



## Formación de megacrystales naturales de yeso en Naica, México

Juan Manuel García-Ruiz<sup>1,\*</sup>, Roberto Villasuso<sup>2</sup>, Carlos Ayora<sup>3</sup>, Angels Canals<sup>4</sup> y Fermín Otálora<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Granada, Campus Fuentenueva, E-18002 Granada, España.

<sup>2</sup> Compañía Peñoles, Unidad Naica, Naica, Chihuahua, México.

<sup>3</sup> Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Lluís Solé Sabarís s/n, E-08028 Barcelona, España

<sup>4</sup> Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí Franquès s/n, E-08028 Barcelona, España

\* jmgruiz@ugr.es

### Resumen

Trabajos de exploración en la mina de Naica (Chihuahua, México) han descubierto recientemente la existencia de varias cavidades que contengan cristales gigantes de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) facetados y transparentes de hasta once metros de longitud. Desde el punto de vista del crecimiento cristalino, resulta evidente que estos grandes cristales debieron formarse a valores de sobresaturación muy bajos. El problema radica en explicar cómo las condiciones geoquímicas adecuadas pudieron mantenerse durante un largo periodo de tiempo sin fluctuaciones lo suficientemente grandes para evitar la nuevos eventos de nucleación. El análisis de inclusiones fluidas muestra que los cristales crecieron a partir de fluidos de baja salinidad a una temperatura de unos 54 °C, ligeramente por debajo de la temperatura a la que la solubilidad de la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) iguala a la del yeso. Las composiciones isotópicas del azufre y del oxígeno medidas en los cristales de yeso son compatibles con la cristalización del yeso a partir de aguas enriquecidas en sulfato cálcico resultantes de la disolución de anhidrita previamente precipitada durante la mineralización hidrotermal tardía. Estas consideraciones sugieren que estos megacrystales se formaron mediante un mecanismo autoalimentado controlado por la transición de fase en disolución anhidrita/yeso. Los cálculos de cinética de nucleación basados en datos de laboratorio muestran que este mecanismo explica la formación de estos cristales gigantes, aunque solo cuando tiene lugar en el estrecho intervalo de temperaturas identificado en nuestro estudio de inclusiones fluidas. Estas condiciones singulares crean una maravilla natural, un lugar de gran interés científico y un fenómeno de mineralización extraordinario que debe ser preservado.

Palabras clave: Yeso, selenita, cristalización, mineralogénesis, megacrystales, Naica, cinética de nucleación, inclusiones fluidas.

### Abstract

*Exploration activities in the mine of Naica (Chihuahua, Mexico) recently unveiled several caves containing giant, faceted and transparent single crystals of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) up to eleven meters in length. From a crystallization point of view, it can be expected that the formation of these large crystals occur at very low supersaturation, the problem being to explain how proper geochemical conditions can be sustained for long time without large fluctuations that would trigger substantial nucleation. Fluid inclusions analyses show that crystals grew from low salinity solutions at a temperature around 54°C, slightly below the one at which the solubility*

of anhydrite equals the one of gypsum. Sulfur and oxygen isotopic composition of gypsum crystals is compatible with the growth from solutions resulting from dissolution of anhydrite previously precipitated during late hydrothermal mineralization, suggesting that these megacrystals formed by a self-feeding mechanism driven by solution mediated anhydrite-gypsum phase transition. Nucleation kinetics calculations based on laboratory data show that this mechanism can account for the formation of these giant crystals, yet only when operating within the very narrow range of temperature, identified by our fluid inclusions study. These singular conditions create a mineral wonderland, a site of scientific interest, and an extraordinary phenomenon worthy of preservation.

*Keys words:*Gypsum, selenite, crystallization, mineral growth, megacrystals, anhydrite, Naica, nucleation kinetics, fluid inclusions.

