

**STRONTIUM ISOTOPE RATIOS ($^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$) IN GYPSUM
SPELEOTHEMS FROM THE NAICA MINE CAVES
(CHIHUAHUA, MEXICO): GENETIC IMPLICATIONS
*GLI ISOTOPI DELLO STRONZIO ($^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$) NEGLI
SPELEOTEMI DI GESSO DELLE GROTTE DI NAICA
(CHIHUAHUA, MESSICO)***

FERNANDO GÁZQUEZ^{1,2}, JOSÉ MARIA CALAFORRA², ANTONIO GARCÍA-CASCO³,
LAURA SANNA⁴ & PAOLO FORTI⁵

Abstract

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of several gypsum speleothems from the caves of the Naica Mine (Chihuahua, Mexico) has been determined in order to evaluate the origin of the saline solution from which they precipitated. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the huge selenite crystals from the Cristales Cave (-290 m Level) and of the gypsum core of the “espadas” speleothems from the Espadas Cave (-120 m Level) are 0.707337 and 0.708343, respectively. These values are slightly higher than that of the carbonate host rock (0.7072) as well as that of the Tertiary felsic dikes emplaced in the carbonate sequence (0.7080). They are also lower than those expected for crystallization from seepage water solutions (>0.7090). Therefore, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values determined for the speleothems at Naica suggest that gypsum in these caves precipitated from a mixture of infiltration water and thermal water. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of gypsum speleothems is regarded as a useful indicator to infer the rela-

Riassunto

Con l'obiettivo di svelare l'origine delle soluzioni idrotermali da cui precipitarono gli speleotemi di gesso presenti nelle grotte della miniera di Naica (Chihuahua, Messico), è stato determinato in essi il rapporto isotopico di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Tale relazione, analizzata per i cristalli giganti della Cueva de los Cristales (Livello -290 m) e per gli speleotemi gessiferi della Cueva de las Espadas (Livello -120 m), è pari a 0,707337 e 0,708343, rispettivamente. Questi valori sono leggermente superiori a quelli della roccia carbonatica incassante (0,7072) e sono nell'intervallo dei rapporti misurati per i filoni mafici terziari messi in posto nella sequenza carbonatica (0,708). La relazione $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in questi gessi risulta invece inferiore a quanto aspettato nel caso di cristallizzazione a partire da acque di origine superficiale ($>0,709$), pertanto i rapporti isotopici ottenuti per questi cristalli suggeriscono che essi precipitarono da un miscuglio di acqua costituita da apporti di origine meteorica e sala-

¹ Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología, University of Valladolid, Parque tecnológico Boecillo, 47151, Valladolid, Spain, f.gazquez@ual.es

² Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Dpto. de Hidrogeología y Química Analítica. Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano, Ctra. de Sacramento s/n 04120 Almería, jmcalforra@ual.es

³ Dpto. de Mineralogía y Petrología. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-CSIC, Fuentenueva s/n. 18002, Granada, agcasco@ugr.es

⁴ Dipartimentpo di Scienze della Natura e del Territorio. Università degli Studi di Sassari, Via Piandanna 4, 07100 Sassari, Italia. speleokikers@tiscali.it

⁵ Istituto Italiano di Speleologia. Università di Bologna. Via Zamboni, 67, 40126 Bologna, Italia, paolo.forti@unibo.it

tive contribution of meteoric deep thermal water solutions during the genesis of the Naica's gypsum speleothems.

Keywords: strontium isotopes, gypsum speleothems, meteoric water, hydrothermal water, Naica.

Introduction

The caves of the Naica Mine (Chihuahua, Mexico) host some of the largest hydrothermal gypsum speleothems worldwide (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007; FORTI, 2010; GAROFALO *et alii*, 2010). In the Cueva de los Cristales (“Crystals Cave”), 290 m below the mine entrance huge selenite crystals up to 11 m in length are found (FORTI, 2010; FORTI & SANNA, 2010). Besides, Cueva de las Espadas (“Sword Cave”) at 120 m belowmine entrance was discovered at the beginning of the XXth century (FOSHAG, 1927; RICKWOOD, 1981; FORTI, 2010).

This small cave is home of the “espada” speleothems, consisting of prismatic selenite crystals covered by several layers of carbonate (aragonite and calcite) and gypsum (FORTI, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2012). Over the past decade, the mineralogy and some geochemical characteristics of these striking speleothems have been studied (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007; FORTI, 2010; GAROFALO *et alii*, 2010; SANNA *et alii*, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2011; 2012; 2013; GÁZQUEZ, 2012), as well as their mechanism of formation (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007; FORTI, 2010). In some of this work, the speleothems of Naica mine caves have been proposed as palaeoclimate indicators (GAROFALO *et alii*, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2011; 2012; 2013; GÁZQUEZ, 2012).

Nevertheless, some questions remain about the characteristics of the hydrothermal water that gave rise to gypsum speleothems precipitation in the Naica system. In fact, there are several unknowns about the geochemical nature of these speleothems, for instance, some aspects related to their isotopic composition. In the current work, we present the first results of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios obtained in the speleothems from the Naica mine, in particular from Cueva de las Espadas and Cueva de los Cristales. Our main aim has been to determine the precedence of the aqueous solution (shal-

moie saline di derivazione idrotermale relazionate con la risalita del acquifero di Naica. Il rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr potrebbe quindi essere utilizzato per valutare il contributo dell'apporto meteorico rispetto a quello delle soluzioni di origine profonda, durante la genesi degli speleotemi di gesso di Naica.
Parole chiave: isotopi dello stronzio, speleotemi di gesso, acque meteoriche e idrotermali, Naica.

