

Influencia del ambiente sobre la superficie de los cristales gigantes de selenita de Naica

María Elena Montero-Cabrera¹, Isaí Castillo-Sandoval¹, Luis E. Fuentes-Cobas¹, Hilda E. Esparza-Ponce¹, María Elena Fuentes-Montero², Manuel Reyes-Cortés²

Resumen

La mina de Naica se encuentra a 112 km al sureste de la ciudad de Chihuahua, México. Dentro de este complejo minero se descubrió en 1910 la llamada Cueva de las Espadas, que contenía monocristales de selenita (yeso) de alrededor de un metro de largo. En el año 2000 se descubrió la Cueva de los Cristales Gigantes, donde los cristales alcanzan hasta 11 m de largo y más de uno de diámetro. Estas formaciones han sido estudiadas por diferentes investigadores, quienes han propuesto explicaciones diversas sobre la geología del complejo y el crecimiento de los cristales. El modelo más aceptado actualmente es el de García-Ruiz y colaboradores.

En el presente trabajo se describe el sistema de cuevas de Naica y su formación. Se muestran resultados originales de investigaciones propias relacionadas con los procesos físico-químicos que tienen lugar en la superficie de los cristales de las diferentes cuevas. Se analizaron 13 muestras de la Cueva de las Espadas por diferentes técnicas de microscopía (óptica y electrónica) y técnicas con radiación sincrotrónica. En la superficie de los cristales de yeso se encontraron las fases selenita, hematita, calcopirita, esfalerita, cuprita, galena, alabandita, halita, fluorita y los amorfos constituidos por oxi-hidróxidos de plomo y manganeso. El espesor de las impurezas superficiales varía entre los órdenes de 100 nanómetros y 100 micrómetros, dependiendo de la muestra.

Para explicar las impurezas superficiales se propone un modelo conceptual, donde se concluye que las impurezas superficiales de los cristales de la Cueva de las Espadas no fueron provocadas por la acción del hombre. Éstas fueron depositadas por precipitación desde la solución, posteriormente al crecimiento de los monocristales. El mayor daño que ha provocado el hombre en esta cueva es la depredación por coleccionistas.

Introducción

¿Qué objeto es más común hallar en un museo de historia natural, o de mineralogía, en todo el mundo, que tenga su origen en el estado de Chihuahua? La respuesta es: una muestra de cristales de selenita (yeso) extraídos de la “Cueva de las Espadas” de la mina de Naica (Figura 1).

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31136, Chih., México.

² Universidad Autónoma de Chihuahua, Av. Escorza 900, Zona Centro, Chihuahua 31000, Chih., México.



Figura 1. Muestras de cristales de selenita expuestas en el Museo de Historia Natural de la Universidad de Harvard. Obsérvese el tamaño de los cristales, relativo al de las ventanas al fondo.

El yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es la variante hidratada del sulfato de calcio. La variante no hidratada se llama anhidrita, y en general coexiste en alguna medida en los lugares donde hay cristales de yeso. La anhidrita se cristaliza en el sistema ortorrómbico. El yeso se cristaliza en el sistema monoclinico. El yeso forma prismas, frecuentemente tiene hábito tabular y es exfoliable. Cuando el yeso forma cristales de dimensiones centimétricas o mayores se le llama selenita, aludiendo a la luz que proyecta la Luna. La selenita tiene baja dureza, de valores entre 1.5 y 2. Se puede rayar en blanco, con una uña. La densidad de la selenita es 2.3 g/cm^3 . La primera descripción científica de la Cueva de las Espadas (mina de Naica, nivel -120 metros) y sus cristales se debe a Foshag [1]. Este autor describe los cristales como maravillosos y transparentes, algunos de 4 o 5 pies de largo, con apariencia de espadas. Los cristales como espadas le dieron nombre a la cueva desde 1910. Sin embargo, quien visita en la actualidad la Cueva de las Espadas se lleva una impresión distinta. Aparte del asombro de ver una multitud tan grande de cristales, el aspecto actual de los cristales es opaco y está maltratado (Figura 2).



Figura 2. Aspecto actual de la Cueva de las Espadas.