## 1. Marco Geológico

La mina de Naica, uno de los depósitos de plomo y plata más importantes del mundo, se encuentra al norte de la Sierra de Naica, a 112 km al SE de la ciudad de Chihuahua, México. El área está formada por una estructura en domo de orientación NO–SE de 12 km de largo por 7 km de ancho, que resalta en una extensa llanura aluvial. El distrito minero de Naica está constituido totalmente por rocas sedimentarias: una secuencia de carbonatos de edad Albiense con algunas intercalaciones de lutitas. Esta secuencia se dispone sobre otra evaporítica de edad Aptiense que se puede encontrar en la región, pero no en el distrito minero. Las rocas sedimentarias fueron intruidas por diques de rocas ácidas de edad terciaria (26.2 y 25.9 Ma, Megaw *et al.*, 1988). A 4 km al sur de la mina de Naica, estudios magnetométricos han puesto de manifiesto la presencia de una intrusión ígnea a profundidades entre 2 y 5 km.

La circulación del fluido hidrotermal asociado con los diques terciarios dio lugar a los depósitos de Ag-Pb-Zn (Lang, 1995). Estos depósitos presentan morfologías en manto y chimenea, desarrollados tanto en los diques como en los carbonatos, que presentan una intensa alteración a calcosilicatos. Un conjunto de fallas actúa como principal control estructural de la mineralización, siendo las más importantes Gibraltar, Montaña y Naica (Figura 1). La paragénesis mineral comprende pirita-pirrotina, esfalerita, galena y calcopirita, y se formó a partir de una salmuera hipersalina de alta temperatura, de acuerdo con los datos de inclusiones fluidas publicados (Erwood *et al.*, 1979; Lang, 1995). Durante el último estadio hidrotermal, el ácido sulfúrico procedente de la oxidación de los sulfuros preexistentes reaccionó con los carbonatos generando aguas sulfatadas cálcicas que precipitaron anhidrita. La anhidrita aparece en Naica a niveles por debajo de –240 m. Finalmente, venas tardías de cuarzo-calcita-anhidrita cortan la mineralización metálica (Stone, 1959).

## 2. Cristales gigantes de selenita

Desde los primeros años del siglo XX, la excavación de nuevas galerías y túneles en la mina de Naica ha llevado ocasionalmente al descubrimiento de cavidades y cuevas

que contienen cristales métricos de selenita, la variedad cristalina transparente del yeso. Las cuevas siempre se localizan cerca de fracturas y sus paredes están cubiertas por una costra de calcita y celestina con cantidades menores de óxidos de hierro, montmorillonita, clorita e illita. Hasta el año 2000, la más famosa de estas cuevas era la Cueva de las Espadas, llamada así por el tamaño métrico de los cristales de selenita que contiene (Foshag, 1927). En el 2000 varias cuevas fueron descubiertas en el nivel –290 m en fallas secundarias asociadas con la de Naica (Figura 1). Una de estas cuevas, la Cueva de los Cristales, contiene cristales de selenita de hasta 11 m de longitud y 1 m de grosor, dimensiones muy superiores a cualquier cristal de yeso hasta ahora descubierto (Foshag, 1927; Palache, 1932; Rickwood, 1981; García-Guinea *et al.*, 2002). Además, a diferencia de la Cueva de las Espadas, a esta profundidad el impacto de aguas superficiales enriquecidas en oxígeno es poco probable y por ello los cristales de yeso contienen muy pocas inclusiones sólidas de óxidos de hierro y manganeso, siendo prácticamente transparentes. Se han sugerido varias hipótesis para explicar el origen de estos cristales (Marín Herrera *et al.*, 2006), pero ninguna de ellas ha sido investigada a fondo.

Las paredes de la Cueva de los Cristales, y en particular el suelo, están salpicados de cristales aislados con forma de bloque más o menos equidimensional (“*blocky*”) que, en ocasiones, se agrupan para formar agregados paralelos (ver *GSA Data Repository*[1] Figura DR6). En vez de presentar el característico hábito tabular (“*platty*”) de los cristales de yeso, éstos son euédricos, mostrando un buen desarrollo de las formas {010}, {1k0}, y {111} (Figura DR2). El pinacoide {010} está menos desarrollado que en la morfología habitual de crecimiento del yeso. El prisma {1k0} aparece como superficies estriadas compuestas de segmentos de formas prismáticas con  $k = 2, 4$  o  $6$ , como se muestra mediante goniometría de reflexión láser y la microscopía electrónica de barrido (Figuras DR3 y DR4 y Tabla DR1). La cara no singular resultante tiene una orientación cercana a {140}.