Introduzione

Le cavità della miniera di Naica (Chihuahua, Messico) ospitano gli speleotemi gessiferi di maggior dimensione conosciuti a scala mondiale (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010; GAROFALO et alii, 2010). La Cueva de los Cristales (Grotta dei Cristalli, Livello -290 m), scoperta nel 2000, contiene cristalli di gesso selenitico fino a 11 m di lunghezza (FORTI, 2010; FORTI & SANNA, 2010). La scoperta della prima cavità a Naica però risale agli inizi del XX secolo, quando le gallerie minerarie intercettarono la Cueva de las Espadas (Grotta delle Spade, Livello -120 m; FOSHAG, 1927; RICKWOOD, 1981; FORTI, 2010). In questa grotta furono individuati speleotemi di gesso fino a 2 metri, e altri più ridotti nelle dimensioni ma costituiti da un nucleo di selenite ricoperto posteriormente da strati successivi di carbonato (aragonite e calcite) e gesso (FORTI, 2010; GÁZQUEZ et alii, 2012). Negli ultimi 10 anni sono state studiate la mineralogia e alcune caratteristiche geochimiche di questi impressionanti speleotemi (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010). Gli impressionanti speleotemi di queste grotte sono stati studiati da un punto di vista minerogenetico (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010; GAROFALO et alii, 2010; SANNA et alii, 2010; GÁZQUEZ, 2012; GÁZQUEZ et alii, 2011, 2012, 2013) come anche il loro meccanismo di formazione (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010). In alcuni lavori, poi, gli speleotemi di Naica sono stati proposti come indicatori paleoclimatici (GAROFALO et alii, 2010; GÁZQUEZ, 2012; GÁZQUEZ et alii, 2011, 2012, 2013). Tuttavia rimangono ancora aperte alcune questioni relative alle caratteristiche dell'acqua idrotermale che ha permesso lo sviluppo dei gessi di Naica. Infatti esistono ulteriori lacune riguardo la natura di questi speleotemi.