Actualmente, la Cueva de las Espadas pasa casi inadvertida, debido al descubrimiento en 2000, en la misma localidad, de tres cuevas con cristales de selenita, la más notable de ellas llamada “Cueva de los Cristales Gigantes” (mina de Naica, nivel -290 metros, Figura 3). 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. En esta cueva los cristales de selenita son de hasta 11 metros de longitud, sus diámetros alcanzan cerca de un metro y su masa es de varias toneladas. La primera publicación que trató de formular el modo y el tiempo que llevó la formación de estos gigantes cristales es de Marín Herrera *et al.* [2]. Una teoría y demostración más acabada se brinda por el grupo de García Ruiz [3-7].



Figura 3. Vista de los megacrístales en la Cueva de los Cristales Gigantes. El óvalo señala una persona en el fondo de la fotografía.

La mina de Naica se encuentra en la sierra del mismo nombre. Esta sierra forma parte de la provincia fisiográfica de Sierras y Cuencas que forma parte de las estribaciones de la Sierra Madre Occidental, en el estado de Chihuahua. Puesta en el contexto socioeconómico, la mina de Naica produce 760,000 toneladas anuales de plomo (la mayor del país y una de las mayores del mundo), y además produce zinc y plata. La separación del mineral se realiza por molienda y flotación en un proceso químico automatizado. El pueblo de Naica tiene una población aproximada de 5,000 habitantes. La estructura de la mina y la localización esquemática de las cuevas de las Espadas y de los Cristales Gigantes se presenta en la figura 4.

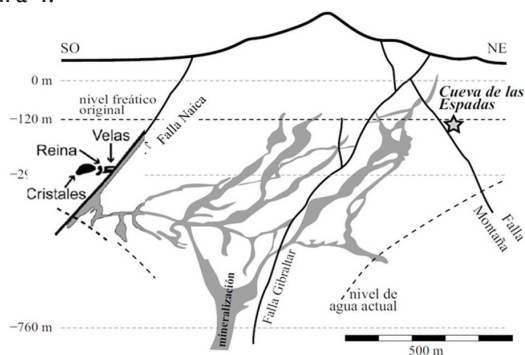


Figura 4. Sección transversal de la mina de Naica. (Tomada de [4].)

Teoría de la formación de los cristales

Un intrusivo a más de 2 km de profundidad ha calentado la zona y ha generado la mineralización de Pb, Ag y Zn. También generó ácido sulfúrico, que disolvió la roca caliza y produjo abundante anhidrita. El agua meteórica comenzó a infiltrarse y a enfriar el ambiente. Una mezcla del agua meteórica, agua de disolución de la anhidrita y de la zona de mineralización, produce una ligerísima sobresaturación. De acuerdo con la teoría de García-Ruiz *et al.*, a partir de la figura 5 se puede observar que a temperaturas de la solución acuosa superiores a 48°C la fase sólida más estable es la anhidrita, y por debajo de esa temperatura precipita el yeso. El enfriamiento muy lento, a lo largo de miles de años, produjo la nucleación del yeso y el posterior crecimiento de los cristales. En la Cueva de las Espadas, más superficial (-120 m), el proceso fue más rápido, lo que explica la gran cantidad de cristales presentes. Pero en la Cueva de los Cristales, a -290 m, el enfriamiento más fue más lento y cerca del equilibrio. El número limitado de megacrístales en la cueva y el gran tamaño alcanzado por los cristales gigantes son indicadores de una muy baja tasa de nucleación durante todo el periodo de crecimiento de los cristales.

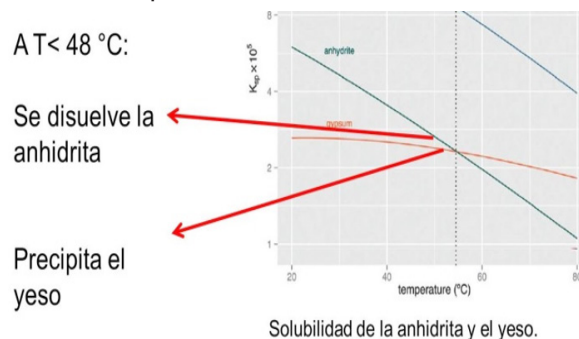


Figura 5. K_{ps} del yeso y la anhidrita en función de la temperatura de la solución acuosa de $CaSO_4$. (Adaptado de [7].)

Pudiera pensarse que los cristales que han tardado un millón de años en formarse no se pueden destruir fácilmente. Pero vale la pena investigar si las condiciones actuales de carencia del agua que sustentó la nucleación y el crecimiento de los cristales provocan cierta inestabilidad mecánica. Igualmente interesa conocer si los gases del ambiente actual pueden provocar deposiciones que hagan opacas las superficies, como sucedió con la Cueva de las Espadas. Los cristales en su estado natural, a temperaturas cercanas a los 50°C y cerca de 100% de humedad, conservan su transparencia. Cuando baja la temperatura por cualquier proceso natural o antropogénico se deposita rocío sobre las paredes de las y aparece la posibilidad de diversos fenómenos negativos. Algunos autores han señalado que puede ocurrir la disolución o la deposición de otros compuestos de calcio sobre la superficie de los cristales [8]. Con esa motivación se ha emprendido el estudio de la influencia del ambiente sobre los cristales gigantes de selenita. En este trabajo se presentan resultados parciales de la investigación.

Estudio de las impurezas superficiales en la Cueva de las Espadas

Materiales y métodos

Se analizaron 13 muestras de la Cueva de las Espadas obtenidas de coleccionistas privados y del Museo de Historia Natural de la Universidad de Harvard, Mass. En la figura 6 se presentan las dos muestras más importantes.



Figura 6. A la izquierda aparece la muestra obtenida del Museo de Historia Natural de la Universidad de Harvard, con impurezas superficiales de color oscuro, y a la derecha una muestra de un coleccionista, donde se aprecian impurezas amarillas, difíciles de identificar por métodos de laboratorio convencional.

En los laboratorios del Centro de Investigación en Materiales Avanzados se aplicaron las técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos X de polvo (XRD), microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X en dispersión de energía (SEM-EDS), microscopía confocal láser combinada con microscopio de contraste de interferencia diferencial (LCM-DIM), microscopía electrónica de transmisión modo barrido (STEM), microdifracción en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). En el Sincrotrón de la Universidad de Stanford se aplicaron las técnicas de difracción de rayos X con incidencia rasante (GI-XRD), microfluorescencia de rayos X (μ -XRF) y espectroscopía de estructura fina de la absorción de rayos X en la zona cercana del borde de absorción (μ -XANES).

Resultados

En la muestra SWESH01 se encontraron las fases selenita, hematita, calcopirita, esfalerita y cuprita, galena, sulfuro de manganeso, halita y fluorita, y los amorfos constituidos por oxi-hidróxidos de plomo y manganeso. En la muestra SWES021 se determinaron selenita, hematita, calcopirita, esfalerita y cuprita. Las mismas fueron obtenidas con la ayuda de GI-XRD y con los métodos de análisis elemental.

En la Figura 7 se muestra el patrón bidimensional de GI-XRD para el ángulo de incidencia de 2° , interpretado por el programa ANAELU [9]. En la Figura 8 se muestra un mapeo

de μ -XRF de una zona en una de las muestras de estudio.

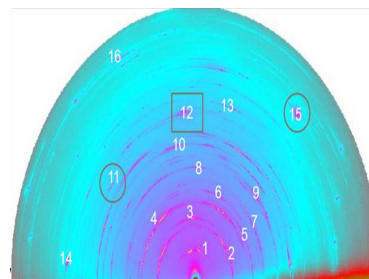


Figura 7. Patrón bidimensional de difracción de rayos X con incidencia rasante de 2° de la muestra SWESH01, obtenido en el Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), Beamline 11-3. Se muestra la identificación de las reflexiones de yeso y de las impurezas esfalerita (12) y hematita (11 y 15).

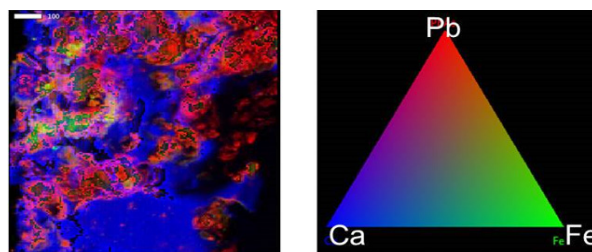


Figura 8. Mapeo e identificación elemental por μ -XRF de una sección de la muestra SWESH01; la barra de escala es de 100 micras. Los análisis se realizaron en el Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), Beamline 2-3.