Los cristales elongados gigantes de selenita crecen a partir de estos grupos de cristales *blocky* o directamente del suelo y algunos cruzan la cueva de lado a lado (Figura 2). Muchos cristales tienen 6 m de largo y algunos llegan a los 10 m. Por este motivo los mineros los llaman “vigas”

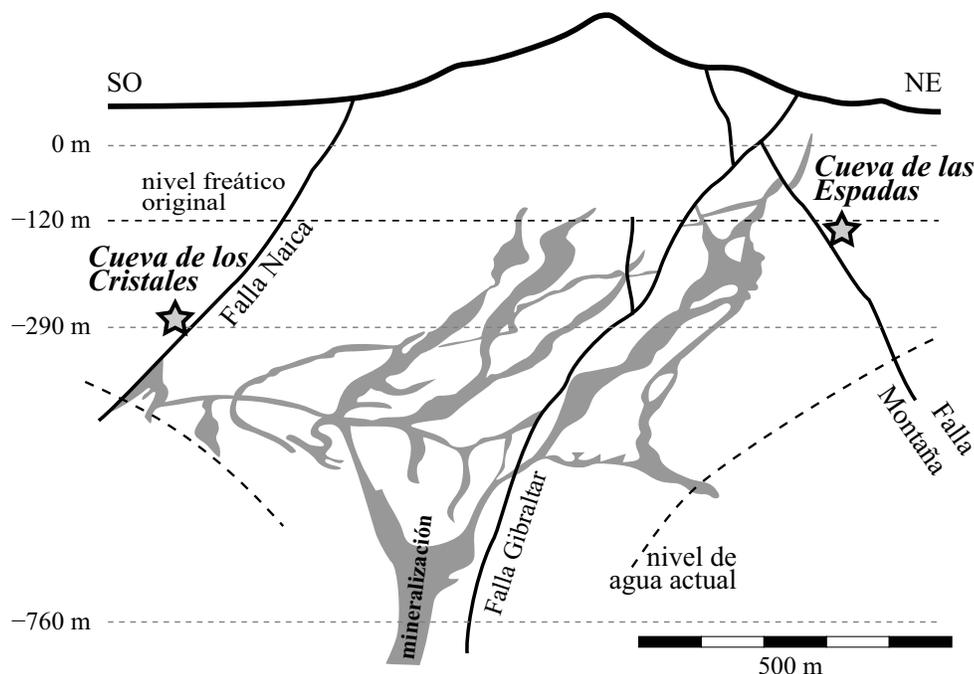


Figura 1. Sección de la mina de Naica. La mina explota un depósito hidrotermal Pb-Zn-Ag con morfologías en manto y chimenea irregulares completamente incluidas en carbonatos subhorizontales (no representados por simplicidad). Las cavidades con cristales de yeso se localizan en carbonatos próximos a las fallas principales y secundarias. Se han excavado galerías hasta los -760 m, lo que requiere una velocidad de bombeo media de 55 m<sup>3</sup>/min para deprimir el nivel freático inicialmente situado a -120 m hasta los -580 m; Las fallas Naica y Gibraltar actúan como los principales drenajes.

en lugar de “espadas”. Además de la diferencia de tamaño, existe una diferencia morfológica entre las vigas y los *blocky*: las caras del pinacoide {010} de las vigas desaparecen en la mayoría de los casos. Los cristales de las vigas están elongados siguiendo la dirección del eje *c*, definidas por caras prismáticas {1*k*0} enormes y coronadas por prismas {111} (Figura DR5). La densidad de cristales en la cueva es muy baja (Figura 2), creando un escenario natural de incomparable belleza. Este hecho es crítico para explicar la formación de las vigas, dado que solo puede resultar de una tasa de nucleación extremadamente baja durante toda la historia de crecimiento de los cristales. Esta debe ser la primera condición de contorno para cualquiera de los modelos genéticos que se considere.

### 3. Condiciones geoquímicas

El yeso es ligeramente soluble en el agua (13.78x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> a 25°C y presión atmosférica; Partridge and White, 1929). Su solubilidad muestra una dependencia positiva con la temperatura en aguas frías, llegando a un máximo alrededor de los 58°C y después decrece (Posnjak, 1938). La solubilidad del yeso también tiene una variación positiva con la salinidad, pero la temperatura de máxima solubilidad, cerca de 58°C, no cambia significativamente (ver la sección “Nucleación y crecimiento de los megacristales”). A presión atmosférica, la anhidrita es la fase termodiná-

micamente estable a temperaturas superiores a 56–58°C (Hardie, 1967; Blount and Dickson, 1973), pero por debajo de esta temperatura la anhidrita se vuelve inestable respecto al yeso.

