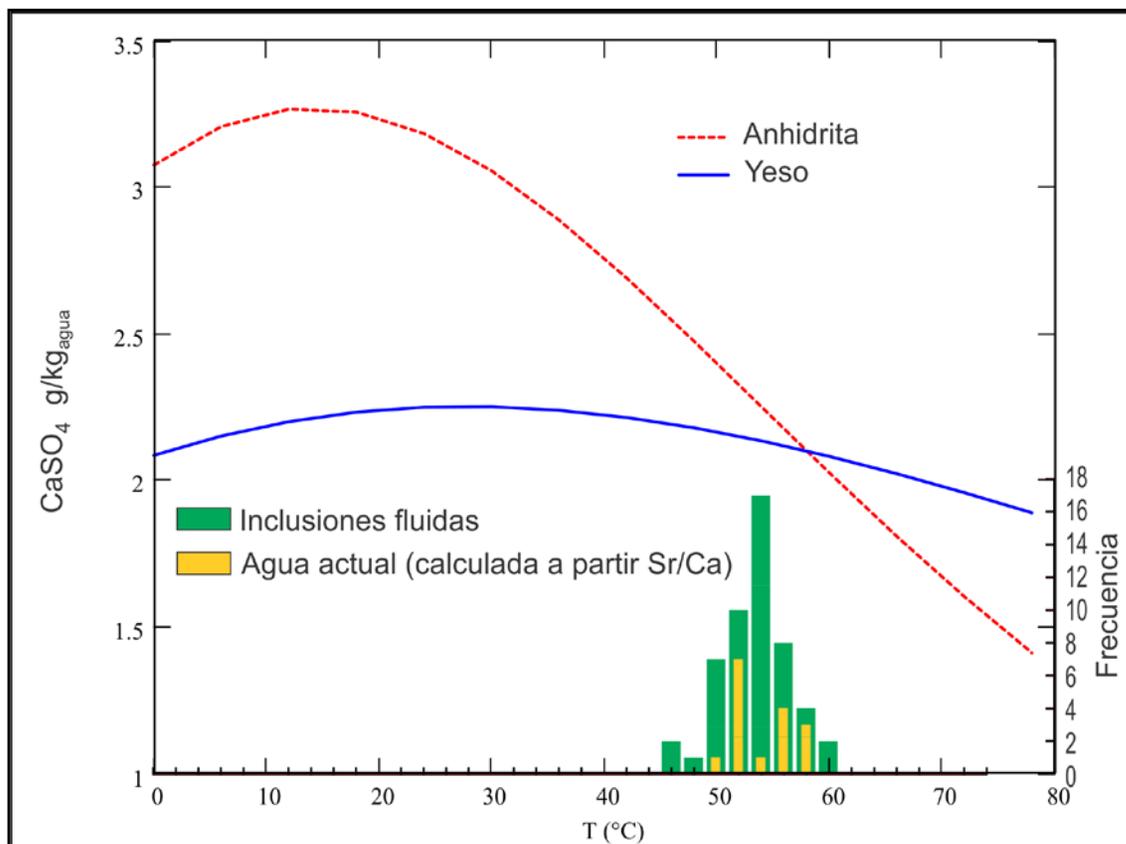
En contraste, los valores isotópicos de la Formación La Virgen presentan una composición más radiogénica (0.707487 y 0.707481), que aunque es consistente con la composición promedio para el agua de mar en la edad de depósito, ~124Ma correspondiente al Barremiano-Aptiano (Mcarthur et al., 2001), no es similar a la presentada por los megacrystales de selenita. Por otro lado, la anhidrita hidrotermal asociada al skarn presenta una composición de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  menor (0.707184) en comparación con las selenitas. Esto confirmaría que la anhidrita hidrotermal no contribuyó en ETR ni isótopos de O, S ni Sr con la formación de los megacrystales de Naica.



**Figura 5.21. Distribución de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  respecto a  $1/\text{Sr}$ , en rocas y megacristales de Naica. (Modificado Castro-Ornelas, 2010)**

La hipótesis más aceptada para la formación de los cristales de selenita (García-Ruiz *et al.*, 2007a), indica que éstos se formaron la solubilidad inversa que presenta la anhidrita respecto a la disminución de la temperatura, lo cual dio origen a los megacristales de Naica. Un esquema realizado a partir de la solubilidad del yeso y anhidrita a diferentes temperaturas es presentado en la Figura 5.22; para el desarrollo de este esquema se usaron las expresiones termodinámicas que describen la solubilidad de los dos minerales respecto a la temperatura de la base de datos del PHREEQC y la fuerza iónica calculada para el agua actual de Naica ( $I=0.055$ ). En esta figura se observa que el mineral de anhidrita es más soluble que el yeso a temperaturas inferiores de los  $58^\circ\text{C}$ , por debajo de esta temperatura hay un incremento de  $\text{CaSO}_4$  en solución, el cual es precipitado en forma de yeso cuando alcanza los valores de sobresaturación. Este fenómeno de retroalimentación, propuesto anteriormente por García-Ruiz (2007), explica el aporte constante de sulfato de calcio al sistema por parte de la anhidrita. Este proceso también puede ser constatado por los índices de saturación calculados en el agua actual de la mina, los cuales muestran insaturación respecto a la anhidrita y saturación del yeso (sección 5.2.2).

En la Figura 5.22 se incluye además un histograma de las temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas encontradas en los cristales de selenita, reportadas por Garofalo et al.(2010) y Garcia-Ruiz *et al.* (2007b), estos valores muestran la temperatura a la cual se encontraba el agua cuando los cristales de selenita precipitaron. En el histograma se observa que la mayoría de éstas mediciones se encuentran entre 52°C-56°C con un máximo a 54°C. A ésta temperatura la anhidrita es ligeramente más soluble que el yeso, por lo cual pueden ser aportadas pequeñas cantidades de  $\text{CaSO}_4$  al sistema los cuales generaran niveles ligeramente sobresaturados respecto al yeso. Por esta razón, el crecimiento de los cristales debió desarrollarse muy lentamente.



**Figura 5.22. Variación de la solubilidad de la anhidrita y el yeso con la temperatura, para una fuerza iónica equivalente a las aguas actuales (0.055). En la parte inferior se muestran las temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas reportadas por Garofalo et al.(2010) y Garcia-Ruiz et al.( 2007b).**

Las temperaturas calculadas en el agua actual de la mina mediante la relación Sr/Ca (sección 5.5.5) presentan aproximadamente un rango de  $53 \pm 2^\circ\text{C}$ , el cual está básicamente en el rango de temperatura de cristalización de la mayor parte de los cristales de Naica (Figura 5.22). Esto evidencia que la variación de la temperatura ha sido mínima desde la precipitación de los

primeros cristales hasta la actualidad. Sin embargo, la constante ventilación de la mina podría enfriar el agua más rápidamente, lo cual ocasionaría un proceso de solución-precipitación del sistema anhidrita-yeso, lo cual generaría altos niveles de sobresaturación de  $\text{CaSO}_4$  y la precipitación de una gran cantidad de yeso ya sea en forma de cristales pequeños (García-Ruiz *et al.*, 2008) o un fenómeno de cristalización masiva. Las variaciones sistemáticas de las concentraciones de Sr en los cristales de selenita (sección 5.5.1) podrían deberse, más que a un cambio en la temperatura, a un cambio en la concentración de Sr en solución debido a variaciones en la química del agua.

Una forma de deducir la composición de Sr que tenía la solución a partir de la cual precipitaron los cristales, es con previo conocimiento del coeficiente de partición del Sr en el yeso bajo condiciones similares a las que se formaron los megacristales de selenita. Las mediciones realizadas en un entorno natural, como es el de Naica, y en equilibrio con el yeso, permiten calcular con las concentraciones de Sr medidas en los cristales precipitados actualmente (experimento realizado por Forti y Lo-Mastro, 2008) y el Sr proveniente del agua actual de la mina un coeficiente de partición del Sr, con los cuales se obtiene un  $D_{\text{Sr}}$  de  $\sim 0.133 \pm 0.004$  (sección 5.5.4). El valor obtenido de  $D_{\text{Sr}}$  resulta inferior al reportado anteriormente por Ichikuni y Musha (1978), pero con valores muy cercanos, las posibles diferencias pueden deberse a las menores concentraciones de Sr en solución usadas para el desarrollo del experimento de Ichikuni, con el objetivo de no precipitar celestita en lugar del yeso, dando como resultado un coeficiente  $D_{\text{Sr}}$  mayor.

Con los valores estimados de  $D_{\text{Sr}}$  en el ambiente de Naica ( $0.133 \pm 0.004$ ) y las relaciones Sr/Ca medias en los cristales de selenita, es posible calcular la relación Sr/Ca en la solución de la cual precipitaron los megacristales y, por ende, evidenciar los cambios de la química del agua durante el desarrollo de los cristales. Los resultados para relación Sr/Ca en la solución obtenidos son resumidos en la Figura 5.23, e indican que la relación Sr/Ca de las muestras correspondientes al núcleo externo (Ne) de los cristales son consistentes con la relación Sr/Ca de la anhidrita recristalizada ( $1.43 \text{ mmol/mol}$ ; sección 5.5.3) lo que sugiere una disolución congruente de ésta y aportes mínimos o nulos de otras fases minerales.

## UN POSIBLE MODELO DE EVOLUCIÓN

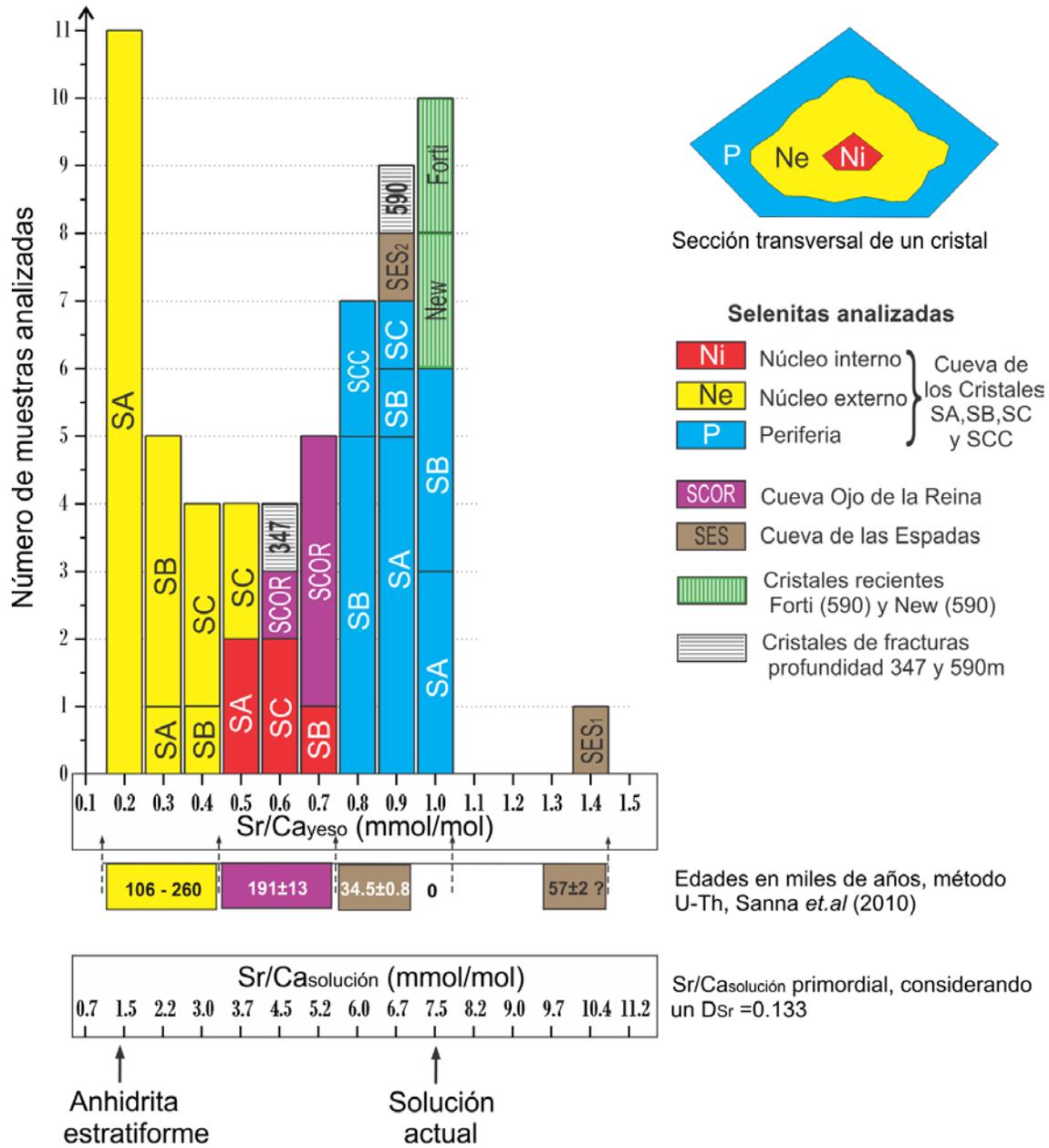
Las variaciones de Sr/Ca registradas en los yesos, así como los fechamientos reportados, pueden servir como herramientas para proponer un modelo evolutivo de la formación de los megacristales de yeso de Naica. Este modelo considera una sola fuente de Sr durante el periodo de crecimiento de los cristales, y está limitado por el correcto fechamiento de los cristales.

Todas las muestras de cristales de selenita que fueron muestreadas detalladamente de la Cueva de los Cristales (44 muestras) pueden ser agrupadas en tres grupos en función de la relación Sr/Ca (sección 5.5.1). Los grupos son nombrados núcleo interno, núcleo externo y periferia en función de las relaciones Sr/Ca medidas. **1)** de 0.46 a 0.76 mmol/mol encontradas en el núcleo interno de los cristales, **2)** 0.22 a 0.39 mmol/mol encontradas en el núcleo externo, se incluyen 2 datos anómalos ~0.5 mmol/mol en el cristal SC y, **3)** 0.77 a 1.03 mmol/mol encontradas en las periferias de cada cristal. En general, se pudo observar estos tres grupos ya que la relación Sr/Ca de los núcleos externos, son inferiores a las encontradas en el núcleo interno y periferias de los cristales.

Al ser comparados los resultados obtenidos de Sr/Ca de los cristales de selenita de otras locaciones de la mina con los analizados a detalle (Figura 5.13 a Figura 5.15), se observa que tienen rangos de variación similares. De esta manera se propone que todos los cristales encontrados dentro de la mina se les puede asignar uno de los tres eventos dependiendo de la relación Sr/Ca que presenten (Figura 5.23).

Cada evento de Sr/Ca tiene una temporalidad relativa, reflejada en la distribución espacial de cada muestra dentro del cristal; es decir, el yeso depositado en el núcleo interno fue el primero en formarse, posteriormente, se desarrolló el núcleo exterior y por último se ha estado desarrollando el último evento en las periferias del cristal; aquellos cristales encontrados en contacto con tuberías o que fueron sembrados en el agua actual de la mina (experimento de Forti y Lo-Mastro, 2008) corresponden a la cristalización más reciente a la cual se le puede asignar una edad cero.

### Comportamiento del Sr/Ca en la selenitas de Naica



**Figura 5.23. Distribución de las relaciones Sr/Ca para todas las selenitas de Naica medidas en esta investigación. Se incluye las relaciones Sr/Ca de la solución de la cual precipitaron los cristales y una posible correlación de éstas con las edades calculadas por Sanna *et al.*, (2010).**

Los fechamientos de U-Th en los cristales de selenita realizados por Sanna *et al.*, (2010) nos dan una edad absoluta, con la cual puede ser calibrado, a grosso modo, cada uno de los eventos establecidos por la relación Sr/Ca y su respectiva posición dentro del cristal. Los fechamientos realizados corresponden a 4 mediciones en cristales de selenita provenientes de la Cueva Ojo

de la Reina ( $191 \pm 13$  ka), de la Cueva de los Cristales ( $\sim 158 \pm 102$  a  $158-52$ ka y  $34.5 \pm 0.8$  ka) y de la Cueva de las Espadas ( $57 \pm 1.7$  ka).

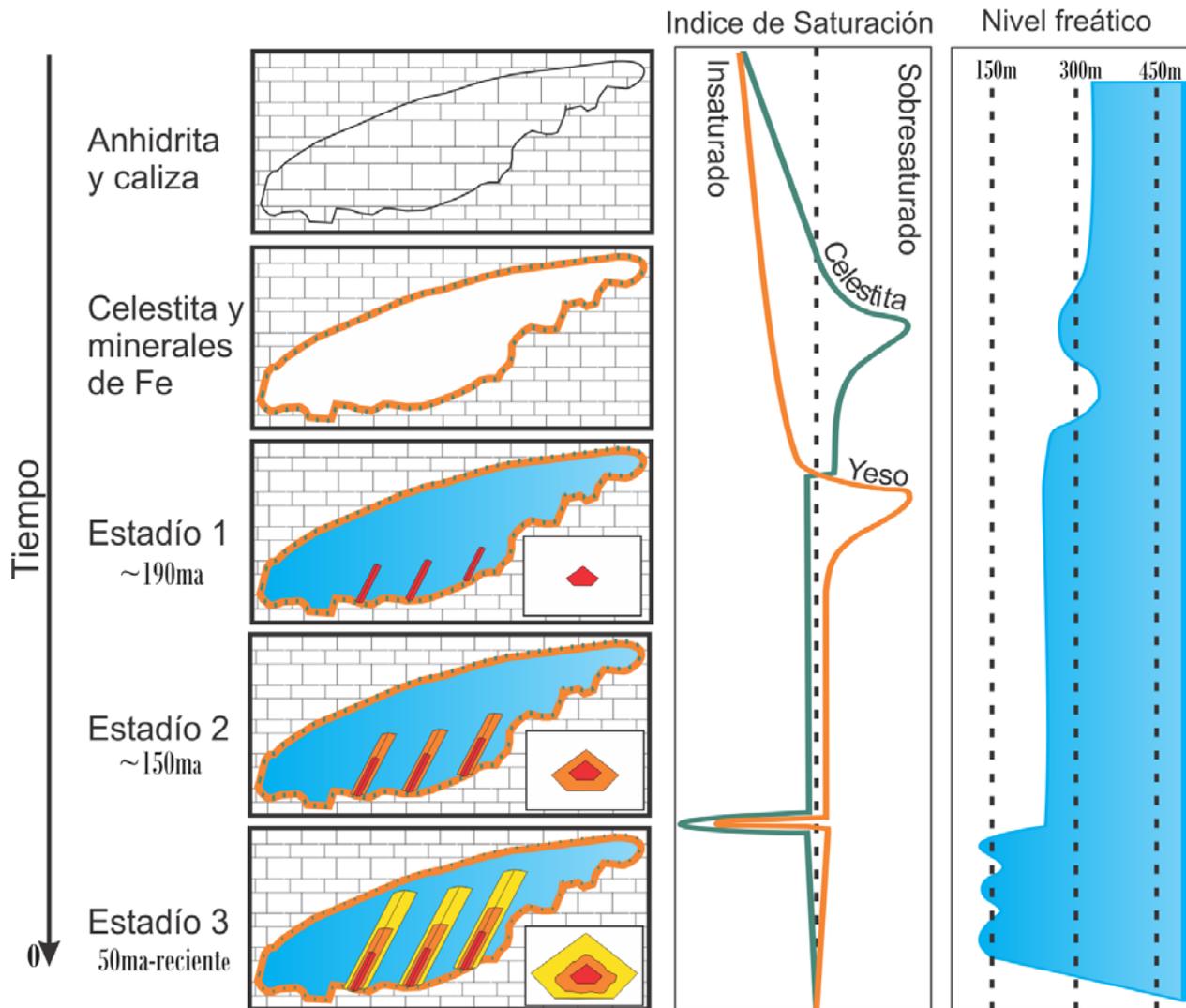
Otro factor importante para comprender el desarrollo de los cristales es la costra que cubre las paredes de la cueva de los Cristales. El análisis mineralógico revela la presencia de pequeños cristales de celestita en la parte interna de la costra (es decir, no expuestos a la superficie más reciente), lo cual sugiere que precipitó de manera previa a los primeros eventos de cristalización del yeso.

Todos los elementos anteriormente descritos, permiten proponer un posible modelo de formación de los megacristales de selenitas, el cual es mostrado en la Figura 5.24. En esta figura se presenta un esquema generalizado de la secuencia cronológica de la formación de los megacristales de Naica, las variaciones en los índices de saturación de yeso y celestita, y el cambio del nivel freático local fueron inferidos a partir de los cambios en la mineralogía y química observados tanto en la costra de las paredes de las cuevas así como de la química de los cristales de selenita.

La Figura 5.24 presenta la secuencia del desarrollo de la cavidad; en un comienzo, las capas de anhidrita estratiforme hospedadas dentro de la caliza Aurora y calizas de la misma formación al estar en contacto con aguas meteóricas insaturadas respecto a estos minerales comienzan a disolver la roca. Esto permite que se desarrolle una gran cavidad debido a la cercanía con fracturas de gran dimensión que transportan agua desde la superficie. La disolución de la anhidrita permite que el agua circundante se comience a enriquecer en iones de Ca,  $SO_4$  y Sr.

El incremento del nivel freático por encima de los 290m, permite que todas las cuevas desarrolladas en estos niveles se inunden por completo, como lo son la Cueva del Ojo de la Reina, la Cueva de los Cristales y la Cueva del Tiburón. El agua subterránea local presenta temperaturas  $\sim 56^\circ C$ , la cual permite que se siga disolviendo la anhidrita en otras partes de la mina. Varios episodios de cambio en el nivel freático local permiten que se desarrolle alternadamente cristales de celestita en las paredes y óxidos e hidróxidos de Fe. La celestita es la primera en depositarse, ya que posee una constante de solubilidad más baja ( $\log K_{\text{celestita}} = -6.76$  y  $\log K_{\text{yeso}} = -4.6$ , a  $55^\circ C$ ).

## Evolución cronológica de los megacrystales de Naica



**Figura 5.24.** Esquema generalizado de la secuencia cronológica de la formación de los megacrystales de Naica. Se muestra además las variaciones estimadas para los índices de saturación de yeso y celestita, y el cambio del nivel freático local.

La constante disolución de anhidrita permite que se sobresature el sistema respecto al yeso y se desencadene el primer evento de cristalización de selenita, aproximadamente hace 190ka. Estos pequeños cristales, que representan tan solo un 10% del tamaño total del cristal muestreado, presentan relaciones de Sr/Ca entre 0.5-0.7mmol/mol, con lo que se infiere concentraciones relativamente altas de Sr en la solución. Sin embargo, la precipitación del yeso y con éstos la incorporación del Sr en su estructura, conduce a la disminución del Sr e induce la insaturación de la celestita en el sistema y posiblemente también sería la causa de la preferencia de precipitar calcita en vez de aragonita (contrario a las condiciones actuales).

Durante el estadio 2 de cristalización, se desarrollan cristales de selenita con relaciones Sr/Ca bajas, consistentes con una solución generada a partir de la disolución congruente de la anhidrita recristalizada (Figura 5.23). Esta etapa de cristalización recubre los cristales desarrollados en el estadio 1, la cual cubre cerca del 45% del tamaño total del cristal muestreado, dando a suponer, que éste evento se mantuvo durante mayor tiempo que el evento 1. Las edades presentadas en el esquema son aproximadas, ya que el fechamiento realizado por Sanna *et al.*, 2010) presenta un rango entre 106 y 260ka.

El cristal de selenita SC (Figura 5.15) muestra signos de disolución en el límite entre los eventos 2 y 3 de cristalización, además se puede observar que estos dos eventos no son concéntricos. Estas observaciones, aunadas al cambio fuerte de Sr/Ca detectados en éste límite, podrían sugerir un evento drástico que ocasionó la disolución del yeso y el incremento del Sr en solución. Una hipótesis que podría explicar este suceso, es el aumento súbito del nivel freático por filtración de grandes cantidades de agua meteórica. El agua insaturada con respecto al yeso y a la celestita conduce a mayor disolución de estos dos minerales y, por ende, al aumento en la concentración de Sr hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. Con la celestita en equilibrio y ligera sobresaturación del yeso, éste último comenzará a precipitar sobre los cristales de selenita ya formados (evento 2), pero con una relación Sr/Ca altas o muy superiores a las del evento anterior. Durante éste aumento en el nivel freático, es posible que las cuevas desarrolladas en los niveles superiores, como es el caso de la Cueva de las Espadas quedaran sumergidas y comenzara el proceso de precipitación de cristales de selenita en el nivel 120. Cabe mencionar que varios eventos de inmersión y emersión de estas cuevas más someras son documentadas por Forti (2009a; 2009b), evidenciadas en el desarrollo de capas de selenita intercaladas por eventos de precipitación de aragonita, en la superficie de los cristales se observa la incorporación abundante de limos y arcillas (Figura 5.16B). El último evento de cristalización (3) continuó hasta el momento en que la mina fue drenada lo que ocasionó el fin de la precipitación de éste tipo de cristales en las cuevas de los niveles 150 y 290.

## 6. CONCLUSIONES

- Se identificaron dos posibles fuentes de sulfato para la formación de los megacrystales de Naica, además de la anhidrita hidrotermal del yacimiento tipo skarn reportada ya en estudios previos. La información compilada de la geología local y regional permite identificar: (1) La anhidrita recristalizada dispuesta en forma de lentes dentro de la Formación Aurora a profundidades de ~300-500 y 800m, y (2) La Formación La Virgen, principalmente constituida por yesos, con una profundidad inferida de 2000m y un espesor estimado de ~500m.
- Los megacrystales de yeso se formaron a partir de agua meteórica que fue alterada por fenómenos de interacción con las rocas. Actualmente el acuífero es homogéneo, con temperaturas de alrededor de los 53°C. Químicamente el agua es del tipo sulfatada cálcica, la cual se encuentra en equilibrio respecto al yeso y celestita, y sobresaturada respecto a la aragonita, calcita y dolomita.
- La composición de ETR junto con los análisis isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{32}\text{S}$  muestran una similitud geoquímica entre la anhidrita estratiforme y la Formación la Virgen, las cuales pudieron dar origen al sulfato de los cristales de selenita de Naica. Sin embargo, los estudios isotópicos de Sr realizados previamente identifican a la anhidrita estratiforme como la principal fuente de sulfato.
- Los análisis de Sr/Ca realizados en varias muestras de cristales de selenita de Naica, permiten identificar por lo menos 3 grandes eventos sobreimpuestos de cristalización en la Cueva de los Cristales. Estos se caracterizan por cambios bruscos en el contenido de Sr en solución, ocasionados por episodios alternados de precipitación - disolución del yeso y la celestita y, posiblemente, por cambios en el nivel freático local.
- Se determinó un nuevo geotermómetro basado en la relación Sr/Ca en el agua y el equilibrio yeso- celestita, se obtuvieron temperaturas de 50.9 a 55.7°C para el agua de Naica

- El coeficiente de partición del Sr entre el yeso y la solución fue determinado para el ambiente natural de Naica, para el cual se obtiene un  $D_{Sr}=0.133\pm 0.004$  para una temperatura de 53°C en un sistema en equilibrio con yeso y celestita.
- El estudio químico e isotópico permite descartar algunas de las hipótesis para la formación de los megacrystales de yeso. El primero, que la oxidación de los sulfuros y consecuentemente disolución de la caliza generan la presencia de sulfato y calcio en solución que dan lugar a la precipitación de yeso. La segunda hipótesis, que la disolución de la anhidrita hidrotermal depositada en el skarn suponga un aporte significativo de sulfato al agua que originó los cristales de selenita de Naica.

## 7. REFERENCIAS

- Badino, Petrigiani, y Piccini, 2002. El proyecto Naica, "La Cueva de los Cristales", Naica, Chihuahua, México. *La Venta Exploring Team*. [http: www.laventa.it/](http://www.laventa.it/).
- Badino, G., 2009. The cueva de los Cristales micrometeorology In: White, W. (Ed.), *15th International Congress of Speleology*, Kerrville, Texas USA.
- Banks, D., Parnachev, V. P., Frengstad, B., Holden, W., Vedernikov, A. A., y Karnachuk, O. V., 2002. *Alkaline mine drainage from metal sulphide and coal mines; examples from Svalbard and Siberia*. Geological Society of London. Geological Society Special Publications, Mine water hydrogeology and geochemistry.
- Bath, A. H., Darling, W. G., George, I. A., y Milodowski, A. E., 1987. 18O/16O and H2/H1 changes during progressive hydration of a Zechstein anhydrite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3113-3118.
- Bencini, A., Duchi, V., y Martini, M., 1977. Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). *Chemical Geology* 19, 229-252.
- Bodnar, R. J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 683-684.
- Carlson, W. D., 1980. The calcite-aragonite equilibrium; effects of Sr substitution and anion orientational disorder. *American Mineralogist* 65, 1252-1262.
- Castro-Ornelas, E., 2010. Variaciones isotópicas de Sr de sulfatos de la cueva de los cristales, mina de Naica y su relacion con el origen de los fluidos hidrotermales. Informe de residencia profesional, Instituto Tecnológico Superior de Tacámbaro.
- Clark, I. D. y P. Fritz, 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Clark, K. F., Damon, P. E., Schutter, S. R., y Shafiqullah, M., 1979. Magmatismo en el Norte de Mexico en relacion a los yacimientos metalíferos. *Memorias Tecnicas XIII, Asociacion de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geologos de Mexico*, p. 8-57.
- De Choudens-Sanchez, V. y González, L. A., 2009. Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO3 Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* 79, 363-376.
- De Ford, R. K. y Haenggi, W., 1971. Stratigraphic nomenclature of cretaceous rocks in northeastern Chihuahua, *The geologic framework of Chihuahua Tectonic Belt: West Texas Geological Society Publication*.
- Edraki, M., Golding, S., Baublys, K., y Lawrence, M., 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. *Applied Geochemistry* 20, 789-805.
- Elderfield, H. y Greaves, M. J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214-219.
- Flores, S. G., 2000. Reporte de la geología de superficie: resultados y objetivos de exploración. Reporte Privado Compañía Fresnillo, S.A. de C.V.
- Flügel, E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Forti, P., Galli, E., y Rossi, A., 2009a. Minerogenesis in the NAICA Caves (Chihuahua, Mexico) *International congress of Speleology*, Kerrville Texas.
- Forti, P., Galli, E. & Rossi, A., 2009b. Le grotte di Naica, Chihuahua, Messico. Non solo giganteschi cristalli di gesso. *Rivista Mineralogica Italiana* 3/2009, 180-196.

- Forti, P. y Lo-Mastro, F., 2008. Il laboratorio sperimentale di -590 nella Miniera di Naica (Messico). *Mondo Sotterraneo in stampa*.
- Foshag, W. F., 1927. The selenite caves of Naica, Mexico. *American Mineralogist* 12, 252-256.
- Franco-Rubio, M., 2007. Geología y paleomagnetismo de la porción Centro-Oriental del Estado de Chihuahua, México : definición del lineamiento Delicias-Mulato. Tesis Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Freeze, R. A. y Cherry, J. A., 1979 *Groundwater* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Gammons, C., 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology* 198, 269-288.
- García-Guinea, J., Morales, S., Delgado, A., Recio, C., y Calaforra, J. M., 2002. Formation of gigantic gypsum crystals. *Journal of the Geological Society of London* 154 (4), 347-350.
- García-Ruiz, J. M., Canals, A., y Ayora, C., 2008. *Gypsum Megacrystals*. McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology, New York.
- García-Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A., y Ojalora, F., 2007a. Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, México. *Geology* 35, 327-330.
- García-Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A., y Ojalora, F., 2007b. Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, México. Data repository item DR2007080. *Geology* 35, 327-330.
- García-Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A., y Ojalora, F., 2007. Formación de megacristales naturales de yeso en Naica, México. *Boletín de la sociedad geológica Mexicana* LIX, 63-70.
- Garofalo P.S., F. M. B., Günther D., Forti P., Mercuri A.M., Loreti M., Capaccioni B., 2010. Climatic control on the growth of gigantic gypsum crystals within hypogenic caves (Naica mine, México)? *Earth and Planetary Science Letters* 289, 560-569.
- Garofalo, P. S., Fricker, M. B., Günther, D., Forti, P., Mercuri, A.-M., Loreti, M., y Capaccioni, B., 2010. Climatic control on the growth of gigantic gypsum crystals within hypogenic caves (Naica mine, México)? *Earth and Planetary Science Letters* 289, 560-569.
- Gonfiantini, R. y Fontes, J. C., 1963. Oxygen Isotopic Fractionation in the Water of Crystallization of Gypsum. *Nature* 200, 644-646.
- Haenggi, W. T., 2002. Tectonic history of the Chihuahua trough, México and adjacent USA, Part II: Mesozoic and Cenozoic. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 55, 38-94.
- Hernández Trejo, J. M., 2003. Cicloestratigrafía en un sistema carbonatado evaporítico del Cretácico Inferior, Formación La Virgen, noreste de México. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Unidad Ticomán.
- Hewitt, P. W., 1966. Geology and Mineralization of the main Mineral Zone of Santa Eulalia District Chihuahua, México. *Sociedad Geológica Mexicana, Boletín* 29, 173-204.
- Ichikuni, M. y Musha, S., 1978. Partition of strontium between gypsum and solution. *Chemical Geology* 21, 359-363.
- Iribar, V., 2004. Origin of neutral mine water in flooded underground mines: an appraisal using geochemical and hydrogeological methodologies. In: Jarvis, A. P., Dudgeon, B. A. & Younger, P. L. (Ed.), *mine water 2004 - Proceedings International Mine Water Association Symposium 1*. p. 169-178, Newcastle upon Tyne, UK (University of Newcastle).
- Kushnir, J., 1980. The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium, potassium and chloride ions with gypsum. An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1471-1482.
- Lang, J. R., 1995. A geological evaluation of Naica deposits, Chihuahua, México. *Minera Fresnillo, S.A. de C.V., Internal Report*, 1-109.

- Lauritzen, S. E., Constantin, S., y Forti, P., 2008. Chronology and growth rate of the Naica giant gypsum crystals. *International Geological Congress Oslo 2008, Oslo*: <http://www.cprm.gov.br/33IGC/1322921.html>.
- Lopez-Ramos, E., 1988. Geología y aprovechamiento integral de las perforaciones en el antiplano mexicano. *Geomimet* 15, 84-100.
- López-Ramos, E., 1981. Paleogeografía y tectónica del Mesozoico en México. *Universidad Nacional Autónoma de México, Revista del Instituto de Geología* 5, 158-177.
- Lu, F. H., Meyers, W. J., y Schoonen, M. A. A., 1997. Minor and trace element analyses on gypsum: an experimental study. *Chemical Geology* 142, 1-10.
- Lloyd, R. M., 1968. Oxygen Isotope Behavior in the Sulfate-Water System. *J. Geophys. Res.* 73, 6099-6110.
- Marín-Herrera, B. R., Vogel-González, F., y Echegoyén-Guzmán, R., 2006. Las megaselenitas del distrito minero de Naica, Chihuahua, una ocurrencia mineralógica anómala. *Boletín de Mineralogía* 17, 139-148.
- McArthur, J. M., Howarth, R. J., y Bailey, T. R., 2001. Strontium Isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best Fit to the Marine Sr-Isotope Curve for 0-509 Ma and Accompanying Look-up Table for Deriving Numerical Age. *The Journal of Geology* 109, 155-170.
- Megaw, P. K. M., 1986. Geology and geological history of the Santa Eulalia Mining District, Chihuahua, Mexico. In: Clark, K. F., Megaw, P. K. M., y J. Ruiz Eds.), *Lead-zinc-silver Carbonate-hosted Deposits of Northern Mexico, Guidebook for Field and Mine Excursions, Society of Economic Geologists*.
- Megaw, P. K. M., Ruiz, J., y Titley, S. R., 1988. High-temperature, carbonate-hosted Ag-Pb-Zn(Cu) deposits of northern Mexico. *Economic Geology* 83, 1856-1885.
- Norton, D. y Knapp, R., 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems; the nature of porosity. *Am J Sci* 277, 913-936.
- Palacios, H. A., Querol, F., y Lowther, G. K., 1991. Geology and genesis of the Naica mineral deposits, Chihuahua. *Economic Geology* P-3, 259-265.
- Palache, C., 1923. The largest crystals. *American Mineralogist* 17, 362-363.
- Papike, J. J., Burger, P. V., Karner, J. M., y Shearer, C. K., 2008. Martian Sulfates: Gypsum Crystal Chemistry and Characterization of Two Terrestrial Analogs *Ground Truth From Mars*, Albuquerque, New Mexico.
- Parkhurst, D. L. y Appelo, C. A. J., 2003. PHREEQC — A hydrogeochemical transport model: <http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC°Coupled/phreeqc/index.html>.
- Peñoles, 2009. Informe anual 2009. <http://www.penoles.com.mx/penoles/index.php>.
- Philpotts, A. R. y Ague, J. J., 2009. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. Cambridge University Press.
- Playà, E., Cendón, D. I., Travé, A., Chivas, A. R., y García, A., 2007. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 ka. *Sedimentary Geology* 201, 267-285.
- Rahimpour-Bonab, H., Esrafil-Dizaji, B., y Tavakoli, V., 2010. Dolomitization and anhydrite precipitation in permo-triassic carbonates at the south pars gasfield, offshore Iran: controls on reservoir quality. *Journal of Petroleum Geology* 33, 43-66.
- Rickwood, P. C., 1981. The largest crystals. *American Mineralogist* 66, 885-907.
- Rosenthal, Y., Field, M. P., y Sherrell, R. M., 1999. Precise Determination of Element/Calcium Ratios in Calcareous Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 71, 3248-3253.
- Ruiz, J., Sweeney, R., y Palacios, H., 1986. Geology and geochemistry of Naica, Chihuahua, Mexico. In: Clark, K. F., Megaw, P. K. M., y Ruiz, J. Eds.), *Lead-zinc-silver Carbonate-hosted*

- Deposits of Northern Mexico, Guidebook for Field and Mine Excursions, Society of Economic Geologists.*
- Sanna, L., Saez, F., Simonsen, S., Constantin, S., Calaforra, J. M., P, P. F., y Lauritzen, S. E., 2010. Uranium-series dating of gypsum speleothems: methodology and examples. *International Journal of Speleology* 39(1), 35-46.
- Santos, R., Machado, M. J. C., y Cortez, L., 2008. SERMIN1 and VIDAC18: Two Proposed Reference Materials for Rare Earth Element Determination in Groundwater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 32, 181-191.
- Scholle, P. A. y Ulmer-Scholle, D. S., 2003. *A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity, Diagenesis*. American Association of Petroleum Geologists.
- SGM, 2011. Léxico estratigráfico de México. [http://mapserver.sgm.gob.mx/website/lexicoEs\\_ND/](http://mapserver.sgm.gob.mx/website/lexicoEs_ND/).
- Sharp, Z., 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, New York.
- SMN, 1971-2000. Servicio Meteorológico Nacional, Normales Climatológicas para Saucillo-Chihuahua, <http://smn.cna.gob.mx/climatologia/normales/estacion/chih/NORMAL08135.TXT>.
- Stone, J. G., 1959. Ore genesis in the Naica District, Chihuahua, Mexico. *Economic Geology* 54, 1002-1034.
- Talmage, J. E., 1893. A remarkable occurrence of selenite. *Science* ns-21, 85-86.
- Taylor y McLennan, S. M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 312pp.
- Taylor, B. E., Wheeler, M. C., y Nordstrom, D. K., 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2669-2678.
- Testa, G. y Lugli, S., 2000. Gypsum-anhydrite transformations in Messinian evaporites of central Tuscany (Italy). *Sedimentary Geology* 130, 249-268.
- Theye, T. y Seidel, E., 1993. Uplift-related retrogression history of aragonite marbles in Western Crete (Greece). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 349-356.
- Thode, H. G. y Monster, J., 1965. Sulfur isotopes geochemistry of petroleum evaporites and ancient seas. *AAPG Special Volumes M4: Fluids in Subsurface Environments*, 367-377.
- Toran, L. y Harris, R. F., 1989. Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2341-2348.
- Toulkeridis, T., Podwojewski, P., y Clauer, N., 1998. Tracing the source of gypsum in New Caledonian soils by REE contents and S---Sr isotopic compositions. *Chemical Geology* 145, 61-71.
- Verplanck, P. L., Antweiler, R. C., Nordstrom, D. K., y Taylor, H. E., 2001. Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Applied Geochemistry* 16, 231-244.
- Villasuso, R., 2002. Descripción del yacimiento de Naica *Compañía Fresnillo, S.A de CV. Unidad Naica. Reporte inédito*.
- Water, M. C., 1999. Evaluación Hidrológica y Plan Inicial de Manejo del Agua Subterránea. *Reporte Privado Compañía Fresnillo, S.A. de C.V.*
- Wood, S. A., Shannon, W. M., y Baker, L., 2005. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 13. REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek area, Coeur d'Alene River Valley, Idaho, USA. In: Johannesson, K. H. (Ed.), *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Water Science and Technology Library, Springer, Dordrecht, The Netherlands.

## **8. APÉNDICE**

## 8.1 Información empleada para las correlaciones estratigráficas

Nombre	Localización		Columna	Inicio	Fin	ET(m)	Usadas en la	ET(m)		
			Estratigráfica				correlación			
<b>Toronto-1</b> (R1)	Long	105°45'27"	San Carlos	0	824	824	Cretácico Superior	1794		
	Lat	27°30'51"	Parras	824	1695	871				
	UTMx	427,760	Indidura	1695	1794	99				
	UTMy	3,041,850	Albiano, Aurora?	1794	2870	1076			Aurora	1076
			La Peña	2870	3063	193			La Peña	193
			Cupido	3063	3306	243			Cupido	243
			La Virgen	3306	4320	1014			La Virgen	1014
			Arenisca de cuarzo	4320	4654	334			-----	
<b>Apache-1</b> (R1)	Long	105°45'27"	Aluvión-aflora	0	238	238	Aluvión	238		
	Lat	27°30'51"	Ks Buda238m	238	300	62	Cretácico Superior	84		
	UTMx	427,760	Ks Del Rio 300m	300	322	22				
	UTMy	3,041,850	Ki Loma de Plata	322	708	386	Aurora	1718		
			Ki Benevides	708	980	272				
			Finlay	980	1105	125				
			Chihuahua	1105	1220	115				
			Benigno	1220	1360	140				
			Coyame	1360	2040	680				
			La Peña	2040	2300	260			La Peña	260
			Cupido	2300	2323	23	Cupido	23		
			La Virgen	2323	2690	367	La Virgen	367		
			Las Vigas	2690	3392	702	-----			
			Navarrete	3392	4067	675	-----			
			La Casita	4067	5103	1036	-----			
		Plomosas	5103	5420	317	-----				
		Pastor	5420	5690	270	-----				
<b>Parral-1</b> (R1)	Long	105°04'12"	Mezcalera	0	2229	2229	Cretácico Superior	2229		
	Lat	26°21'39.1"	Aurora	2229	3875	1646	Aurora	1646		
	UTMx	493,016	La Peña	3875	3970	95	La Peña	95		
	UTMy	2,915,487	Cupido	3970	4011	41	Cupido	41		
			La Virgen	4011	4849	838	La Virgen	838		
			Clastico Neocom.	4849	5111	262	-----			
<b>Santa Eulalia</b> (R2 y R3)	Long	105°48'37"	Volcanogénicos	0	290	290	Volcanogénicos	290		
	Lat	28°36'20"	Finlay	290	660	370	Aurora	985		
	UTMx	413,192	Lagrima	660	1170	510				
	UTMy	3,163,315	Benigno	1170	1275	105				
			Cuchillo (Caliza-lut)	1275	1375	100	Cupido-Peña			
			Cuchillo-Anhidritas	1375	1560	185	La Virgen	185		
<b>Naica</b> (R4)	UTMx	455,696	Aurora	0	950	950	Caliza Aurora	950		
	UTMy	3,081,283								

Espesor total (ET). Referencias (R1) Franco-Rubio, 2007; (R2) Megaw, 1986; (R3) Hewitt, 1966; (R4) Ruiz, *et al.* 1986.

## 8.2 Análisis de aguas

Tabla 8.1. Resultados de los análisis químicos del agua. Se presentan elementos mayores, traza, valores isotópicos de e Índices de Saturación

Muestra	480.1-08	480.2-08	590.1-08	590.2-08	590.3-08	590.4-08	590.5-07	640.1-08	640.2-08	640.3-08	640.4-07	760.1-07
Profundidad(m)	-480	-480	-546.4	-582	-590	-590	-590	-640	-640	-640	-640	-760
pH	7.23	7.13	7.4	7.82	7.66	7.26	8.5	7.53	7.34	7.4	7.45	7.08
T(°C)	44.3	46.9	45.2	42.5	45.5	46.3	41.3	45.4	44.2	45	43	40
CE(ms)	2.98	2.87	2.92	2.86	2.84	2.89	1.5	3.3	3.02	2.97	1.918	1.4
Alcalinidad (ppm)	170	170	170	170	170	170	140-160	170	170	170	140-160	140-160
SO4 (mg/L)	2,073.5	2,132.0	2,377.1	2,292.1	2,327.0	2,264.0	2,235.4	2,372.7	2,256.4	2,334.6	2,124.8	2,171.0
Ca (mg/L)	615.6	585.2	604.2	623.2	630.8	642.2	638.4	672.6	689.7	668.8	630.8	613.7
Mg (mg/L)	135.9	118.4	152.3	150.0	139.0	111.9	121.3	134.5	115.9	115.5	132.3	115.5
Na (mg/L)	92.7	103.8	102.7	106.0	106.0	98.3	98.3	98.3	89.4	102.7	108.2	98.3
K (mg/L)	12.8	13.7	13.0	14.4	14.8	13.9	13.3	13.9	13.2	14.4	15.1	13.7
Cl (mg/L)	13.0	13.5	21.2	13.6	13.3	13.2	20.3	13.4	14.3	8.7	27.9	-
Sr (mg/L)	10.8	10.2	9.5	9.8	10.2	10.2	9.5	10.0	10.4	10.3	10.6	10.5
Li	116.4	109.0	107.5	108.5	109.6	108.8	101.3	105.0	109.0	107.8	104.2	107.2
B	318.2	317.7	296.5	275.4	271.1	268.6	254.2	262.4	277.8	276.2	284.3	285.2
Al	5.8	1.6	1.1	2.1	1.3	0.9	14.5	0.3	0.7	2.5	13.8	107.6
Cr	1.8	1.6	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.4	1.7	1.8	2.0	2.2
Mn	1.9	39.8	250.6	23.1	3.3	7.2	20.8	9.9	11.3	13.0	8.3	9.9
Co	2.6	2.6	2.6	2.8	3.1	3.1	3.4	3.2	3.6	3.7	3.8	4.0
Ni	22.5	23.1	21.9	26.6	27.4	28.0	30.6	27.1	29.7	31.4	34.8	36.6
Cu	6.0	5.7	5.9	9.8	7.1	6.3	8.4	6.4	10.0	10.7	8.6	13.1
Zn	104.5	45.1	3.9	186.6	95.2	139.8	63.6	354.5	678.8	571.9	13.4	134.8
As	51.0	33.9	63.8	39.9	39.5	32.2	30.6	17.2	8.1	5.0	32.3	7.4
Rb	24.8	23.0	24.0	23.5	23.5	23.6	22.7	22.8	23.8	23.7	24.1	24.0
Ba	3.6	10.4	2.9	9.9	9.9	9.9	13.7	9.1	9.7	9.7	16.7	12.0
Pb	10.8	34.3	0.5	35.9	15.3	20.2	24.5	80.1	415.6	232.6	1.1	75.5
U	0.9	1.1	0.4	1.2	1.4	1.4	1.4	2.9	2.0	2.0	0.7	1.1
$\delta^2\text{H}$ (‰)	-57.68	-56.25	-56.51	-55.94	-56.52	-57.41	-57.91	-56.99	-56.81	-56.83	-57.39	-55.71
$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰)	-7.82	-7.63	-7.72	-7.52	-8.17	-7.89	-8.09	-7.93	-8.13	-8.10	-7.69	-7.55
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (‰)		13.59			14.01			13.18				24.87
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	14.09	14.13	14.08	13.80	14.07	13.86	14.21	13.94	14.03	13.82	13.88	14.08
<b>Índice de Saturación</b>												
Yeso	-0.01	-0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.06	0.06	0.06	0.01	0.01
Anhidrita	-0.12	-0.10	-0.09	-0.11	-0.07	-0.06	-0.10	-0.05	-0.05	-0.05	-0.11	-0.13
Celestita	-0.01	-0.01	-0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.04	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00
Calcita	0.74	0.58	0.81	1.20	1.08	0.72	1.13	0.98	0.81	0.85	0.82	0.41
Aragonita	0.61	0.45	0.68	1.07	0.95	0.59	0.99	0.85	0.68	0.72	0.69	0.28

**Tabla 8.2. Contenido de elementos de tierras raras en el agua.**

<b>Muestras</b>		<b>480.2_08</b>	<b>590.2_08</b>	<b>640.2_08</b>	<b>590.5_07</b>	<b>640.4_07</b>	<b>760.1_07</b>
La	(µg/Kg)	7.0	2.7	<1.9	12.3	3.0	2.2
Ce	(µg/Kg)	11.8	4.6	<2.7	24.0	5.1	3.7
Pr	(µg/Kg)	0.9	0.3	0.2	2.0	0.5	0.5
Nd	(µg/Kg)	3.6	<1.9	<1.9	9.9	2.9	2.2
Sm	(µg/Kg)	1.1	0.9	1.0	3.1	1.5	1.7
Eu	(µg/Kg)	0.5	0.4	0.4	0.6	0.5	0.7
Gd	(µg/Kg)	1.8	1.4	1.1	2.7	2.0	2.0
Tb	(µg/Kg)	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3	0.3
Dy	(µg/Kg)	1.5	0.9	0.6	2.6	1.7	2.0
Ho	(µg/Kg)	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3	0.5
Er	(µg/Kg)	0.9	0.6	0.5	1.6	1.4	2.0
Tm	(µg/Kg)	0.1	0.1	<0.09	0.3	0.2	0.3
Yb	(µg/Kg)	0.8	0.8	0.5	1.8	1.5	1.8
Lu	(µg/Kg)	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3
ΣETR	(µg/Kg)	31	13	5	62	21	20
EUANOM		1.7	1.4	1.6	0.9	1.2	1.6
CeANOM		1.0	1.1		1.1	0.9	0.8
MREE/LREE		2.2	5.3	11.2	1.8	4.4	5.9
HREE/LREE		2.1	6.5	8.8	1.9	6.6	10.5

Tabla 8.3. Matriz de correlación de elementos químicos en el agua de Naica

	Profundidad	pH	T	CE	Alcalinidad	SO <sub>4</sub>	Ca	Mg	Na	K	Cl	Sr	Li	B	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Ba	Pb	U
Profundidad	1.00																									
pH	0.04	1.00																								
T	0.58	-0.36	1.00																							
CE	0.47	-0.31	0.82	1.00																						
Alcalinidad	0.51	-0.30	0.79	0.96	1.00																					
SO <sub>4</sub>	-0.21	0.28	0.25	0.41	0.41	1.00																				
Ca	-0.46	0.17	0.03	0.26	0.14	0.43	1.00																			
Mg	0.33	0.23	0.02	0.26	0.24	0.29	-0.31	1.00																		
Na	0.04	0.15	0.07	-0.12	-0.13	0.15	-0.43	0.40	1.00																	
K	-0.32	0.08	0.04	-0.06	-0.13	0.15	0.11	0.07	0.76	1.00																
Cl	0.38	0.41	0.15	-0.01	-0.15	-0.02	-0.05	0.40	0.31	0.13	1.00															
Sr	-0.16	-0.63	-0.01	0.00	-0.06	-0.63	0.11	-0.37	-0.27	0.14	-0.29	1.00														
Li	0.47	-0.57	0.35	0.52	0.60	-0.31	-0.22	0.13	-0.32	-0.29	-0.34	0.53	1.00													
B	0.56	-0.64	0.27	0.20	0.23	-0.59	-0.64	0.13	-0.04	-0.34	-0.05	0.40	0.67	1.00												
Al	-0.67	-0.24	-0.72	-0.72	-0.65	-0.31	-0.23	-0.30	-0.09	-0.06	-0.57	0.27	-0.14	0.02	1.00											
Cr	-0.49	-0.27	-0.68	-0.71	-0.66	-0.47	-0.29	-0.15	0.01	0.00	-0.25	0.43	0.04	0.22	0.81	1.00										
Mn	0.26	-0.05	0.18	0.14	0.18	0.38	-0.37	0.51	0.17	-0.37	0.32	-0.59	-0.07	0.26	-0.14	-0.01	1.00									
Co	-0.89	-0.01	-0.57	-0.60	-0.66	-0.08	0.46	-0.53	-0.05	0.34	-0.20	0.35	-0.48	-0.44	0.59	0.58	-0.40	1.00								
Ni	-0.88	0.07	-0.65	-0.69	-0.74	-0.14	0.34	-0.49	0.07	0.44	-0.18	0.31	-0.52	-0.48	0.63	0.60	-0.47	0.97	1.00							
Cu	-0.81	0.00	-0.73	-0.52	-0.48	-0.03	0.29	-0.33	-0.06	0.21	-0.48	0.21	-0.25	-0.30	0.68	0.62	-0.31	0.80	0.80	1.00						
Zn	-0.36	-0.12	0.10	0.40	0.35	0.34	0.85	-0.38	-0.48	-0.03	-0.34	0.21	0.06	-0.29	-0.16	-0.22	-0.30	0.36	0.21	0.41	1.00					
As	0.73	0.12	0.25	0.18	0.22	-0.05	-0.64	0.72	0.28	-0.21	0.52	-0.34	0.30	0.40	-0.38	-0.14	0.58	-0.78	-0.71	-0.69	-0.71	1.00				
Rb	0.04	-0.54	-0.13	0.01	0.02	-0.41	-0.19	0.17	-0.18	-0.18	-0.08	0.59	0.65	0.57	0.22	0.63	0.14	0.04	-0.01	0.14	-0.06	0.25	1.00			
Ba	-0.51	0.30	-0.42	-0.63	-0.70	-0.25	0.16	-0.43	0.34	0.61	0.16	0.12	-0.66	-0.46	0.28	0.21	-0.55	0.68	0.78	0.45	-0.04	-0.51	-0.39	1.00		
Pb	-0.35	-0.16	0.02	0.24	0.22	0.19	0.73	-0.45	-0.54	-0.15	-0.27	0.23	0.04	-0.16	-0.06	-0.08	-0.20	0.42	0.25	0.47	0.93	-0.68	0.01	0.02	1.00	
U	-0.33	0.09	0.19	0.36	0.27	0.43	0.78	-0.35	-0.35	0.10	-0.33	0.03	-0.19	-0.53	-0.17	-0.52	-0.47	0.23	0.15	0.11	0.72	-0.68	-0.53	0.12	0.53	1.00

### 8.3 Análisis químicos de selenitas

Tabla 8.4. Contenido de elementos traza en las muestras de selenita de las cuevas de Naica, Chihuahua

	Muestras	Ubicación		Mg	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	Th	d34S	δ18O	Mg/Ca	Sr/Ca	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	
		dH	dX	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	CDT(‰)	SMOW (‰)	mol/mol		mol/mol
Cueva de los Cristales	Cristal SA																
	C101	0.7	0.5	1,466	720	310	1,744	438,812	211	113.3	0.57	15.436		9.15E-06	8.10E-04		
	C102	1.2	1.1	1,205	521	315	1,880	501,140	676	97.5	0.31	15.397	15.998	7.74E-06	9.43E-04		
	C103	1.6	1.7	1,073	583	367	1,277	500,080	220	98.3	0.30	15.987		6.92E-06	9.43E-04		
	C104	2.1	2.5	1,156	539	270	1,504	531,771	152	93.7	0.26	15.998	16.222	7.23E-06	9.68E-04		
	C105	2.7	3.3	1,356	528	263	2,378	478,543	401	92.9	0.30	16.233		8.42E-06	8.64E-04		
	C106	3.3	4.0	1,155	547	229	1,256	386,354	184	60.2	0.27	15.959	18.043	8.81E-06	8.66E-04		
	C107	3.7	4.5	1,385	518	219	1,692	488,081	544	121.6	0.28	15.792		9.20E-06	9.60E-04		
	C201	4.3	5.3	1,221	607	193	1,007	501,419	91	105.0	0.36	15.958	15.636	7.70E-06	9.45E-04	0.70729	
	C202	4.9	5.9	1,369	605	454	2,613	489,064	684	98.6	0.24	16.091		8.65E-06	9.36E-04		
	C203	5.6	6.6	1,634	722	430	2,177	111,747	378	75.5	0.37	16.359		1.03E-05	2.32E-04		
	C204	6.0	7.0	2,266	813	255	1,894	100,034	502	15.7	0.21	16.198		1.52E-05	2.25E-04		
	C205	6.4	7.5	1,437	1,017	225	1,132	116,587	938	22.2	0.20	16.277		8.65E-06	2.32E-04		
	C206	6.9	8.0	1,699	1,400	338	3,083	119,446	419	21.8	0.26	15.768		9.76E-06	2.27E-04		
	C207	7.4	8.5	1,291	2,358	479	3,077	131,272	441	37.0	0.23	16.260	16.733	8.18E-06	2.74E-04	0.70727	
	C301	7.9	8.7	2,300	2,966	293	1,281	123,701	282	61.6	0.28	16.365		1.29E-05	2.28E-04		
	C302	8.3	9.1	1,286	3,954	159	549	111,142	179	6.7	0.29	16.487		8.09E-06	2.30E-04		
	C303	8.8	9.6	1,246	2,890	295	1,196	109,531	380	12.8	0.19	16.257		8.82E-06	2.25E-04		
	C304	9.3	10.1	1,339	3,091	187	2,069	106,780	237	21.9	0.21	15.907	16.384	7.61E-06	2.26E-04		
	C305	9.8	10.8	1,144	4,186	295	761	105,714	146	28.3	0.24	16.079		1.26E-05	2.26E-04		
	C306	10.3	11.1	2,038	4,449	298	1,072	113,870	199	44.9	0.27	16.159		9.45E-06	4.65E-04		
		Cristal SB															
		SP1	0.50	2.2	2,739.6	6,668	1,362	1,525	424,194	56.7	80.1	1.230			1.41E-05	7.72E-04	
		SP2	1.15	3.3	2,501.4	6,582	1,403	3,762	450,322	101.6	82.4	0.253			1.26E-05	7.95E-04	
		SP3	1.85	4.3	2,595.8	6,480	1,249	42,047	612,582	67.7	112.9				1.22E-05	1.01E-03	
		SP4	2.45	5.4	2,620.4	6,234	1,221	3,069	655,612	92.5	215.6				1.17E-05	1.02E-03	
		SP5	3.05	6.2	2,205.5	6,154	1,210	3,676	186,650	252.9	997.9				1.07E-05	3.26E-04	
		SP6	3.80	7.3	1,858.4	6,234	1,406	1,470	162,141	44.3	54.2				9.10E-06	2.85E-04	
	SP7	4.45	8.2	1,881.4	7,052	1,444	2,936	161,027	57.0	168.2				8.73E-06	2.70E-04	0.70733	
	SP8	5.05	7.8	2,400.7	6,336	1,246	3,280	456,838	91.0	214.8				1.12E-05	7.37E-04		
	SP9	5.85	7.3	2,423.2	5,665	1,117	2,085	199,663	112.0	209.4	0.11			1.26E-05	3.72E-04		
	SP10	6.45	6.5	3,171.9	6,236	1,250	884	157,643	88.7	341.8				1.57E-05	2.83E-04		
	SP11	7.05	6.0	1,557.5	5,892	1,194	2,104	582,625	49.9	110.8				6.96E-06	9.27E-04		
	SP12	7.70	5.2	1,617.9	6,278	1,309	3,719	597,671	43.4	156.4				7.75E-06	1.02E-03		
	SP13	8.35	4.5	1,614.4	6,715	1,061	1,564	446,902	50.3	157.3				8.10E-06	7.95E-04		
	SP14	8.90	3.7	2,746.7	6,515	1,106	1,374	498,351	76.8	390.5				9.87E-06	8.03E-04		

	Muestras	Ubicación		Mg	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	Th	d34S	δ18O	Mg/Ca	Sr/Ca	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr		
		dH	dX	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	μg/Kg	CDT(‰)	SMOW (‰)	mol/mol	mol/mol		
Cueva de los Cristales	Cristal SC																	
	SN1	3.0		6,754.5				469,302			0.28			3.23E-05	9.17E-04			
	SN2	6.0		4,505.5				187,319						2.09E-05	3.63E-04			
	SN3	9.0		9,009.7				191,087			0.38			4.23E-05	3.76E-04			
	SN4	12.0		6,148.9				315,658						2.17E-05	6.06E-04			
	SN5	15.0		3,674.4				186,196						1.86E-05	3.94E-04			
	SN6	18.0		3,375.4				263,869						1.53E-05	5.01E-04			
	SN7	21.0		6,069.5				356,587						2.06E-05	5.16E-04			
	SCC	cueva cristales		2,339	210	1,052	1,187	395,756	377	253	4.8							
	SCC2A			2,339				395,756							1.08E-05	7.60E-04	0.70729	
SCC2B			3,708				418,686							1.65E-05	7.63E-04	0.7073		
Cueva ojo de la Reina	SCOR1			9,606	297	318	648	345,909	479	730	15.2							
	SCOR2			11,011	279	174	678	273,767	5	99	3.4							
	SCOR3			1,296	274	31	264	338,089	9	69	4.0							
	SSCOR3A			1,296				338,089						5.46E-06	7.06E-04			
	SSCOR3B			1,687				395,918						7.30E-06	7.30E-04	0.70728		
	SSCOR3C			1,404				307,002						6.08E-06	5.75E-04	0.70726		
Cueva de las Espadas	SES1			98,998				768,210						4.12E-04	1.41E-03	0.70726		
	SES2			127,863				500,906						5.52E-04	9.33E-04	0.70732		
Selenitas de fracturas	NAR06	barreno t49		10,645	231	33	962	302,949	79.2	251.2	6.3			5.37E-05	6.09E-04			
	NAR14	falla N590		7,728	238	1,119	888	494,558	14.1	391.8	4.3			3.64E-05	9.25E-04			
Cristales recientes	SFORT1A	Experimento Forti		9,760				514,642						7.28E-05	1.02E-03			
	SFORT1B			9,958				525,494						7.53E-05	1.02E-03			
	SFORT2A			10,307				531,947						7.61E-05	1.03E-03			
	SFORT2B			14,022				517,069						1.08E-04	1.02E-03			
	NEW 1	Tuberia		4,145.0	6,352.4	1,290	4,632.5	612,885	196.0	808.4				1.25E-05	9.69E-04			

**Tabla 8.5. Matriz de correlación de elementos químicos en la selenita SA de Naica**

	Mg	Mn	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Ba	Pb	Th	ETR
Mg	1.00	-0.07	0.38	0.04	0.11	-0.48	-0.22	0.11	-0.25	-0.05	0.06
Mn		1.00	0.05	0.53	0.51	0.41	0.45	0.07	0.50	0.21	0.53
Ni			1.00	0.01	-0.20	-0.20	0.07	-0.18	-0.10	-0.04	-0.06
Cu				1.00	0.61	0.00	0.13	0.24	0.18	0.07	0.32
Zn					1.00	0.05	-0.11	0.38	0.11	-0.04	0.11
Sr						1.00	0.75	-0.03	0.89	0.40	0.32
Y							1.00	-0.28	0.88	0.57	0.72
Ba								1.00	-0.03	-0.31	-0.27
Pb									1.00	0.59	0.58
Th										1.00	0.65
ETR											1.00

**Tabla 8.6. Contenido de elementos de tierras raras en los cristales de selenitas de Naica**

Muestra	Cristal SA																			
	C101	C102	C103	C104	C105	C106	C107	C201	C202	C203	C204	C205	C206	C207	C301	C302	C303	C304	C305	C306
Ubicación Y (cm)	0.7	1.2	1.6	2.1	2.7	3.3	3.7	4.3	4.9	5.6	6	6.4	6.9	7.4	7.9	8.3	8.8	9.3	9.8	10.3
Ubicación X(cm)	0.5	1.1	1.7	2.5	3.3	4	4.5	5.3	5.9	6.6	7	7.5	8	8.5	8.7	9.1	9.6	10.1	10.8	11.1
La (µg/Kg)	2.74	1.12	1.61	1.32	1.49	1.51	1.33	2.00	1.54	2.55	1.21	1.10	1.20	1.66	1.67	1.13	0.86	0.95	1.08	1.24
Ce (µg/Kg)	2.94	1.61	3.83	1.98	3.55	3.08	2.38	3.15	2.35	3.98	1.80	1.63	1.82	2.07	2.66	1.61	1.20	1.44	1.41	2.00
Pr (µg/Kg)	0.33	0.22	0.31	0.23	0.35	0.26	0.22	0.40	0.28	0.49	0.22	0.20	0.21	0.27	0.37	0.22	0.18	0.20	0.20	0.29
Nd (µg/Kg)	1.15	0.81	1.23	0.92	1.20	0.92	0.82	1.56	1.09	1.92	0.84	0.86	0.82	0.98	1.32	0.84	0.74	0.72	0.77	0.96
Sm (µg/Kg)	0.31	0.24	0.31	0.29	0.33	0.31	0.25	0.43	0.31	0.39	0.26	0.24	0.28	0.31	0.36	0.38	0.19	0.25	0.32	0.37
Eu (µg/Kg)	0.08	0.08	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.12	0.11	0.15	0.09	0.12	0.11	0.11	0.14	0.10	0.11	0.11	0.10	0.13
Gd (µg/Kg)	0.24	0.21	0.31	0.29	0.32	0.27	0.25	0.39	0.30	0.39	0.23	0.25	0.26	0.26	0.31	0.37	0.25	0.29	0.25	0.32
Tb (µg/Kg)	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.06	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Dy (µg/Kg)	0.20	0.15	0.20	0.18	0.22	0.17	0.18	0.26	0.18	0.25	0.17	0.15	0.20	0.18	0.24	0.20	0.18	0.18	0.17	0.22
Ho (µg/Kg)	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05
Er (µg/Kg)	0.14	0.11	0.16	0.15	0.17	0.13	0.14	0.19	0.18	0.20	0.10	0.14	0.15	0.15	0.19	0.15	0.15	0.15	0.14	0.19
Tm (µg/Kg)	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
Yb (µg/Kg)	0.12	0.12	0.14	0.13	0.16	0.13	0.15	0.18	0.15	0.20	0.13	0.15	0.14	0.19	0.17	0.17	0.16	0.15	0.22	0.14
Lu (µg/Kg)	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ΣETR	8.39	4.76	8.33	5.71	8.02	7.00	5.94	8.85	6.65	10.70	5.19	4.99	5.35	6.36	7.62	5.32	4.17	4.59	4.82	6.03
MREE/LREE	1.12	1.41	1.15	1.59	1.16	1.28	1.46	1.33	1.41	1.07	1.53	1.59	1.72	1.42	1.33	2.17	1.98	1.95	1.99	1.65
HREE/LREE	1.14	1.51	1.23	1.79	1.32	1.47	1.96	1.29	1.93	1.15	1.73	2.12	2.32	1.98	1.52	2.18	2.63	2.37	2.59	1.69
Eu <sub>ANOM</sub>	1.34	1.58	1.38	1.16	1.26	1.30	1.57	1.28	1.59	1.65	1.58	2.11	1.84	1.66	1.90	1.18	2.21	1.71	1.54	1.63
Ce <sub>ANOM</sub>	0.67	0.71	1.18	0.79	1.07	1.06	0.96	0.77	0.78	0.78	0.76	0.75	0.79	0.67	0.74	0.70	0.67	0.72	0.66	0.72

Continúa siguiente página

Continuación:

Muestra	Cristal SB			Cristal SC		25 muestras	
	SP1	SP2	SP9	SN1	SN3	Promedio	SD
Ubicación Y (cm)	0.5	1.15	5.85	3	9	5.23	3.12
Ubicación X(cm)	2.2	3.3	7.3			6.03	3.25
La (µg/Kg)	2.08	0.92	0.62	1.57	1.60	1.44	0.50
Ce (µg/Kg)	4.89	1.29	0.85	2.58	3.34	2.38	1.01
Pr (µg/Kg)	0.36	0.13	0.11	0.48	0.34	0.27	0.10
Nd (µg/Kg)	1.42	0.64	0.49	1.46	1.18	1.03	0.33
Sm (µg/Kg)	0.23	0.30	0.20	0.34	0.33	0.30	0.06
Eu (µg/Kg)	0.07	0.04	0.06	0.11	0.08	0.10	0.02
Gd (µg/Kg)	0.29	0.18	0.15	0.35	0.24	0.28	0.06
Tb (µg/Kg)	0.06	0.02	0.02	0.05	0.03	0.04	0.01
Dy (µg/Kg)	0.24	0.15	0.15	0.27	0.30	0.20	0.04
Ho (µg/Kg)	0.03	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.01
Er (µg/Kg)	0.21	0.15	0.13	0.12	0.14	0.15	0.03
Tm (µg/Kg)	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01
Yb (µg/Kg)	0.10	0.10	0.10	0.09	0.12	0.14	0.03
Lu (µg/Kg)	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01
$\Sigma$ ETR	10.03	4.00	2.93	7.55	7.80	6.44	1.95
MREE/LREE	1.04	2.04	2.06	1.15	1.16	1.51	0.35
HREE/LREE	1.08	2.21	2.34	0.85	1.04	1.74	0.52
Eu <sub>ANOM</sub>	1.12	0.77	1.54	1.35	1.32	1.50	0.32
Ce <sub>ANOM</sub>	1.24	0.81	0.73	0.65	0.99	0.81	0.17

**Tabla 8.7. Análisis de elementos traza en roca total**

<b>Muestra</b>		<b>Vi-1(y)</b>	<b>VI-20(y)</b>	<b>VI-39(d)</b>	<b>VI-43(y)</b>	<b>NAR1</b>	<b>Anh1</b>	<b>NAR4</b>	<b>NAR3(d)</b>	<b>NAR20</b>
Mg	(mg/Kg)	20.2	297.5	26,541	50.7	3,191	1.2	3,054	300	NM
Al	(mg/Kg)	12.1	197.5	17.9	3.1	58.9	0.3	NM	NM	NM
Cr	(mg/Kg)	0.1	0.3	0.43	0.08	0.59	0.06	NM	NM	< 4.9
Mn	(mg/Kg)	0.1	20.5	95.47	0.09	500	0.84	NM	NM	NM
Ni	(mg/Kg)	6.4	8.1	8.08	6.95	12.19	7.97	NM	NM	< 8.3
Cu	(mg/Kg)	1.2	2.5	0.97	1.09	1.02	1.67	NM	NM	9.3
Zn	(mg/Kg)	9.8	1.4	3.63	2.87	2.45	5.17	NM	NM	12.0
Sr	(mg/Kg)	239	1,999	10,846	927	300	1,528	899	956	20.3
Ba	(mg/Kg)	0.4	1.0	826.8	0.53	1.33	NM	NM	NM	21.2
Pb	(mg/Kg)	4.5	0.2	0.1	1.19	0.59	0.70	NM	NM	32.6

NM: No fue realizada la medición.

Vi: Formación La Virgen (y: yeso y d: dolomía), NAR1: Formación Aurora, Anh1: Anhidrita hidrotermal, NAR3 y NAR4: anhidrita estratiforme (d: con dolomita), NAR20: intrusivo.

## 8.4 Modelación geoquímica en PHREEQC

### Entrada

```
SOLUTION 4801
  temp      44.3
  pH        7.23
  units     g/kgs
  density   1
  Alkalinity 170 ppm
  Ca        615.6 ppm
  Cl        13.0 ppm
  K         12.8 ppm
  Mg        135.9 ppm
  Na        92.7 ppm
  S(6)     2073.5 ppm
  Pb        10.8 ppb
  Zn        104.5 ppb
  Sr        10800 ppb
  -water   1 # kg
```

END

### Resultado

Initial solution 4801.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Alkalinity	3.408e-003	3.408e-003
Ca	1.541e-002	1.541e-002
Cl	3.678e-004	3.678e-004
K	3.284e-004	3.284e-004
Mg	5.607e-003	5.607e-003
Na	4.045e-003	4.045e-003
Pb	5.229e-008	5.229e-008
S(6)	2.165e-002	2.165e-002
Sr	1.236e-004	1.236e-004
Zn	1.604e-006	1.604e-006

-----Description of solution-----

pH	=	7.230
pe	=	4.000
Activity of water	=	0.999
Ionic strength	=	5.487e-002
Mass of water (kg)	=	1.000e+000
Total carbon (mol/kg)	=	3.648e-003
Total CO2 (mol/kg)	=	3.648e-003
Temperature (deg C)	=	44.300

Electrical balance (eq) = -4.264e-004  
 Percent error, 100\*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.72  
 Iterations = 10  
 Total H = 1.110158e+002  
 Total O = 5.560349e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	7.987e-007	6.384e-007	-6.098	-6.195	-0.097
H+	6.963e-008	5.888e-008	-7.157	-7.230	-0.073
H2O	5.551e+001	9.993e-001	1.744	-0.000	0.000
C(4)	3.648e-003				
HCO3-	3.058e-003	2.502e-003	-2.515	-2.602	-0.087
CO2	2.840e-004	2.877e-004	-3.547	-3.541	0.005
CaHCO3+	2.031e-004	1.662e-004	-3.692	-3.779	-0.087
MgHCO3+	5.295e-005	4.289e-005	-4.276	-4.368	-0.092
CaCO3	3.105e-005	3.144e-005	-4.508	-4.502	0.005
CO3-2	5.993e-006	2.686e-006	-5.222	-5.571	-0.349
MgCO3	4.420e-006	4.476e-006	-5.355	-5.349	0.005
NaHCO3	4.418e-006	4.474e-006	-5.355	-5.349	0.005
SrHCO3+	3.055e-006	2.499e-006	-5.515	-5.602	-0.087
NaCO3-	4.899e-007	3.968e-007	-6.310	-6.401	-0.092
ZnCO3	1.690e-007	1.711e-007	-6.772	-6.767	0.005
ZnHCO3+	1.242e-007	1.006e-007	-6.906	-6.997	-0.092
SrCO3	1.010e-007	1.023e-007	-6.996	-6.990	0.005
PbCO3	4.348e-008	4.403e-008	-7.362	-7.356	0.005
Zn(CO3)2-2	2.283e-008	9.828e-009	-7.641	-8.008	-0.366
PbHCO3+	2.315e-009	1.875e-009	-8.636	-8.727	-0.092
Pb(CO3)2-2	6.902e-010	2.971e-010	-9.161	-9.527	-0.366
Ca	1.541e-002				
Ca+2	9.488e-003	4.265e-003	-2.023	-2.370	-0.347
CaSO4	5.685e-003	5.757e-003	-2.245	-2.240	0.005
CaHCO3+	2.031e-004	1.662e-004	-3.692	-3.779	-0.087
CaCO3	3.105e-005	3.144e-005	-4.508	-4.502	0.005
CaOH+	1.483e-008	1.201e-008	-7.829	-7.920	-0.092
CaHSO4+	3.251e-009	2.633e-009	-8.488	-8.580	-0.092
Cl	3.678e-004				
Cl-	3.678e-004	2.946e-004	-3.434	-3.531	-0.096
ZnCl+	6.952e-010	5.631e-010	-9.158	-9.249	-0.092
PbCl+	2.141e-011	1.734e-011	-10.669	-10.761	-0.092
ZnCl2	1.845e-013	1.868e-013	-12.734	-12.729	0.005
PbCl2	5.699e-015	5.771e-015	-14.244	-14.239	0.005
ZnCl3-	8.500e-017	6.885e-017	-16.071	-16.162	-0.092
PbCl3-	1.865e-018	1.510e-018	-17.729	-17.821	-0.092
ZnCl4-2	2.726e-020	1.174e-020	-19.564	-19.930	-0.366
PbCl4-2	5.688e-022	2.448e-022	-21.245	-21.611	-0.366
H(0)	4.047e-026				
H2	2.024e-026	2.049e-026	-25.694	-25.688	0.005
K	3.284e-004				
K+	3.114e-004	2.494e-004	-3.507	-3.603	-0.096
KSO4-	1.695e-005	1.373e-005	-4.771	-4.862	-0.092
KOH	1.449e-011	1.468e-011	-10.839	-10.833	0.005
Mg	5.607e-003				
Mg+2	2.812e-003	1.298e-003	-2.551	-2.887	-0.336

MgSO4	2.738e-003	2.772e-003	-2.563	-2.557	0.005
MgHCO3+	5.295e-005	4.289e-005	-4.276	-4.368	-0.092
MgCO3	4.420e-006	4.476e-006	-5.355	-5.349	0.005
MgOH+	5.075e-007	4.111e-007	-6.295	-6.386	-0.092
Na	4.045e-003				
Na+	3.914e-003	3.180e-003	-2.407	-2.498	-0.090
NaSO4-	1.261e-004	1.021e-004	-3.899	-3.991	-0.092
NaHCO3	4.418e-006	4.474e-006	-5.355	-5.349	0.005
NaCO3-	4.899e-007	3.968e-007	-6.310	-6.401	-0.092
NaOH	3.520e-010	3.565e-010	-9.453	-9.448	0.005
O(0)	1.385e-035				
O2	6.927e-036	7.015e-036	-35.159	-35.154	0.005
Pb	5.229e-008				
PbCO3	4.348e-008	4.403e-008	-7.362	-7.356	0.005
PbSO4	2.992e-009	3.030e-009	-8.524	-8.519	0.005
PbHCO3+	2.315e-009	1.875e-009	-8.636	-8.727	-0.092
Pb+2	2.191e-009	9.433e-010	-8.659	-9.025	-0.366
Pb(CO3)2-2	6.902e-010	2.971e-010	-9.161	-9.527	-0.366
PbOH+	3.854e-010	3.121e-010	-9.414	-9.506	-0.092
Pb(SO4)2-2	2.110e-010	9.082e-011	-9.676	-10.042	-0.366
PbCl+	2.141e-011	1.734e-011	-10.669	-10.761	-0.092
Pb(OH)2	2.035e-012	2.061e-012	-11.691	-11.686	0.005
PbCl2	5.699e-015	5.771e-015	-14.244	-14.239	0.005
Pb(OH)3-	4.957e-016	4.015e-016	-15.305	-15.396	-0.092
Pb2OH+3	4.392e-017	6.592e-018	-16.357	-17.181	-0.824
PbCl3-	1.865e-018	1.510e-018	-17.729	-17.821	-0.092
Pb(OH)4-2	3.626e-020	1.561e-020	-19.441	-19.807	-0.366
PbCl4-2	5.688e-022	2.448e-022	-21.245	-21.611	-0.366
S(6)	2.165e-002				
SO4-2	1.304e-002	5.712e-003	-1.885	-2.243	-0.359
CaSO4	5.685e-003	5.757e-003	-2.245	-2.240	0.005
MgSO4	2.738e-003	2.772e-003	-2.563	-2.557	0.005
NaSO4-	1.261e-004	1.021e-004	-3.899	-3.991	-0.092
SrSO4	4.592e-005	4.650e-005	-4.338	-4.333	0.005
KSO4-	1.695e-005	1.373e-005	-4.771	-4.862	-0.092
ZnSO4	4.854e-007	4.915e-007	-6.314	-6.308	0.005
HSO4-	6.340e-008	5.135e-008	-7.198	-7.289	-0.092
Zn(SO4)2-2	4.611e-008	1.985e-008	-7.336	-7.702	-0.366
CaHSO4+	3.251e-009	2.633e-009	-8.488	-8.580	-0.092
PbSO4	2.992e-009	3.030e-009	-8.524	-8.519	0.005
Pb(SO4)2-2	2.110e-010	9.082e-011	-9.676	-10.042	-0.366
Sr	1.236e-004				
Sr+2	7.457e-005	3.373e-005	-4.127	-4.472	-0.345
SrSO4	4.592e-005	4.650e-005	-4.338	-4.333	0.005
SrHCO3+	3.055e-006	2.499e-006	-5.515	-5.602	-0.087
SrCO3	1.010e-007	1.023e-007	-6.996	-6.990	0.005
SrOH+	3.604e-011	2.936e-011	-10.443	-10.532	-0.089
Zn	1.604e-006				
Zn+2	7.253e-007	3.193e-007	-6.139	-6.496	-0.356
ZnSO4	4.854e-007	4.915e-007	-6.314	-6.308	0.005
ZnCO3	1.690e-007	1.711e-007	-6.772	-6.767	0.005
ZnHCO3+	1.242e-007	1.006e-007	-6.906	-6.997	-0.092
Zn(SO4)2-2	4.611e-008	1.985e-008	-7.336	-7.702	-0.366
ZnOH+	2.901e-008	2.350e-008	-7.537	-7.629	-0.092
Zn(CO3)2-2	2.283e-008	9.828e-009	-7.641	-8.008	-0.366
Zn(OH)2	1.143e-009	1.158e-009	-8.942	-8.936	0.005
ZnCl+	6.952e-010	5.631e-010	-9.158	-9.249	-0.092

ZnCl2	1.845e-013	1.868e-013	-12.734	-12.729	0.005
Zn(OH)3-	7.669e-014	6.212e-014	-13.115	-13.207	-0.092
ZnCl3-	8.500e-017	6.885e-017	-16.071	-16.162	-0.092
Zn(OH)4-2	3.881e-019	1.671e-019	-18.411	-18.777	-0.366
ZnCl4-2	2.726e-020	1.174e-020	-19.564	-19.930	-0.366

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anglesite	-3.57	-11.27	-7.69	PbSO4
Anhydrite	-0.12	-4.61	-4.50	CaSO4
Aragonite	0.54	-7.94	-8.48	CaCO3
Calcite	0.67	-7.94	-8.61	CaCO3
Celestite	-0.01	-6.72	-6.71	SrSO4
Cerrusite	-1.68	-14.60	-12.91	PbCO3
CO2(g)	-1.88	-3.54	-1.66	CO2
Dolomite	1.11	-16.40	-17.51	CaMg(CO3)2
Gypsum	-0.01	-4.61	-4.61	CaSO4:2H2O
H2(g)	-22.46	-25.69	-3.23	H2
H2O(g)	-1.04	-0.00	1.04	H2O
Halite	-7.65	-6.03	1.62	NaCl
O2(g)	-32.15	-35.15	-3.01	O2
Pb(OH)2	-2.09	5.43	7.53	Pb(OH)2
Smithsonite	-1.87	-12.07	-10.19	ZnCO3
Strontianite	-0.71	-10.04	-9.34	SrCO3
Zn(OH)2(e)	-3.54	7.96	11.50	Zn(OH)2

-----  
End of simulation.  
-----

## 8.5 Programación en MathCad para modelar la solubilidad de la anhidrita y el yeso a diferentes temperaturas

**Temperatura**  $T := 273.15, 279.15.. 353$   
 $TC(T) := T - 273.15$

**Parametros Debye-Huckel**  $A(T) := 0.000898978TC(T) + 0.486936069$   
 $B(T) := 16158.38733TC(T) + 32405961.12$

**Anhidrita (Phreeqc)**  $\log K_{phrc}(T) := 197.52 - 8669.8T^{-1} - 69.835 \log(T, 10)$   
 $\log K_{phrc}(298.15) = -4.361$

**Yeso (Phreeqc)**  $\log K_{yphrc}(T) := 68.2401 - 3221.51T^{-1} - 25.0627 \log(T, 10)$   
 $\log K_{yphrc}(298.15) = -4.581$

**Fuerza iónica y coeficientes de actividad**

$FI2 := 0.05487$  Naica

$$\gamma_2(T) := \left[ 10^{1 + \frac{-A(T) \cdot 4 \cdot \sqrt{FI2}}{B(T) \cdot (5 \cdot 10^{-8}) \cdot \sqrt{FI2}}} \right]^2$$

$\sqrt{\gamma_2(298)} = 0.452$

**Solubilidad yeso y anhidrita**

$$SO4Anh2(T) := \sqrt{\frac{1}{\gamma_2(T)} \cdot (10^{\log K_{phrc}(T)})} + (10^{\log K_{phrc}(T)} \cdot 10^{2.3})$$

$$SO4Yes2(T) := \sqrt{\frac{1}{\gamma_2(T)} \cdot 10^{\log K_{yphrc}(T)}} + (10^{\log K_{yphrc}(T)} \cdot 10^{2.3})$$