Por los métodos de microscopía óptica y electrónica se determinó que el espesor de las impurezas de la muestra SWESH01 es de 50 a 150 micras, mientras que las de la muestra SWES021 es de 125 a 250 nanómetros.

La Tabla I nos permite interpretar el origen de las impurezas determinadas en el presente estudio. Debido a que las fases diferentes al yeso son producto de ambientes reductores de alta temperatura o de la hematita, propia de ambiente oxidante y cualquier temperatura, se sugiere que todas esas fases estaban presentes en la solución-suspensión que dio origen a los cristales, simultáneamente con el calcio y el sulfato.

Sobre la base de los resultados experimentales y los modelos físico-químicos aceptados de precipitación y crecimiento de cristales, se propone el siguiente modelo conceptual: la selenita detiene su crecimiento cuando la concentración de sulfato de calcio en la solución disminuye. A continuación la fase principal que se deposita es la hematita, que

Tabla I. Características de los ambientes que provocan la presencia de las fases identificadas

Fase	Yeso en mosaico	Hematita	Esfalerita	Galena	Calcopirita	Alabandita
Fórmula	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnS	PbS	CuFeS ₂	MnS
Ambiente	oxidante	oxidante	reductor	reductor	reductor	reductor
pH	> 7.8	neutro	neutro- alcalino	neutro- alcalino	neutro- alcalino	neutro- alcalino
Presencia	Fase principal	Principal impureza	frecuente	frecuente	menos frecuente	menos frecuente
Génesis	Nucleación de baja sobre- saturación	Suspendido	Adsorción o suspensión	Adsorción o suspensión	Adsorción o suspensión	Adsorción o suspensión

está suspendida en la solución. La hematita sirve de matriz para la adsorción de otras fases cristalinas y amorfas. Los sulfuros de Zn, Cu-Fe, Pb y Mn, presentes en forma suspendida en la solución en menores concentraciones que el CaSO₄ y el Fe₂O₃, se adsorben o precipitan en forma cristalina sobre este último.

La fase amorfa, que contiene PbS, MnS y oxi-hidróxidos de estos metales, se deposita por adsorción sobre la hematita y otras fases policristalinas minoritarias.

Conclusiones

Los resultados encontrados y la interpretación brindada permiten concluir que las impurezas superficiales de los cristales de la Cueva de las Espadas no fueron provocadas por la acción del hombre. Las impurezas fueron depositadas por precipitación o adsorción desde la solución o suspensión donde crecieron los cristales, después de concluir el crecimiento de los monocristales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Mineralogical and Geological Museum de la Universidad de Harvard y al Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) por el apoyo en la obtención y análisis de las muestras. Este estudio ha sido

financiado por el proyecto CONACYT 183706. Se agradece a la Empresa Peñoles por apoyo general al proyecto.

Referencias

1. Foshag, W. 1927. *American Mineralogist* 12, 252-256.
2. Marín Herrera, B. R., Vogel Gonzalez, F., Echegoyén Guzman, R. 2006. *Boletín de Mineralogía* 17, 139-148.
3. García-Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A., Otálora, F. 2007. *Geology* 35, 327-330.
4. García Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora Ibáñez, C., Canals, A., Otálora, F. 2007. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59, 63-70.
5. Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J. M., Delgado-Lopez, J. M., Sazaki, G. 2010. *Crystal Growth & Design*, 10, 3909-3916.
6. Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J. M., Tsukamoto, K., Patiño-López, L. D., Satoh, H. 2011. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 15721-15726.
7. Otálora, F., García-Ruiz, J. 2014. *Chemical Society Reviews* 43, 2013-2026.
8. Forti, P. 2010. *Zeitschrift fur Geomorphologie, Supplementary Issues*, 54, 115-135.
9. Fuentes-Montero, L., Montero-Cabrera, M. E., Fuentes-Cobas, L. 2011. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 241-246.