La zona es aún térmicamente anómala: el muestreo de las aguas en diferentes momentos y zonas indica temperaturas de ~53°C en los niveles profundos de las mina (Tabla DR4), si bien los mineros han medido temperaturas de hasta 59°C. La infiltración de aguas meteóricas da lugar a aguas subterráneas ricas en sulfato y carbonato con temperaturas entre 48°C y 59°C, con pH neutro o ligeramente básico (7.0–7.8), como las que medimos actualmente. Los valores isotópicos de oxígeno y deuterio de las aguas confirman su origen meteórico y la ausencia de tritio indica un tiempo de residencia en el acuífero superior a los 50 años.

Debido al enfriamiento de distrito de Naica la anhidrita hidrotermal, producida en el último estadio de formación de la mineralización metálica, se hace inestable y se disuelve. Esto explica el elevado contenido en sulfato del agua actual. La disolución de la anhidrita por debajo de los 58°C aporta Ca y SO<sub>4</sub>, dejando el agua ligeramente supersaturada en yeso y provocando su cristalización. Ejemplos de esta transición a yeso han sido observados a escala microscópica en algunas masas de anhidrita próximas a la Cueva de los Cristales (Figura DR11). La sobresaturación ( $S = c/ce$ , donde *c* es la concentración actual y *ce* la concentración en equilibrio a una temperatura y salinidad dadas) calculada usando el código de especiación PHREEQC (Parkhurst and



Figura 2. Vista de la Cueva de los Cristales mostrando el lustre típico de “luz de luna” que da nombre a los cristales (selenita). Las dos morfologías cristalinas presentes son los cristales *blocky* con los prismas  $\{1k0\}$  y  $\{111\}$ , y el pinacoide  $\{010\}$  y las vigas, alargadas a lo largo del eje  $c$  que muestran solo caras prismáticas. La población de cristales es mucho menor en el techo de la cueva que en el suelo. Para tiempos de espera para nucleación muy largos, esta gradación es debida a la estratificación en densidad de la disolución que rellena la cueva (Turner, 1985), que aumenta la probabilidad de nucleación a partir de la disolución localizada en la parte inferior.

Appelo, 2003) muestra valores ligeramente por encima de la saturación para el yeso y por debajo para la anhidrita para las aguas actuales. Esta pequeña diferencia entre la solubilidad del yeso y de la anhidrita ligeramente por debajo de los 58°C es de hecho una fuente continua de iones de calcio y sulfato en la zona de Naica y proporciona un mecanismo muy estable que mantiene constantemente el sistema de cristalización de yeso cercano al equilibrio. Este es el mecanismo que proponemos para la formación de los megacristales de selenita en Naica. Para comprobar esta hipótesis, es necesario tener evidencias geoquímicas que prueben que los cristales de selenita crecieron a partir de disoluciones poco salinas y que éstas se generaron por disolución de la anhidrita.

Los cristales de yeso contienen muy pocas inclusiones fluidas. Se seleccionaron inclusiones fluidas primarias dispuestas en bandas de crecimiento paralelas a caras cristalinas (Figura DR7). La salinidad del líquido a partir del cual crecieron los cristales de selenita se ha caracterizado utilizando las medidas de temperatura de fusión del hielo en 33 inclusiones fluidas seleccionadas que contenían líquido y vapor a temperatura ambiente (Figura DR9 y Tabla DR2). Las temperaturas de fusión del hielo presentan un máximo a  $-0.1^{\circ}\text{C}$  y un valor límite inferior de  $-1.1^{\circ}\text{C}$ . Este intervalo de temperaturas es propio de una disolución poco salina (valor típico de 0.17% en masa de NaCl equivalente y un valor máximo de 1.9% en masa de NaCl equivalente, compatible con la composición de las aguas subterráneas actuales (Bodnar, 1993; Bakker, 2003). La dispersión de los datos de temperatura de fusión del hielo a lo largo de una banda de crecimiento es del mismo orden de magnitud que las variaciones encontradas entre diferentes bandas por lo que no pueden establecerse variaciones significativas de salinidad durante el crecimiento.

Para determinar el origen del sulfato, se realizaron análisis isotópicos en muestras de anhidrita y yeso procedentes de diferentes zonas de la mina. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  (16.9‰) y  $\delta^{18}\text{O}$  (17.6‰) de dos muestras de yeso de la Cueva de los Cristales no presentaron variación con independencia del hábito de los mismos (vigas o *blocky*). Como se muestra en la Figura 3, los valores isotópicos de estos cristales de yeso son consistentes con su formación a partir de agua con sulfato disuelto similar al de las aguas subterráneas actuales que se muestrearon en el nivel -530 de la mina. Los valores isotópicos del sulfato disuelto pueden explicarse por una mezcla de sulfatos procedentes de la disolución de anhidrita en diferentes zonas de la mina: las de la zona donde se encuentra la mineralización metálica (muestras 23, 24, 25, y 34 en la Tabla DR3) y las de los niveles superiores de la mina (muestras 04 y 21). Además, estos valores, junto con la ausencia de alunita y kaolinita, descartan el mecanismo de espeleogénesis o disolución de la caliza encajante por ácido sulfúrico (Polyak and Güven, 1996).

La presencia de celestina, sulfato de estroncio, junto a arcillas y óxidos de hierro en una fina costra en las paredes de la Cueva de los Cristales, es una evidencia adicional

para el origen del sulfato a partir de disolución de la anhidrita. En efecto, se ha demostrado que la estructura de la anhidrita puede contener más estroncio que la estructura del yeso (Butler, 1973). Por tanto, los cristales de celestina probablemente procedan del exceso de estroncio creado por la disolución de la anhidrita y no incorporado a los cristales de yeso (Tabla DR4).

### 3. Nucleación y crecimiento de los megacristales

Las evidencias geoquímicas muestran que la disolución de anhidrita y la cristalización de yeso cerca del equilibrio bajo las condiciones de la Cueva de los Cristales pueden explicar el origen de estos cristales gigantes. Falta explicar si estos valores pueden demostrar también el bajo número de cristales y como consecuencia, el tamaño final de los mismos. La pregunta que se debe responder es ¿Cuánto enfriamiento podría soportar el sistema antes de producirse una nucleación masiva que tapizara la cueva con una gran cantidad de pequeños cristales?. La teoría clásica de crecimiento cristalino muestra que la tasa de nucleación,  $J$ , se describe mediante la ecuación:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \log^2 S}\right] \quad (1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial cristal-líquido,  $v$  es el volumen molecular,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $A$  es un factor pre-exponencial que puede considerarse constante en esta discusión (Mullin, 1993). Como la tasa de nucleación  $J$  varía con la segunda potencia del logaritmo de la sobresaturación  $S$ , los valores bajos de  $J$  significan que la sobresaturación se mantuvo muy próxima al equilibrio durante la cristalización en la cueva. Dado que el tiempo de inducción  $t_{ind}$  (tiempo para

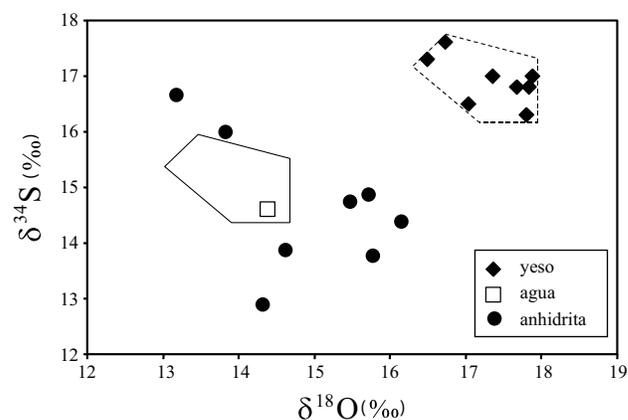


Figura 3. Composición isotópica del sulfato en muestras de yeso, anhidrita y agua recogidas en la mina de Naica. La superficie poligonal que rodea la composición del agua a partir de la cual crecen los cristales se obtuvo a los valores del yeso un factor de enriquecimiento del 1.65‰ para el azufre y del 3.3‰ para el oxígeno (Thode and Monster, 1965).

inducir la formación de cristales detectables) es inversamente proporcional a  $J$ , la ecuación puede escribirse como una relación:

$$\ln t_{nd} \alpha \frac{\gamma^3}{T^3 \log^2 S} \quad (2)$$

Usando los datos experimentales disponibles para la nucleación del yeso (He *et al.*, 1994; Lancia *et al.*, 1999), hemos calculado (tanto para nucleación homogénea como heterogénea) el tiempo de inducción para tres salinidades: una disolución con calcio y sulfato exclusivamente (etiquetado 0 en la Figura 4), valores de salinidad (en términos de concentración de Na, Cl y Mg) idénticos a los encontrados en las aguas de Naica (etiquetado 1), y el doble de esta concentración (etiquetado 2). Los valores de solubilidad obtenidos con PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2003) se usaron para calcular los valores de sobresaturación y los tiempos de inducción de la Figura 4B. Para cualquier

contenedor geológico donde se produzca cristalización, la nucleación heterogénea es inevitable dado que requiere valores de sobresaturación crítica menores para sobrepasar la barrera de nucleación. Como se indica en la Figura 4B, el tiempo de inducción para la nucleación heterogénea es de miles de años para temperaturas de 47–48°C. Para una temperatura inferior, 44–45°C, existe un gran probabilidad de nucleación en un tiempo de meses o días, lo que es incompatible con el bajo número de cristales que se encuentran en la cueva.

Para corroborar el mecanismo propuesto, es indispensable, que el crecimiento del cristal ocurra dentro del intervalo de temperatura adecuado. Para comprobarlo hemos utilizado datos de inclusiones fluidas. La temperatura de homogeneización ( $T_h$ ) de 31 inclusiones fluidas muestra valores entre 46°C y 60°C con un máximo a ~54°C (Figura 4C y Tabla DR2). De acuerdo con el mecanismo propuesto, la mayoría del proceso de cristalización se dio a una

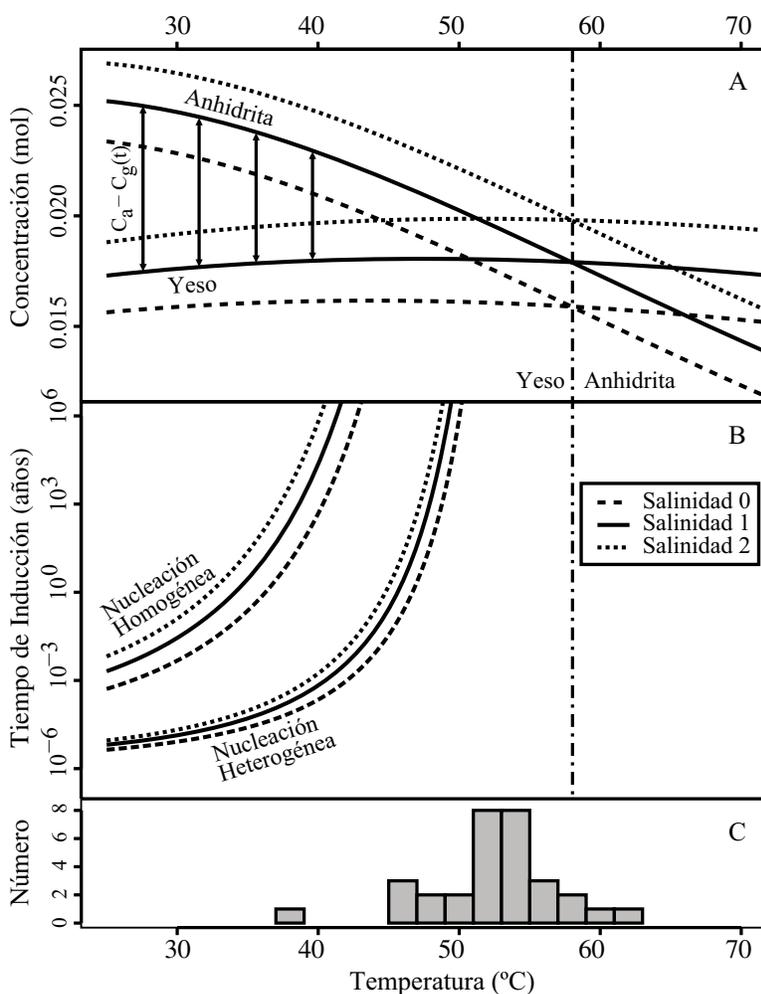


Figura 4. A) Variación de la solubilidad de la anhidrita y el yeso con la temperatura para tres valores diferentes de salinidad: (0) para disoluciones puras de calcio y sulfato; (1) para salinidad igual y (2) doble de la encontrada en aguas actuales recogidas en la mina de Naica. B) Tiempo de inducción para nucleación homogénea y heterogénea calculado para disoluciones sobresaturadas formadas por la diferencia de solubilidad entre la anhidrita y el yeso a diferentes temperaturas. C) Temperaturas de homogeneización de 31 inclusiones fluidas mostrando la temperatura de crecimiento.

temperatura para la cual la  $t_{ind}$  fue mayor que un millón de años (Figura 4B). Estas condiciones cercanas al equilibrio se mantuvieron durante un periodo largo de tiempo con algunos episodios de interrupción del crecimiento, como indica la acumulación de inclusiones sólidas de oxihidróxidos de hierro y manganeso en algunos frentes de crecimiento  $\{1k0\}$  y  $\{111\}$ . Eventualmente, como indican valores de  $T_h$  tan bajos como 47°C, el sistema se enfrió debido a una mayor influencia de las aguas meteóricas. El tiempo de nucleación fue, por lo tanto, de algunos miles de años. Se deduce de este mecanismo que las cuevas que se localizan más próximas a la superficie y a menor temperatura, como la Cueva de las Espadas (Foshag, 1927) se rellenaron de un número mayor de cristales más pequeños (Figura 1; Figura DR1).

#### 4. Conclusiones

Este trabajo presenta una explicación original para la formación de grandes cristales de selenita basado en un mecanismo de autoalimentación regulado por la disolución de anhidrita y la precipitación de yeso a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura de equilibrio yeso-anhidrita. Esta explicación se fundamenta en las siguientes evidencias:

(1) La anhidrita está disponible en el sistema puesto que precipitó abundantemente en el último estadio de la mineralización metálica.

(2) Las medidas realizadas en inclusiones fluidas muestran que la temperatura durante el crecimiento de los cristales se mantuvo ligeramente por debajo de los 58°C, valor en el que la solubilidad de la anhidrita es igual a la del yeso.

(3) Los datos de inclusiones fluidas e isótopos estables indican que cristales gigantes de selenita crecieron a partir de una disolución poco salina con una composición isotópica compatible con un sulfato procedente de la disolución de la anhidrita presente en la mina.

(4) La cinética del crecimiento del yeso implica unos tiempos de inducción mayores a un millón de años para una temperatura de 54°C y del orden de unos miles de años para episodios de temperaturas inferiores (hasta 47°C). Este mecanismo proporciona un nivel de sobresaturación que no sólo es pequeño y constante en el tiempo, sino que está exento de fluctuaciones (incluso de pequeña amplitud).

Se puede predecir la existencia de otras cuevas con cristales de selenita iguales o incluso mayores entre el enjambre de galerías subterráneas de la mina de Naica. Este conjunto puede constituir una de las mayores singularidades del mundo mineral que merece la pena preservarse como una maravilla natural. Para ello, se pueden entrever dos problemas. El primero, que las cuevas deben permanecer húmedas y calientes, y debe desarrollarse un método que mantenga la integridad de las largas vigas que, una vez perdido el sustento que le daba el agua que llenaba la

cavidad, comienzan a combarse y llegan a romperse. El segundo problema es a más largo plazo pero más crítico: a no ser que el bombeo se mantenga después del cierre de la mina, las cuevas se inundarán otra vez para volver a su estado natural. De acuerdo con el mecanismo propuesto, los cristales de selenita volverán a crecer otra vez, pero serán inaccesibles a generaciones futuras.

#### 5. Material suplementario

Más información técnica de este artículo puede consultarse en: <<<http://www.geociencias.unam.mx/~alaniz/SGM/Garcia-Ruiz-datasup.pdf>>>

#### Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a la Compañía Peñoles por su colaboración durante los estudios de campo realizados en la mina de Naica, y al Ministerio de Educación y Ciencia Español por la financiación del trabajo.

#### Referencias bibliográficas

- Bakker, R.J., 2003, Package FLUIDS 1. New computer programs for the analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties: *Chemical Geology*, v. 194, p. 3—23, doi: 10.1016/S0009-2541(02)00268-1.
- Blount, C.W., and Dickson, F.W., 1973, Gypsum-anhydrite equilibria in systems CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and CaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O: *American Mineralogist*, v. 58, p. 323—331.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 683—684, doi: 10.1016/0016-7037(93)90378-A.
- Butler, G.P., 1973, Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulphate minerals, in Purser, B.H., ed., *The Persian Gulf*: Berlin, Springer-Verlag, p. 423—452.
- Erwood, R.J., Kesler, S.E., and Cloke, P.L., 1979, Compositionally distinct, saline hydrothermal solutions, Naica Mine, Chihuahua, Mexico: *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 74, p. 95—108.
- Foshag, W., 1927, The selenite caves of Naica, Mexico: *American Mineralogist*, v. 12, p. 252—256.
- García-Guinea, J., Morales, S., Delgado, A., Recio, C., and Calahorra, J.M., 2002, Formation of gigantic gypsum crystals: *Geological Society [London] Journal*, v. 159, p. 347—350.
- Hardie, L.A., 1967, The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure: *American Mineralogist*, v. 52, p. 171—200.
- He, S., Oddo, J.E., and Tomson, M.B., 1994, The nucleation kinetics of calcium sulfate dihydrate in NaCl solutions up to 6 m and 90°C: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 162, p. 297—303, doi: 10.1006/jcis.1994.1042.
- Lancia, A., Musmarra, D., and Prisciandaro, M., 1999, Measurement of the induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation: *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 45, p. 390—397.
- Lang, J.R., 1995, A geological evaluation of the Naica deposit, Chihuahua, Mexico: Internal Report of Compañía Fresnillo, Mexico, 109 p.
- Marín Herrera, B.R., Vogel González, F., and Echegoyén Guzmán, R., 2006, Las megaselenitas del distrito minero de Naica, Chihuahua, una ocurrencia mineralógica anómala: *Boletín de Mineralogía*, v. 17, p. 139—148.

- Megaw, P.K.M., Ruiz, J., and Titley, S.R., 1988, High-temperature, carbonate-hosted Pb-Zn-Ag (Cu) deposits of northern Mexico: *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 83, p. 1856–1885.
- Mullin, J.W., 1993, *Crystallization* (third edition): Oxford, Butterworth-Heinemann, 527 p.
- Palache, C., 1932, The largest crystals: *American Mineralogist*, v. 17, p. 362–363.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 2003, PHREEQC — A hydrogeochemical transport model: <http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC°Coupled/phreeqc/index.html> (September 2006).
- Partridge, E.P., and White, A.H., 1929, The solubility of calcium sulfate from 0 to 200°: *American Chemical Society Journal*, v. 51, p. 360–370, doi: 10.1021/ja01377a003.
- Polyak, V.J., and Güven, N., 1996, Alunite, natroalunite and hydrated halloysite in Carlsbad Cavern and Lechuguilla Cave, New Mexico: *Clays and Clay Minerals*, v. 44, p. 843–850, doi: 10.1346/CCMN.1996.0440616.
- Posnjak, E., 1938, The system CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O: *American Journal of Science*, v. 235A, p. 247–272.
- Rickwood, P.C., 1981, The largest crystals: *American Mineralogist*, v. 66, p. 885–907.
- Stone, J.G., 1959, Ore genesis in the Naica District, Chihuahua, Mexico: *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 54, p. 1002–1034.
- Thode, H.G., and Monster, J., 1965, Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites, and ancient seas, in Young, A., and Galley, J.E., eds., *Fluids in subsurface environments: American Association of Petroleum Geologists Memoir 4*, p. 367–377.
- Turner, J.S., 1985, Multicomponent convection: *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 17, p. 11–44, doi: 10.1146/annurev.fl.17.010185.000303.

Manuscrito recibido: Junio 22, 2007

Manuscrito corregido recibido: Junio 30, 2007

Manuscrito aceptado: Junio 30, 2007