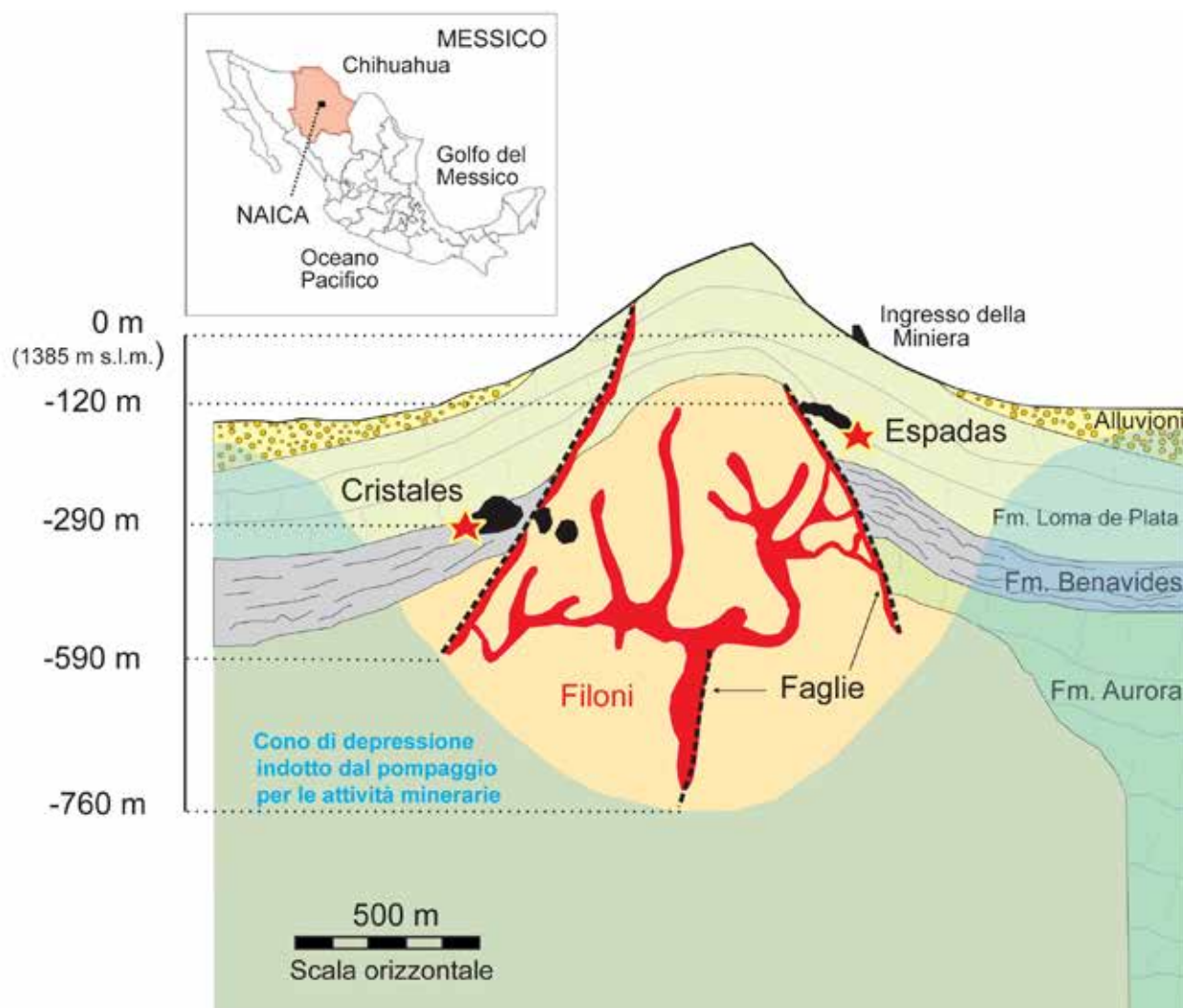


Fig. 1 - Location of the main caves in the Naica Mine in which gypsum speleothems have been studied as part of this study (Cueva de las Espadas and Cueva de los Cristales) / Localizzazione e sezione schematica del complesso di grotte della miniera di Naica, con l'ubicazione delle cavità che ospitano gli speleotemi gessiferi (Cueva de los Cristales e Cueva de las Espadas) studiati in questo lavoro.

lower vs. deeper) from which gypsum precipitated.

Geological setting

The Naica mining district, located in Chihuahua State, Northern Mexico, has been one of the most important areas for lead and silver production in the world since the middle of the XXth century (Fig. 1). At the Naica Mine, the mining activities are centered around extracting zinc and lead sulphides enriched in silver (RUIZ *et alii*, 1985). Up to 1 million tons of material are extracted each year from the mine resulting in 150 tons of silver and 50,000 tons of lead (GIULIVO *et alii*, 2007).

Nel presente studio si presentano i primi risultati sulla relazione $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ negli speleotemi di gesso della Grotta dei Cristalli e della Grotta delle Spade con l'obiettivo di determinare l'origine dell'acqua (meteorica o profonda) da cui segregarono.

Inquadramento Geologico

Il Distretto Minerario di Naica localizzato nel settore centrale dello Stato di Chihuahua, nel nord del Messico (Fig. 1) è stato una delle più importanti aree al mondo per la produzione di piombo e argento fino dalla metà del secolo diciannovesimo. Fino ad un milione di tonnellate di materiale sono estratte ogni anno fornendo 150

The entrance to the mine lies at 1385 m a.s.l. on the southern face of an anticline structure called Sierra de Naica. The current climate of the Naica region is typical of the Chihuahua desert with temperatures greater than 35-50 °C in summer but slightly colder than in the neighbouring deserts of Sonora and Mojave. Annual precipitation is less than 250 mm with most rainfall occurring in the monsoon season during late summer (HOY & GROSS, 1982). The regional stratigraphy comprises limestone and dolostone with interbedded clays and silts (Albian and Cenomanian) (STONE, 1959; FRANCO-RUBIO, 1978). Intrusive magmatic activity during the Tertiary is evidenced by felsic dikes in the carbonate series (ALVA-VALDIVIA *et alii*, 2003) (Fig. 1A). The contact between the groundwater and these igneous bodies created a hydrothermal system containing brines, which flowed along lines of weakness that follow the alignment of the dikes and faults (RUIZ *et alii*, 1985). These brines interacted with felsic materials and limestone, giving rise to new minerals (MEGAW *et alii*, 1988). In fact, the development of the natural cavities in the Sierra de Naica Mountain is closely related to the main faults in this system, the Naica Fault and the Montaña Fault (Fig. 1) (FORTI, 2010).

The gradual cooling of the aquifer water resulted in precipitation of low-temperature hydrothermal minerals such as quartz, calcite, aragonite, anhydrite, and eventually gypsum (ERWOOD *et alii*, 1979). Oxidation of metal sulphides enriched the groundwater in sulphates and led to precipitation of anhydrite at high temperature. Later, gradual cooling of the system caused dissolution of anhydrite, slightly supersaturating the water in gypsum below 58 °C (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007).

Methods

Sample CRI-01 comes from the outer part of a fragment of a huge selenite crystal that rested on the floor of the Cueva de los Cristales (-290 m Level; Fig. 2B). On the other hand, sample ESP-01 was taken from the selenite core of an “espada” speleothem of the Cueva de las Espadas (-120

tonnellate di argento e 50.000 tonnellate di piombo (GIULIVO et alii, 2007).

L'ingresso principale si trova a 1385 m s.l.m. nel versante sud della Sierra di Naica, una struttura ad anticlinale. Il clima attuale di Naica è tipico del deserto di Chihuahua con temperature superiori ai 35-50°C in estate, ma leggermente inferiori di quelle dei vicini deserti di Sonora e Mojave. Le precipitazioni annuali sono inferiori ai 250 mm con la grande maggioranza delle piogge che cade nella stagione monsonica alla fine dell'estate (HOY & GROSS, 1982).

La stratigrafia regionale comprende calcari e dolomie con intervallate argille a silt (Albiano-Cenomaniano) (STONE, 1959; FRANCO-RUBIO, 1978). Una attività magmatica intrusiva durante il Terziario è evidenziata da dicchi mafici all'interno della serie carbonatica (ALVA-VALDIVIA et alii, 2003) (Fig. 1A). Il contatto tra l'acqua freatica e il corpi ignei diede luogo a un sistema idrotermale di brine, che fluirono lungo linee di debolezza che seguono l'allineamento dei dicchi e delle faglie (RUIZ et alii, 1985). Queste brine interagirono con i materiali felsici e con il calcare, dando luogo a nuovi minerali (MEGAW et alii, 1988). Anche lo sviluppo delle cavità naturali nella Sierra di Naica è direttamente correlata alle principali faglie dell'area e, in particolare, alle faglie Naica e Montana (Fig. 1) (FORTI, 2010).

Il progressivo raffreddamento di queste soluzioni negli ultimi stadi diede origine alla precipitazione dei minerali idrotermali di bassa temperatura come il quarzo, la calcite, l'aragonite, l'anidrite e, alla fine, il gesso (ERTWOOD et alii, 1959). L'ossidazione dei solfuri metallici arricchì l'acqua in solfati e permise quindi la precipitazione di anidrite, ad alta temperatura, causando infine una leggera sovrassaturazione in gesso sotto i 58°C (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007).

Metodologia

Il campione di gesso (CRI-01) proveniente dalla Cueva de los Cristales (Livello -290, Fig. 2B) è stato estratto dalla superficie di un cristallo gigante che giaceva rotto sul suolo della cavità. Per quanto riguarda la Cueva de las Espadas (Livello -120), si analizzò un campione di gesso prelevato



Fig. 2 - Gypsum speleothems studied in this work: A) Cueva de las Espadas: samples were extracted from the inner gypsum spar of an “espada” speleothem (see main text and GÁZQUEZ *et alii*, 2012); B) Cueva de los Cristales: sample was taken from the inner central part of a huge selenite crystal (photo: La Venta and Speleoresearch & Films). / *Speleotemi di gesso studiati in questo lavoro: A) Cueva de las Espadas: i campioni provengono dal gesso che costituisce la parte interna di una concrezione a “spada” (spiegazione nel testo e in GÁZQUEZ et alii 2012); B) Cueva de los Cristales: i campioni sono stati presi dalla parte centrale di un grande cristallo di selenite (foto: La Venta e Speleoresearch & Films).*

m Level; Fig. 2A). These rare speleothems comprise a prismatic selenite “spar” covered by layers of carbonate (aragonite and calcite) and gypsum (FORTI, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2012b). Powdered subsamples were extracted by using a Dremel® drill. Subsequently, gypsum was gently crushed in an agate mortar.

Sample preparation and analyses were carried out at the Centro de Investigación Científica of the University of Granada (Spain). Samples (0.1 g) were dissolved in a mixture of HNO₃ and HF (3:2) in a Teflon reactor, overpressured and heated in a microwave. After total evaporation in presence of HNO₃, the residues were dissolved in 100 ml of 4% HNO₃. Separation of Rb and Sr were performed using resin BIORAD AG 50 W8 (200-400 μm). Analytical determination used a thermal ionization mass spectrometer (TIMS), Finnigan MAT 262 with multicollectors. Analyses were performed in static mode. Precision of the measurements was better than 0.0016% (2σ) for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, based on repeated measurements of the international standard WSE, which treatment was similar to that used for the gypsum samples. Reproducibility was calculated on the basis of successive measurements of a solution of the standard NBS-987 and was better than 0.00078% (2σ).

Results and discussion

The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios obtained from the speleothems of the Naica mine caves were 0.707337 (±2·10⁻⁶) for the crystal of Cueva de los Cristales and 0.708343 (±1·10⁻⁶) for the central gypsum core of the “espada” speleothems of Cueva de las Espadas. The differences observed between samples suggest that the solution from which gypsum precipitated in Cueva de las Espadas was slightly more radiogenic (higher ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio) than that which gave rise to gypsum in Cueva de los Cristales (lower ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio).

Due to the relatively high atomic mass of strontium, its stable isotopes are barely affected by isotopic fractionation as a consequence of geological and biological processes. As a result, the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio has

*dal nucleo di uno speleotema tipo “espada” (ESP-01) (Fig. 2A). Questi rari speleotemi sono costituiti da un cristallo prismatico di gesso ricoperto da veli successivi di carbonato di calcio (calcite e aragonite) e di gesso (FORTI, 2010, GÁZQUEZ *et alii*, 2012b). I campioni furono estratti manualmente usando un Dremel® e sono stati quindi triturati finemente in un mortaio di agata.*

La preparazione dei campioni e la loro analisi sono state eseguite nel Centro de Investigación Científica dell’Università di Granada. I campioni (0,1 g) sono stati disciolti in una miscela di HNO₃ e HF (3:2) dentro un reattore a pressione di Teflon scaldato in forno a microonde. Dopo la completa evaporazione in presenza di HNO₃, il residuo finale è stato disciolto in 100 mL di HNO₃ al 4%. La separazione di Rb e Sr è stata eseguita in colonne a scambio ionico con resina BIORAD AG 50 W8 (200-400 μm). Per la determinazione analitica è stato utilizzato uno spettrometro di massa a ionizzazione termica (TIMS), Finnigan MAT 262 con multi-collettore. La precisione analitica è stata maggiore del 0,0016% (2σ) per ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, sulla base di misure ripetute sullo standard internazionale WSE, il cui trattamento è stato simile a quello dei campioni, mentre la riproducibilità è stata maggiore di 0,00078 % (2σ) calcolata su successive analisi dello standard NBS-987 in dissoluzione.

Risultati e discussione

Il rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr negli speleotemi studiati è risultato pari a 0,707337 (±2·10⁻⁶) per il gesso della Cueva de los Cristales e a 0,708343 (±1·10⁻⁶) per quello della Cueva de las Espadas. La differenza osservata tra essi indica che la soluzione acquosa da cui precipitarono gli speleotemi della Cueva de las Espadas era leggermente più radiogenica (rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr maggiore) rispetto a quella della Cueva de los Cristales (rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr minore).

A causa della relativamente alta massa atomica dello stronzio, i suoi isotopi stabili sono poco influenzati dal frazionamento isotopico che deriva dai processi geologici e/o biologici. Pertanto il rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr è stato spesso utilizzato per determinare la

been widely utilized in order to determine the source of strontium in a great variety of geological materials (e.g., CAPO *et alii*, 1998). In fact, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in carbonate speleothems has been used as a palaeoclimatic proxy in recent works (FRUMKIM & STEIN, 2004).

The precipitation of selenite speleothems in the hypogenic caves of Naica is a consequence of upward flow of thermal water in the system (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007; FORTI, 2010).

During the first hypogenic stages, oxidation of metal sulphides enriched the groundwater in sulphates, resulting in precipitation of anhydrite at high temperature. In later phases, anhydrite started to dissolve as the aquifer temperature gradually decreased to around 58 °C (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007; FORTI, 2010). At this temperature, the solubility of anhydrite and gypsum are the same, whereas at lower temperatures, gypsum is the predominant mineral phase and so it precipitates as selenite crystals. The incredible size of the speleothems in the Naica mine is a consequence of the extremely slow nucleation and growth rate resulting from the constantly low level of saturation over a long period (GARCÍA-RUIZ *et alii*, 2007).

In spite of the fact that the genesis of the gypsum in Naica is linked to the rising of hydrothermal fluids coming from depth, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained suggest that strontium contained in these selenite speleothem came not only from the geothermal system but also from the surface. Thus, these strontium sources can split into two groups: (1) strontium contribution from depth or the geothermal origin, and (2) strontium transported by infiltration water coming from the surface.

The first group comprises both strontium derived from dissolution of the marine host rock and geothermal strontium related to the magmatic activity of the Naica system. Marine carbonate usually contains significant amounts of strontium so its dissolution is able to enrich the Naica aquifer water in this element.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of marine carbonate of Albian-Cenomanian age is around 0.7072

fonte dello stronzio in una grande varietà di materiali geologici (e.g. CAPO et alii, 1998). Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è stato anche utilizzato recentemente come proxy paleoclimatico (FRUMKIN & STEIN, 2004). L'origine degli speleotemi di gesso subacquei delle grotte ipogeniche di Naica è la conseguenza della risalita delle acque termali (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010). Durante i primi stadi ipogenici l'ossidazione dei solfuri metallici permise la formazione di una soluzione acquosa arricchita in solfati che, ad alte temperature, portò alla precipitazione dell'anidrite. Successivamente, grazie al progressivo raffreddamento del sistema fino a raggiungere circa i 58 °C iniziò la ridissoluzione dell'anidrite (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007; FORTI, 2010). A questa temperatura le solubilità dell'anidrite e del gesso sono uguali, mentre a temperatura inferiore il gesso diviene la fase minerale predominante e pertanto precipita come cristalli di selenite, generando una soluzione leggermente sovrassaturata rispetto al gesso. L'incredibile dimensione raggiunta dai cristalli di Naica è la conseguenza della nucleazione e della velocità di crescita estremamente lente a seguito del bassissimo grado di sovrassaturazione che si è mantenuto costante nel tempo (GARCÍA-RUIZ et alii, 2007).

Sebbene la genesi di questo gesso sia legata alla risalita di fluidi idrotermali relazionati con il sistema di fratture della Sierra di Naica, i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ottenuti per questi speleotemi, suggeriscono che lo stronzio contenuto nel gesso non proviene esclusivamente dal sistema termale profondo. Le fonti che potrebbero apportare questo elemento alla soluzione sono varie e possono essere classificate in due gruppi: (1), quello profondo o geotermale e, (2) quello relazionato con l'acqua d'infiltrazione superficiale.

Nel primo gruppo rientrano sia lo stronzio proveniente dalla dissoluzione della roccia incassante, di origine marina, quanto quello di origine termale, relazionato con il sistema magmatico sotto la Sierra di Naica. La dissoluzione della roccia carbonatica incassante di età Albian-Cenomaniano potrebbe aver contribuito in modo importante all'arricchimento di stronzio dell'aquifero. Il valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per i carbonati mari-

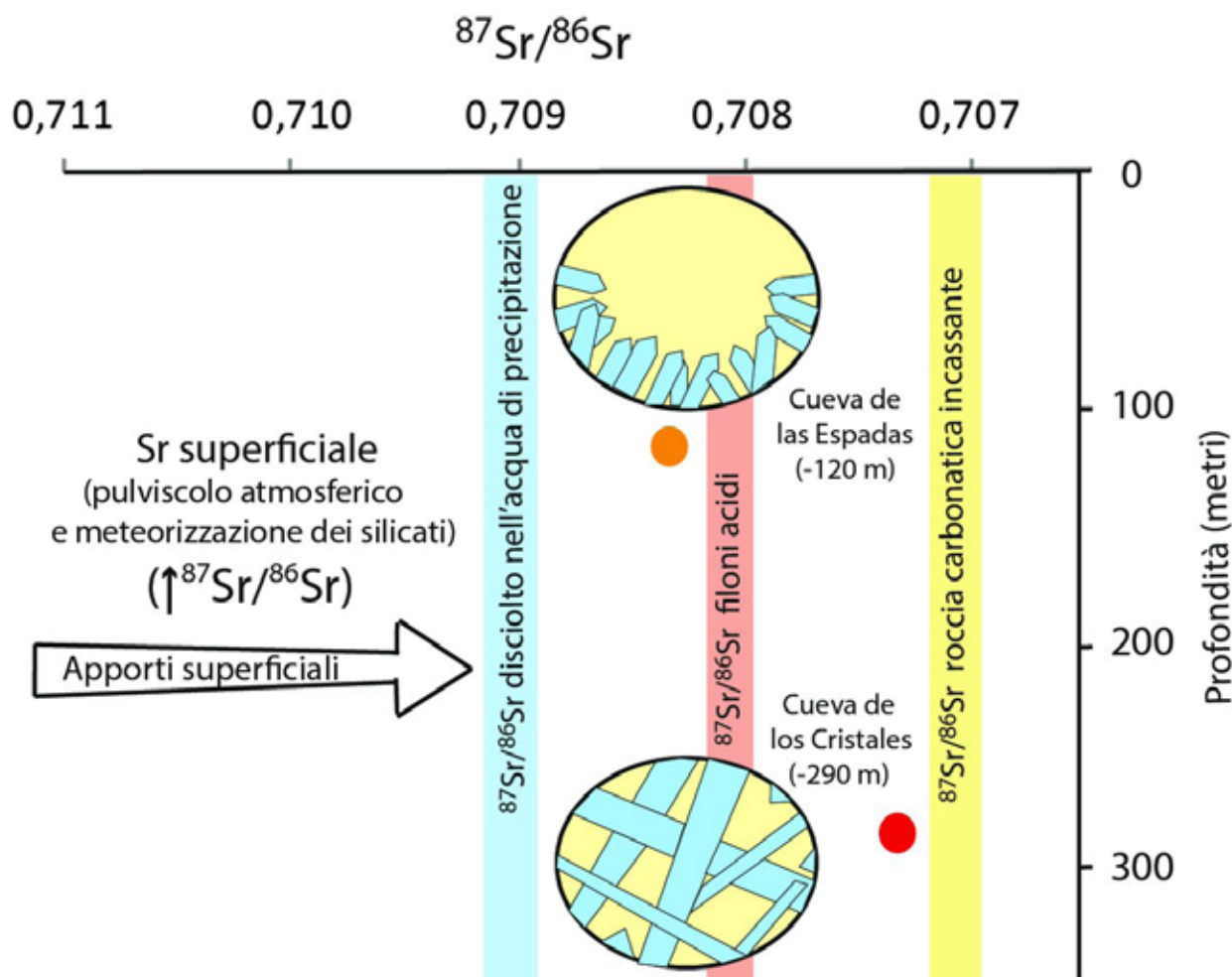


Fig. 3 - Isotopic signature of strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in gypsum speleothems from Cueva de las Espadas and Cueva de los Cristales. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the Albian-Cenomanian carbonate host rock (0.7072; BURKE *et alii*, 1982), in the Tertiary felsic dikes (0.708; RUIZ *et alii*, 1985) and the value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the rainfall in New Mexico (above 0.709; CAPO *et alii*, 1998) have been represented. Strontium coming from weathering silicates in the soil over the caves usually shows values higher than 0.709, as well as the non-marine atmospheric dust and dissolved aerosols in meteoric water (CAPO *et alii*, 1998) / *Composizione isotopica dello stronzio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) contenuto nel gesso degli speleotemi della Cueva de las Espadas e della Cueva de los Cristales. Si includono inoltre i rapporti medi della roccia carbonatica incassante di età Albian-Cenomaniano (0,7072; BURKE et alii, 1982), dei filoni mafici terziari (0,708; RUIZ et alii., 1985) e dell'acqua di precipitazione in Nuovo Messico (maggiore di 0,709; CAPO et alii, 1998). Gli apporti di stronzio provenienti dalla meteorizzazione dei silicati nel suolo spesso presentano valori superiori a 0,709, uguali alla polvere atmosferica di provenienza non-marina e dello stronzio disciolto nell'acqua meteorica (CAPO et alii, 1998).*

(BURKE *et alii*, 1982), slightly below the isotopic values obtained from the speleothems of Naica. Besides, water flowing through fractures and in contact with intrusive felsic dikes can undergo enrichment in metals, including strontium. In fact, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the dikes was established to be around 0.70800 by RUIZ *et alii* (1985). This value is in the range of the isotopic signature obtained in the speleothems of

ni precipitati in questo piano del Cretaceo è di circa 0,7072 (BURKE et alii, 1982), leggermente più basso dei valori ottenuti per i gessi di Naica.

Al contrario, l'acqua che circolava tra le fratture e stava in contatto con i filoni mafici, ha potuto arricchirsi in metalli, tra cui appunto lo stronzio.

Di fatto, la relazione isotopica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di questi filoni è stata misurata in circa 0,708

the caves of Naica (Fig. 3).

Regarding contributions coming from the surface, dissolved strontium in the solution could be a mixture of strontium dissolved in meteoric water, strontium contained in aerosols and atmospheric dust or strontium coming from weathering of silicates in the soil overlying the caves.

As for dissolved strontium in meteoric water, earlier studies reported $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values higher than 0.709 in the rainfall in southern New Mexico, close to the Naica setting. On the other hand, the typical $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the atmospheric dust in this geographical area are in all cases higher than 0.709 (CAPO *et alii*, 1998).

Finally, weathering of silicates in soils usually supplies isotopically enriched strontium (elevated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio) (CAPO *et alii*, 1998), due to the high ^{87}Rb concentration frequently contained in silicates, like clay minerals, which are precursors of radiogenic strontium (^{87}Sr).

Consequently, at least in the case of the speleothems from Cueva de las Espadas, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is between the typical values of the radiogenic sources coming from the surface and the values of the geothermal reservoir and the carbonate host rock in which these caves are formed. As a result, it can be postulated that the saline solution that gave rise to the selenite speleothems of Naica was a mixture of ancient water coming from depth (impoverished in radiogenic isotopes of strontium) and infiltration water of superficial origin (enriched in radiogenic isotopes of strontium) (Fig. 3).

The same conclusion has been recently reached by GÁZQUEZ *et alii* (2013) who studied the stable isotopes of hydration water of the selenite speleothems of the Naica caves.

The age of some speleothems of the Naica mine caves has been recently determined by means of U-Th dating (SANNA *et alii*, 2010). This geochronological study suggests that the selenite crystals of Cueva de los Cristales grew at least along the last 200 ka BP, whilst the speleothems of Cueva de las Espadas precipitated over the last Glacial period (57 ka BP) and the Holocene (SANNA

Ruiz et alii, 1985), ovvero nell'intervallo dei valori ottenuti per i campioni degli speleotemi (Fig. 3).

Riguardo gli apporti di acque superficiali, lo stronzio proveniente dalle acque di infiltrazione può derivare da quello disciolto nelle piogge, contenuto nell'aerosol, trasportato nel pulviscolo atmosferico o semplicemente proveniente dalla meteorizzazione dei silicati nel suolo sopra le grotte.

Nel caso del contenuto disciolto nelle acque di precipitazione, studi precedenti hanno mostrato valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superiori a 0,709 in acqua piovana raccolta al sud del Nuovo Messico, poco distante da Naica.

*D'altra parte, il pulviscolo atmosferico in quest'area di solito presenta valori sempre superiori a 0,709, mentre la meteorizzazione dei silicati nel suolo in genere da luogo a valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativamente elevati (CAPO *et alii*, 1998) a causa dell'alto contenuto nei silicati di ^{87}Rb , che è il precursore dello stronzio radiogenico (^{87}Sr).*

Di conseguenza, e almeno nel caso degli speleotemi analizzati nella Cueva de las Espadas, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato si localizza tra le fonti più radiogeniche, provenienti dalla superficie, e quelle dell'acquifero termale e della roccia incassante, perciò si può ammettere come ipotesi che l'acqua che generò questi speleotemi fosse un mix di acque di provenienza profonda (con un segnale isotopico di stronzio poco radiogenico) e d'infiltrazione di origine superficiale (con valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ più elevati) (Fig. 3).

*Le stesse conclusioni sono state recentemente ottenute da GÁZQUEZ *et alii* (2013) che hanno studiato gli isotopi stabili dell'acqua di idratazione dei cristalli di selenite delle Grotte di Naica.*

*Le età degli speleotemi sono state stimate recentemente mediante datazione U-Th (SANNA *et alii*, 2010).*

*I dati geocronologici indicano che il gesso della Cueva de los Cristales precipitò durante gli ultimi 200 mila anni come età minima, mentre quelli attualmente presenti nella Cueva de las Espadas si formarono durante l'ultimo periodo glaciale (57 ka BP) e l'Olocene (SANNA *et alii*, 2010). Questi speleotemi sono stati recentemente proposti*

et alii, 2010). The speleothems of the caves of the Naica mine have been recently proposed as paleoclimatic proxies (GAROFALO *et alii*, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2011; 2012; 2013; GÁZQUEZ, 2012). Following this line of research, the detailed study of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the gypsum speleothems of Naica will enable to know the hydrogeochemical evolution of the aquifer of Naica over the past 200 ka. Particularly, the changes in the contributions of meteoric against saline water from the deep aquifer will be inferred.

Conclusions

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the selenite speleothems of the Naica caves have revealed mixing of deep thermal groundwater and shallower fresh meteoric water during their precipitation. On the other hand, the differences observed between the speleothems of Cueva de las Espadas (-120 m) and Cueva de los Cristales (-290 m) suggest greater contribution of the thermal reservoir of the Naica aquifer in Cueva de los Cristales than in Cueva de las Espadas, 170 meters shallower, which was more influenced by the shallower circulation of the Naica aquifer.

Acknowledgements

Financial support for this work was made available through the "PALAEOGY" International Collaboration Project (CGL2006-01707/BTE Ministry of Science and Innovation, Spain and FEDER funds of EU), Spanish Science grant AP-2007-02799, funding from the Water Resources and Environmental Geology Research Group (University of Almería) and the "RLS Exomars Science" Project (Ministry of Science and Innovation, Spain and FEDER funds of EU). The authors would like to thank the Peñoles Company for allowing access inside the Naica Mine and for their support during field work. Logistics was carried out by "NAICA PROJECT" Speleoresearch and Films of Mexico City in co-operation with La Venta Exploring Team (Italy). Photographs of Naica caves were kindly provided by La Venta and S/F Archives.

come indicatori paleoclimatici (GAROFALO *et alii*, 2010; GÁZQUEZ *et alii*, 2011, 2012, 2013; GÁZQUEZ 2012). *Dentro questa linea di ricerca, lo studio dettagliato dei rapporti isotopici dello stronzio negli speleotemi di Naica permetterà di conoscere quale fu l'evoluzione idrochimica dell'acquifero e il mescolamento delle soluzioni acquose di varia origine durante gli ultimi 200 ka.*

Conclusioni

Lo studio della relazione isotopica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei gessi delle grotte di Naica ha rivelato che questi speleotemi precipitarono da soluzioni costituite da acqua di origine superficiale infiltrata nel massiccio e mescolata con soluzioni profonde di carattere idrotermale.

D'altro canto, le differenze osservate tra i gessi della Cueva de las Espadas (Livello -120 m) e quelli della Cueva de los Cristales (Livello -290 m) potrebbero essere relazionate con un maggior contributo da parte dell'acquifero termale per le grotte più profonde (Cueva de los Cristales), mentre la Cueva de las Espadas, 170 metri più superficiale, risulta maggiormente influenzata da acque di origine meteoriche.

Ringraziamenti

Questo studio è stato finanziato con i fondi del Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental dell'Università di Almería (Spagna), dal Progetto "PALAEOGY" (CGL2006-01707/BTE), dalla borsa di studio predottorale AP-2007-02799, finanziata dall' Environmental Geology Research Group (Università di Almería) e il Progetto "RLS Exomars Science" (Ministero della Scienza e Innovazione della Spagna e fondi FEDER della Comunità Europea).

Gli Autori ringraziano la Compagnia Peñoles Company per aver consentito l'accesso alla Miniera di Naica e per il supporto fornito durante il lavoro di campagna. La logistica è stata curata dal "PROYECTO NAICA" di Speleoresearch and Films of Mexico City in co-operazione con La Venta Esplorazioni Geografiche (Italia).

Le fotografie delle grotte di Naica sono state gentilmente fornite dagli archivi La Venta e S/F.

References / Citazioni bibliografiche

- ALVA-VALDIVIA L.M., GOGUITCHAICHVILI A. & URRUTIA-FUCUGAUCHI J., (2003), *Petromagnetic properties in the Naica mining district, Chihuahua, Mexico: Searching for source of mineralization*. Earth Planets Space 55, pp. 19-31.
- BURKE W.H., DENISON R.E., HETHERINGTON E.A., KOEPNICHK R.B., NELSON, H.F. & OTTO J.B., (1982), *Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time*. Geology 10, pp. 516-519.
- CAPO R.C., STEWART B.W. & CHADWICH O.A., (1998), *Strontium isotopes as tracer of ecosystems processes: theory and methods*. Geoderma 82, pp. 197-225.
- ERWOOD R.J., KESLER S.E. & CLOKE P.L., (1979), *Compositionally distinct, saline hydrothermal solutions, Naica Mine, Chihuahua, Mexico*. Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists 74, pp. 95-108.
- FORTI P., (2010), *Genesis and evolution of the caves in the Naica mine (Chihuahua, Mexico)*, Zeitschrift für Geomorphologie 54(2), pp. 115-135.
- FORTI, P. & SANNA, L., (2010), *The Naica project. A multidisciplinary study of the largest gypsum crystal of the world*. Episodes 33(1), pp. 23-32.
- FOSHAG W., (1927), *The selenite caves of Naica, Mexico*. American Mineralogist 12, pp. 252- 232.
- FRANCO-RUBIO M., (1978), *Estratigrafía del Albiano-Cenomaniano en la región de Naica, Chihuahua*, Revista Instituto Geológico (México) 2, pp. 132-149.
- FRUMKIN A. & STEIN M., (2004), *The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem*. Earth and Planetary Science Letters 217, pp. 451-464.
- GARCÍA-RUIZ J.M., VILLASUSO R., AYORA C., CANALS A. & OTