



La gradazione dei cristalli di gesso nella Cueva de las Espadas (Naica, Messico): un classico esempio di controllo della sovrasaturazione sui processi di nucleazione*

JOSÈ MARIA CALAFORRA¹, PAOLO FORTI²,
FERNANDO GAZQUEZ¹, LAURA SANNA¹

¹ Dipartimento di Idrogeologia, Università di Almería, Spagna

² Istituto Italiano di Speleologia e La Venta Esplorazioni Geografiche

Abstract

In the Naica Mine (Chihuahua, Mexico), the deepest area of the Cueva de las Espadas hosts a 5 m high sequence of gypsum crystals. These crystals were deposited by hypogene uplifting fluids and their dimensions progressively decrease from the floor to the ceiling of the cave.

The morphological, textural and mineralogical analyses of these crystals, together with the geochemical data on the fluid inclusions made possible to demonstrate that the dimensional gradation of these crystals was controlled by the swinging of the groundwater just at the level of the cavity and the development of these crystals occurred in the last 15,000 years. The swinging of the groundwater dried up the upper part of the Cueva de las Espadas several times thus inducing the evaporation of relatively small volumes of water confined in "terminal lake" just the deepest part of the cave. These periods were followed by short floods which brought the water practically to refill the whole cavity. The processes induced the supersaturation to be the highest at the air-water boundary and to lower progressively toward the bottom of the lake where it resulted the lowest thus hindering the probability of new nucleation. The result was that the biggest crystals developed on the lake's bottom while the size of the crystals progressively lowered toward the ceiling.

Keywords

Gypsum, Nucleation, Groundwater, Mine Caves

Riassunto

All'interno della Miniera di Naica (Chihuahua, Messico), la parte più interna e profonda della Cueva de las Espadas ospita una sequenza verticale di oltre 5 metri di cristalli di gesso, precipitati sulle pareti della galleria ad opera di fluidi ipogenici risalenti dalla profondità, le cui dimensioni risultano essere perfettamente gradate in modo diretto. Le analisi morfologiche, tessiturali e mineralogiche di questi cristalli, assieme ai dati relativi agli studi geochimici sulle inclusioni fluide in essi presenti, hanno permesso di dimostrare che il processo di gradazione dimensionale è stato controllato dall'oscillazione della falda freatica proprio in corrispondenza del livello di sviluppo della grotta e in un periodo di tempo compreso nell'arco degli ultimi 15.000 anni. Tale oscillazione, oltre ad aver permesso a parte della cavità di emergere a più riprese dalle acque termali, favorì l'instaurarsi di un'alternanza di fenomeni di evaporazione, che coinvolsero relativamente piccoli volumi di acqua a livello del "lago terminale". A essi fecero seguito brevi periodi in cui le acque profonde risalenti riallagarono quasi totalmente quest'area. In questo contesto la sovrasaturazione risultò essere massima a livello dell'interfaccia acqua-aria e progressivamente registrò un calo verso le parti inferiori dove invece fu minima, limitando così la probabilità di nuova nucleazione e creando il gradiente osservato con una distribuzione continua di grossi individui nelle parti basse della parete che sfumano gradualmente verso l'alto in una densa concentrazione di cristalli più piccoli.

Parole Chiave

Gessi, probabilità di nucleazione, falda freatica, grotte di miniera

* Lavoro effettuato nell'ambito del "Projecto Naica" coordinato da Speleoresearch & Film e La Venta Esplorazioni Geografiche

Introduzione

Sin dall'inizio del suo sfruttamento la Miniera di Naica (Chihuahua, Messico) (Lang, 1995) si rivelò una delle più ricche d'argento della terra. La miniera, però, divenne famosa nel mondo della mineralogia all'inizio del secolo scorso quando al suo interno vennero trovati quelli che allora risultavano essere i più grandi cristalli di gesso dell'intero pianeta (Degoutin, 1912; Foshag, 1927; Hill & Forti, 1997).

Nel 1910, infatti, i lavori minerari intercettarono, alla profondità di 120 metri dall'ingresso, una piccola cavità (la "Cueva de las Espadas") costituita da un corridoio di circa 87 metri, completamente tappezzata da cristalli di gesso che raggiungevano anche due metri di lunghezza (Fig. 1).

La sua fama internazionale, comunque, aumentò incredibilmente nel 2000 quando all'interno della stessa miniera sono state incontrate 5 nuove grotte, alcune delle quali

contenenti cristalli di gesso davvero giganteschi (oltre 10 metri di lunghezza).

Per studiare gli aspetti scientifici correlati con questi mega-cristalli di gesso, nel 2006 è iniziato un programma internazionale (Projecto Naica) coordinato da Speleoresearch & Film di Città del Messico e dall'Associazione Geografica La Venta (Forti & Sanna, 2010).

In questi anni, grazie al Projecto Naica, sono state effettuate quasi 30 pubblicazioni (Bernabei et al., 2011) che hanno permesso di spiegare molti degli aspetti scientifici correlati al particolare ambiente in cui i cristalli di gesso si sono sviluppati negli ultimi 250.000 anni (Sanna et al., 2011).

Vi sono comunque ancora fenomeni curiosi e non del tutto chiari: tra questi la presenza, al fondo della Cueva de las Espadas, di una parete di quasi 5 metri di altezza e oltre 15 di lunghezza completamente ricoperta da cristalli di gesso (fig. 2) le cui dimensioni vanno progressivamente diminuendo dal basso verso l'alto.

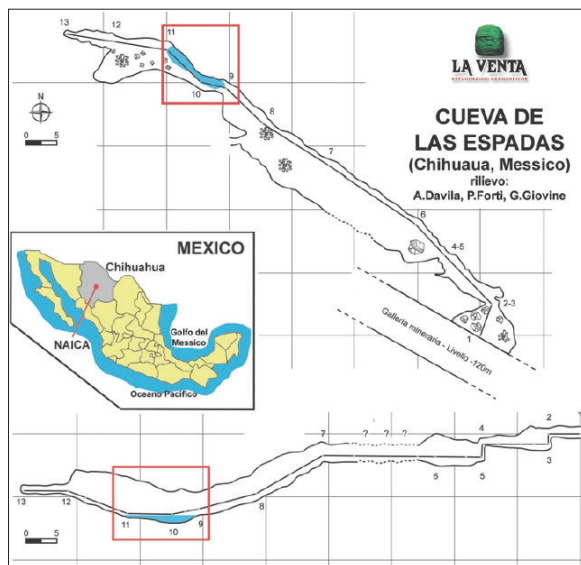


Fig. 1 Localizzazione e rilievo della Cueva de las Espadas con evidenziata l'area in cui si trova la parete con la gradazione dei cristalli

Fig. 1 Index map and survey of the Cueva de las Espadas: the red squares show the location of the wall with dimensional gradation of the crystals



Fig. 2 Visione generale della parete con i cristalli a gradazione diretta

Fig. 2 General view of the wall with dimensional gradation of the crystals

Nel presente lavoro si illustra come la genesi e l'evoluzione di questi cristalli risulta essere stata condizionata dall'oscillazione della tavola d'acqua esattamente a livello della grotta.

Osservazioni sperimentali

Considerato che la situazione geologica, strutturale e giacimentologica della Sierra di Naica, così come gli aspetti speleogenetici e descrittivi delle cavità in essa contenute, è stata già sviscerata in numerose pubblicazioni (Megaw et al., 1988; Erwood et al., 1979; Stone, 1959; García Ruíz et al., 2007) si rimanda alla bibliografia quanti interessati ad approfondire questi aspetti.

Per ciò che concerne questo studio, la parete con la gradazione dei cristalli è localizzata nel tratto terminale della Cueva de las Espadas, in corrispondenza di una piccola depressione (denominata "lago terminale") dove è evidente il segno di un livello piezometrico. Questa parete è stata suddivisa per tutta la sua altezza in quadrati di 40 cm di lato (Fig. 3A). Ogni quadrato è stato fotografato per poter procedere poi in laboratorio alla loro analisi (Fig. 3B).

Direttamente in situ, invece, si è proceduto alla misurazione delle dimensioni medie caratteristiche dei cristalli per ogni quadrato individuato in modo poi da calcolarne il volume e quindi ricavare la quantità totale di gesso depositato in ogni singola area. I dati così ottenuti sono stati normalizzati per una superficie di un metro quadrato (Tab. 1). Si sono anche osservati gli aspetti morfologico-composizionali dei cristalli in funzione della loro altezza rispetto al fondo del lago terminale. Le principali caratteristiche morfologiche, mineralogiche e dimensionali dei cristalli sono riportate in Fig. 5.

Per i primi 120-140 cm i cristalli risultano essere ricoperti da sedimenti plastici (sabbia e silt) parzialmente cementati da calcite. Tra i 140 e i 250 cm non vi è più traccia di argilla e silt, e anche la crosta di calcite è assente, mentre all'interno del gesso sono evidenti croste bianche alternate al gesso che l'analisi diffrattometrica ha dimostrato essere essenzialmente aragonite (Forti, 2007; Forti et al., 2008). Oltre i 260 cm, i cristalli risultano essere completamente trasparenti e privi di qualunque inclusione solida: spesso la parte esterna di questi cristalli è caratterizzata da una serie di "bande di accrescimento" (Fig. 4) (Panieri et al., 2008).



Fig. 3 A sinistra: uno dei quadrati utilizzati per contare i cristalli di gesso presenti. A destra: la conta dei cristalli è avvenuta in maniera manuale su base fotografica, mentre la misura delle dimensioni medie è stata eseguita direttamente in grotta

Fig. 3 Left: one of the square used for counting the gypsum crystals limited in it. Right: counts was made by hand on the picture, whereas the measurement of the average crystal's dimension was performed directly inside the cave

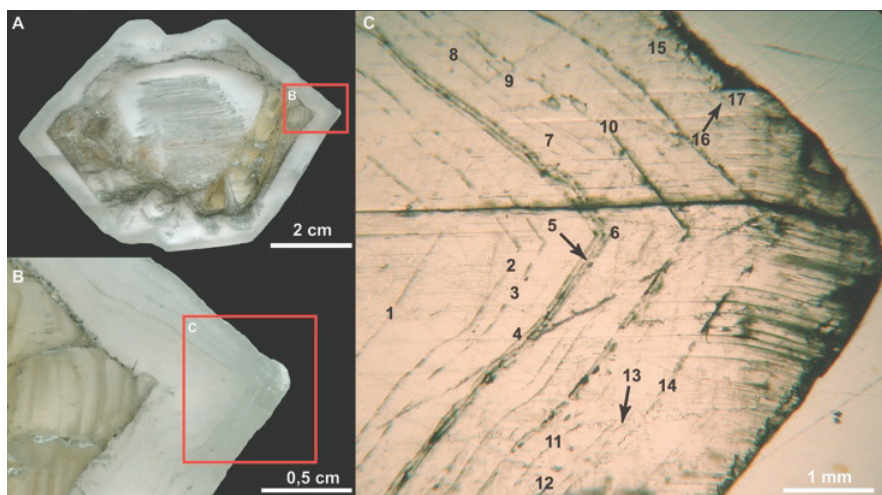


Fig. 4 Le bande di accrescimento nella zona esterna di un cristallo di gesso: il loro sviluppo è stato controllato dall'oscillazione della falda freatica in corrispondenza del cristallo stesso

Fig. 4 Growth bands in the inner zone of a gypsum crystal: their developments have been controlled by the swinging of the groundwater just at the level of the crystal

Tab. 1 Numero, dimensione media dei cristalli, loro volume e volume totale a differenti altezze per un quadrato di 1 m di lato
Tab. 1 Number, average size of the crystals, their volume and total volume at different heights for a square of 1 m side

H (cm)	N./m ²	H (cm)	x (cm)	y (cm)	Volume (cm ³)	Volume totale (cm ³)	Caratteristiche
20	194	24	9	6	1296	251424	Molti sedimenti + lamine bianche
60	275	24	8	4	778	213950	Abbastanza sedimenti + lamine bianche
100	468	20	6,5	3,5	455	212940	Sedimenti + lamine bianche
140	631	19	6	3	342	215802	Pochi sedimenti+ lamine bianche
180	737	17	5,5	2,5	233,8	172273	Solo gesso + lamine bianche
220	1206	16	4,5	2	144	173664	Solo gesso + poco bianco
260	2000	14	3	2	84	168000	Solo gesso + pochissimo bianco
300	2875	13	2,5	1,8	58,5	168187	Solo gesso
340	3500	11	1,7	1	18,7	65450	Dimensioni variabili
380	4918	9	1,2	0,6	6,48	31868	Dimensioni variabili
550	29287	4,5	0,6	0,3	0,81	23722	Dimensioni variabili

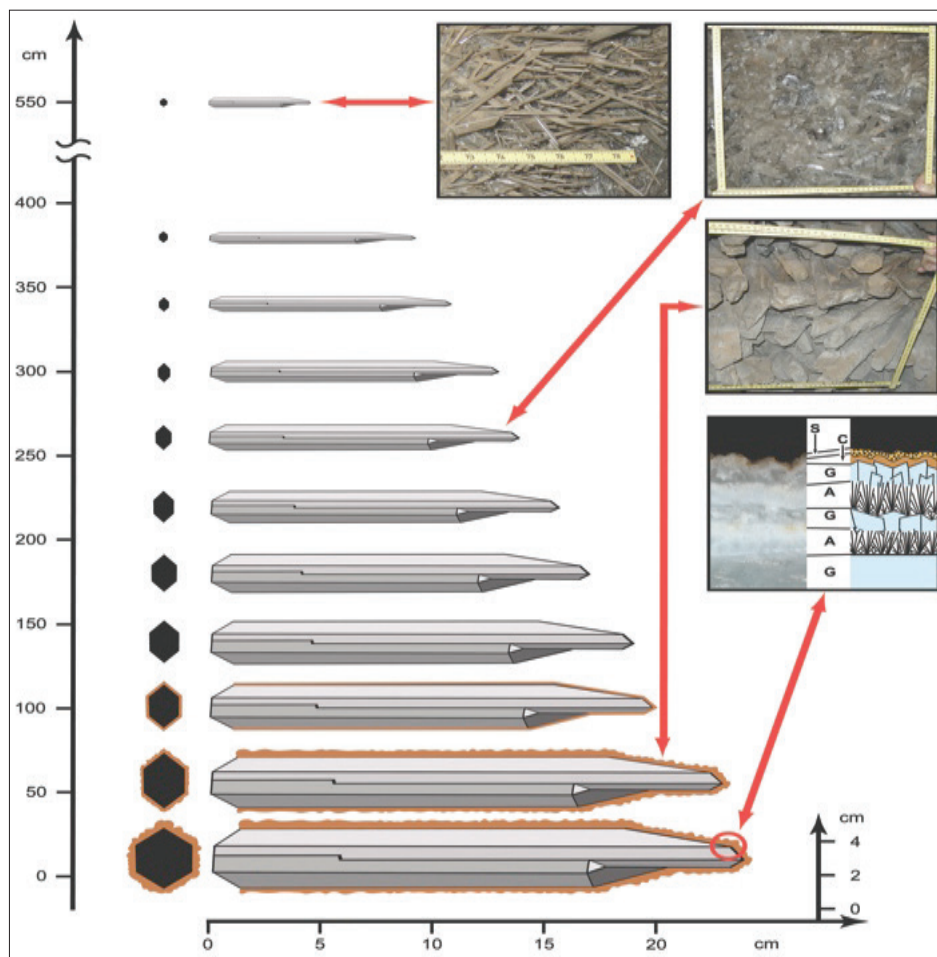


Fig. 5 Caratteristiche dimensionali e mineralogiche dei cristalli studiati

Fig. 5 Dimensional and mineralogical features of the studied crystals

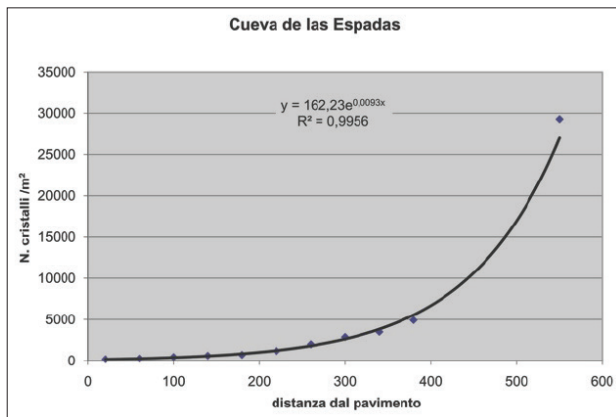


Fig. 6 Numero dei cristalli di gesso per metro quadrato in funzione della distanza dal pavimento

Fig. 6 Number of gypsum crystals for square meter as a function of distance from the floor

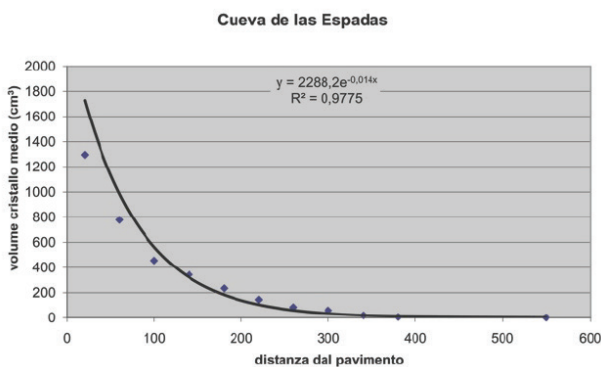


Fig. 7 Volume medio di un singolo cristallo in funzione della distanza dal pavimento

Fig. 7 Average volume of a single gypsum crystal as a function of distance from the floor

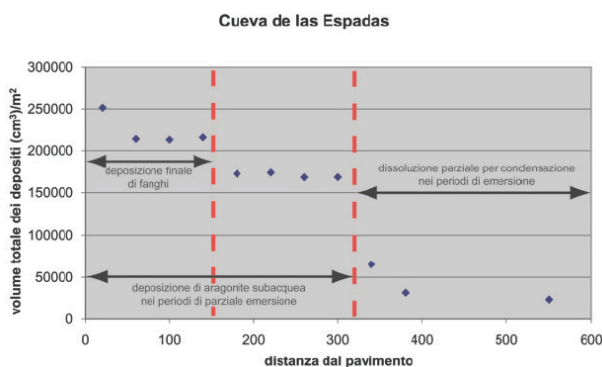


Fig. 8 Volume totale di solido depositato su un metro quadro di parete in funzione della distanza dal pavimento

Fig. 8 Total volume of deposited solid for square meter of wall as a function of distance from the floor

Lo studio delle inclusioni fluide lungo queste bande ha evidenziato come l'acqua connata in esse contenuta avesse una salinità molto maggiore di quella caratteristica delle inclusioni fluide delle aree non "zonate" (Garofalo et al., 2009).

Infine dai 320 cm al soffitto, i cristalli risultano essere di dimensioni variabili, con netta prevalenza di elementi relativamente piccoli (le cui dimensioni medie sono quelle riportate in Tab. 1), che però si alternano a cristalli più grandi, spesso parzialmente ridisciolti.

Questo tipo di gradazione è stata anche osservata sperimentalmente con prove di laboratorio impiegando una soluzione sottosatura 0,015 M di CaSO₄ lasciata evaporare in un becker.

Sulla base dei dati disponibili sono quindi stati realizzati dei grafici che riportano il numero di cristalli per metro quadrato (Fig. 6), il loro volume medio (Fig. 7) e il volume totale di deposito (Fig. 8) in funzione della distanza dal pavimento della grotta.

Sia il numero di cristalli per metro quadrato (Fig. 6) che il volume medio dei singoli cristalli (Fig. 7) hanno evidenziato una perfetta correlazione esponenziale (con un indice di correlazione rispettivamente di 0,9956 e 0,9775) con l'altezza dal fondo del lago terminale. Come era logico del resto attendersi dalla presenza di cristalli gradati verso l'alto, per il numero dei cristalli si tratta di una proporzionalità diretta, mentre per il volume medio di una proporzionalità inversa.

Più complesso risulta l'andamento del volume totale di solido depositato alle varie altezze: infatti il grafico (Fig. 8) può essere suddiviso in tre parti distinte in cui i volumi totali si mantengono praticamente costanti (o si riducono di pochissimo) con l'altezza: una prima dal fondo a 150 cm, una seconda tra i 150 e i 320 cm e infine quella sopra questo limite.

Questi tre segmenti corrispondono ad aree in cui si sono avuti processi differenti di accrescimento: tra 0 e 150 cm, infatti vi è stato il fenomeno di deposizione sul gesso di sedimenti incoerenti poi parzialmente cementati da calcite; nell'intervallo 150-320 si sono avuti processi che hanno portato alla deposizione di aragonite alternata a calcite all'interno del solfato; mentre oltre i 320 cm la deposizione ha interessato solo il gesso che però in molti casi è stato anche parzialmente ridisciolto a causa di fenomeni di condensazione in ambiente subaereo.

Discussione

Per cercare di capire come si sia sviluppata la gradazione dei cristalli della Cueva de las Espadas bisogna tener presente vari fattori, che in parte hanno agito disgiuntamente e in parte si sono sovrapposti gli uni agli altri causando la situazione finale che è stata appena descritta.

Il primo e più importante fattore è sicuramente la sovrassaturazione, che, come è noto, controlla direttamente la probabilità di nuova nucleazione e quindi il numero e la dimensione stessa degli elementi cristallini che si possono sviluppare in un dato ambiente.

Per poter avere una sovrassaturazione crescente verso l'alto, però, è necessario che i fluidi termali risalenti dal basso, di cui si è dimostrata la stabilità termica e l'omogeneità composizionale su un lungo periodo di tempo (García Ruiz et al., 2007; Garofalo et al., 2009), si siano modificati esclusivamente a livello di questa cavità e solamente nell'ultimo periodo di evoluzione della stessa.

Questo può esser stato possibile ipotizzando un'oscillazione della falda freatica esattamente in corrispondenza della grotta. Varie sono le evidenze che questo fenomeno sia effettivamente accaduto.

Una prima prova è fornita innanzitutto dalla recente scoperta di una nuova grotta, la Cueva Palacios al livello -90 (Beverly & Forti, 2010) che ha permesso di definire in maniera molto precisa che il livello piezometrico durante tutta l'evoluzione dei megacristalli di gesso non ha mai raggiunto questa cavità, pur essendole molto vicino, dato che la frangia capillare interferiva con la grotta stessa permettendo lo sviluppo di coralloidi di gesso subaerei. In pratica quindi per un lungo intervallo di tempo il livello di

base si è mantenuto appena 20 metri al di sopra la Cueva de las Espadas (Fig. 9A).

È stato poi stabilito che un primo abbassamento della tavola d'acqua (Fig. 9B) è avvenuto attorno a 15.000 anni fa. Infatti la datazione U/Th del primo livello di aragonite sviluppatosi all'interno delle pseudostalattiti al fondo del lago terminale della Cueva de las Espadas (Sanna et al., 2010; 2011) ha evidenziato che questo deposito, necessariamente correlato alla parziale emersione della cavità, è avvenuto 14.500 +/- 2000 anni BP.

Durante il processo di abbassamento del livello di base all'interno della Cueva de las Espadas si è quindi attivato un processo di evaporazione in corrispondenza della superficie del lago nella zona depressa della cavità che ha ovviamente portato ad un aumento della sovrassaturazione, che è risultata massima a livello dell'interfaccia acqua-aria e progressivamente si riduceva man mano che si raggiungeva il fondo del lago. Evidenze di fenomeni evaporativi sono innanzitutto la presenza sul soffitto e nelle zone più alte della cavità di evidenti ed esasperati processi di ridissoluzione dei cristalli di gesso a causa dei fenomeni di condensazione (Forti, 2010) e anche l'aumento di salinità verificato all'interno delle inclusioni fluide nelle zone più esterne dei cristalli stessi (Garofalo et al., 2010).

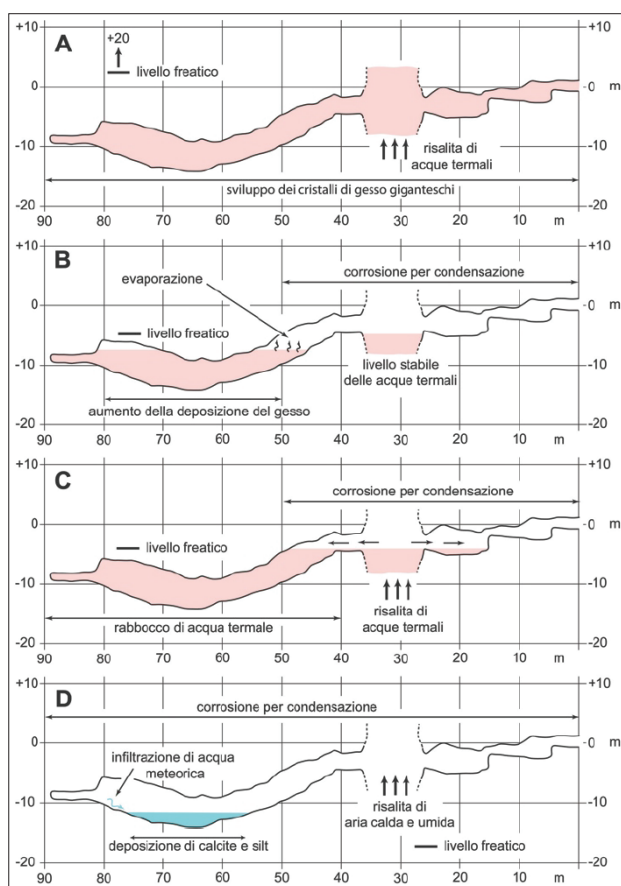


Fig. 9 Evoluzione nel tempo della piezometrica a livello del lago terminale della Cueva de las Espadas. **A:** inizialmente il livello di base era 20 metri sopra la grotta che conseguentemente risultava completamente riempita di acqua termale. In queste condizioni si sono sviluppati i grandi cristalli. **B:** l'abbassamento del livello piezometrico innesca da un lato la corrosione per condensazione nelle parti emerse mentre nelle zone più basse della grotta l'acqua, che rimane isolata, evapora facendo sì che la sovrassaturazione sia molto superiore in alto rispetto al fondo del lago; e questo induce una maggiore nucleazione verso l'alto e spiega la gradazione dimensionale dei cristalli. **C:** l'oscillazione della falda fa sì che periodicamente la parte finale della grotta sia riempita nuovamente di acqua termale. L'alternanza di periodi corrispondenti alle fasi B e C si ripete molte volte tra i 14.500 e i 7900 anni BP. **D:** la falda termale abbandona definitivamente la grotta e inizia ad infiltrarsi acqua meteorica.

Fig. 9 Evolution of the piezometric level in the "terminal lake" of the Cueva de las Espadas. **A:** the initial watertable was 20 metres over the cave that consequently was entirely filled by thermal water. In this condition the huge crystals developed. **B:** the lowering of the aquifer triggered condensation corrosion in emerged parts while in the lower areas of the cave, water, which remains isolated, evaporated causing a much higher supersaturation upward than at the bottom of the lake; this induced a greater nucleation upward and explains the high dimensional gradation of the crystals. **C:** the swinging of the groundwater led to a periodic filling of the cave with thermal water. The alternation of periods corresponding to phases B and C is repeated many times between 14,500 and 7900 years BP. **D:** the thermal water definitely abandoned the cave and meteoric water started to infiltrate into it.

Interessando solo un volume d'acqua relativamente modesto, la sola evaporazione, comunque, non avrebbe potuto giustificare la presenza di metri quadrati di cristalli gradati e inoltre il progredire del processo medesimo avrebbe rapidamente portato ad un aumento generalizzato della sovrasaturazione in tutta la massa d'acqua interessata con conseguente perdita della possibilità di mantenere la "gradazione dei cristalli". Per questo si deve postulare un meccanismo con cui l'acqua evaporata veniva in continuazione, o molto più probabilmente ad impulsi successivi, sostituita con nuova acqua termale. Il meccanismo più semplice che si possa ipotizzare è quello di una momentanea risalita del livello piezometrico all'interno della grotta (Fig. 9C).

Una conferma di questi episodi di risalita temporanea della falda termale è fornito dalle chiare bande di accrescimento presenti all'interno di molti dei cristalli che si trovano oltre i 350 cm sopra il livello del fondo del lago. Nel caso del cristallo di Fig. 4 si sono potuti riconoscere ben 17 episodi di questo tipo. Le oscillazioni della falda (Fig. 9B e C) sono continuate per un periodo abbastanza lungo fino a che l'acqua termale non è definitivamente scesa al di sotto del fondo del "lago terminale" della Cueva de las Espadas (Fig. 9D). Questo ha permesso all'acqua meteorica di infiltrarsi e accumularsi nella zona più profonda della grotta. In questa maniera il fondo del lago si è riempito di acqua dolce e quindi, per evaporazione e/o diffusione di CO₂, si è depositata della calcite su tutti i cristalli di gesso che si trovano al di sotto di 150 cm di altezza, che corrisponde evidentemente al livello in cui stazionava la superficie del lago di acqua meteorica. La datazione U/Th della crosta di calcite ha permesso di fissare l'abbassamento definitivo della falda termale e il conseguente ingresso di acqua meteorica a 7.900 anni BP (Sanna et al., 2010; 2011).

L'acqua meteorica è stata anche responsabile del trasporto e della sedimentazione del materiale siltoso-argilloso che è andato ad ingrossare ulteriormente i cristalli che si trovavano all'interno del lago. Tale materiale veniva poi cementato dalla contestuale precipitazione di calcite.

Nel tempo, l'afflusso di acqua meteorica è progressivamente diminuito, come chiaramente dimostrato dal fatto che l'accumulo di silt e argilla aumenta verso il fondo del lago e, al momento della scoperta della grotta all'inizio del '900, esso era già totalmente cessato.

Pur essendo stata presente solo per un breve lasso di tempo, quindi, l'acqua meteorica ha causato processi deposizionari che giustificano il molto maggiore volume di materiale depositato al fondo del lago rispetto alle zone più alte (Fig. 8), cosa questa che non sarebbe stata possibile giustificare sulla base della sola sovrasaturazione causata dall'evaporazione.

Conclusioni

Lo studio di dettaglio della gradazione dimensionale dei cristalli di gesso al fondo della Cueva de las Espadas ha permesso di evidenziare come l'oscillazione del livello di base avvenuta tra 15.000 e 8.000 anni fa sia stato il fattore fondamentale per l'evoluzione di questi cristalli. La variazione della falda a livello della cavità infatti ha favorito l'instaurarsi di un'alternanza di fenomeni di evaporazione, che coinvolsero relativamente piccoli volumi di acqua in corrispondenza del "lago terminale". A essi fecero seguito brevi periodi in cui le acque profonde risalenti, riallagarono quasi totalmente quest'area.

In questo contesto la sovrasaturazione risultò essere massima a livello dell'interfaccia acqua-aria e progressivamente registrò un calo verso le parti inferiori dove invece fu minima, limitando così la probabilità di nuova nucleazione e creando il gradiente osservato con una distribuzione continua di grossi individui nelle parti basse della parete che sfumano gradualmente verso l'alto in una densa concentrazione di cristalli più piccoli.

La successiva evoluzione, con l'abbandono totale della cavità da parte dell'acqua termale, è stata condizionata dall'ingresso di acqua meteorica che ha causato solo nelle zone più profonde la deposizione di materiali detritici fini cementati da calcite.

Anche quest'ultimo processo si è completamente esaurito con l'inizio dell'attività mineraria.

Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano la Compagnia Peñoles per aver permesso l'accesso alla Miniera di Naica e per tutti gli aiuti forniti durante il lavoro di campagna.



BIBLIOGRAFIA

- BERNABEI T., DAVILA A., FORTI P., 2011 – *Las cuevas de Naica: exploraciones e investigaciones realizadas por el Grupo La Venta entre 2006 y 2010*, Congresso Nazionale Messicano di Speleologia, in stampa.
- BEVERLY M., FORTI P., 2010 – *L'esplorazione della Grotta Palacios nella miniera di Naica* – Speleologia, 63: 46-49.
- DEGOUTIN N., 1912 – *Les grottes a cristaux de gypse de Naica*, Sociedad Científica Antonio Alzate, 32: 35-38.
- ERWOOD, R.J., KESLER, S.E., CLOKE, P.L., 1979 – *Compositionally distinct, saline hydrothermal solutions*, Naica Mine, Chihuahua, Mexico, Economic Geology, 74: 95-108.
- FORTI P., 2007 – *Studio della struttura interna di una stalagmite della Grotta delle Spade (Naica, Messico)*, Grotte e Dintorni, 6 (13): 3-20.
- FORTI P., 2010 – *Genesis and evolution of the caves in the Naica Mine (Chihuahua, Mexico)*, Zeit. fur Geomorf., 54, sup. 2: 285-306
- FORTI P., SANNA L., 2010 – *The Naica Project: a multidisciplinary study of the largest gypsum crystal of the world*, Episodes, 33, 1: 1-10.
- FORTI P., GALLI E., ROSSI A., 2008 – *Il sistema Gesso-Anidrite-Calcite: nuovi dati dalle concrezioni della miniera di Naica (Messico)*, 20° Congresso Nazionale di Speleologia, Iglesias, Aprile 2007, Memorie IIS, 21: 139-149.
- FOSHAG W., 1927 – *The selenite caves of Naica, Mexico*, American Mineralogist 12: 252- 232.
- GARCÍA-RUÍZ J.M., VILLASUSO R., AYORA C., CANALS A., OTÁLORA F., 2007 – *The Formation of Gypsum Megacrystals*, Geology 35, 4: 327-330.
- GAROFALO P.S., FRICKER M., GÜNTHER D., FORTI P., MERCURI A. M., LORETI M., CAPACCIONI B., 2010 – *Climatic control on the formation of gigantic gypsum crystals within hypogenic caves (Naica mine, Mexico)?*, Earth & Planetary Science Letters, 289 (3/4): 260-269.
- HILL C.A., FORTI P., 1997 – *Cave minerals of the World*, National Speleological Society, Huntsville: pp 463.
- LANG J.R., 1995 – *A geological evaluation of the Naica deposit*, Chihuahua, Mexico, Internal Report of Compañía Fresnillo, pp 109.
- MEGAW P.K.M., RUIZ J., TITLEY S.R., 1988 – *High-temperature, carbonate-hosted Pb-Zn-Ag (Cu) deposits of Northern Mexico*, Economic Geology, 83: 1856-1885.
- PANIERI G., FORTI P., GASPAROTTO G., SOLIANI L., 2008 – *Studio delle inclusioni solide della Grotta delle Spade (Naica, Messico)*, 20° Congresso Nazionale di Speleologia, Iglesias Aprile 2007 Memorie IIS, 21: 150-158.
- SANNA L., SAEZ F., SIMONSEN S., COSTANTIN S., CALAFORRA J.M., FORTI P., LAURITZEN S.E., 2010 – *Uranium-series dating of gypsum speleothems: methodology and examples*, International Journal of Speleology, 39(1): 35-46.
- SANNA L., FORTI P., LAURITZEN S.E., 2011 – *Preliminary U/Th dating and the evolution of gypsum crystals from Naica Caves (Mexico)*, Acta Carsologica, 40, 1: 17-28.
- STONE, J.G., 1959 – *Ore genesis in the Naica District, Chihuahua, Mexico*, Economic Geology, 54: 1002-1034.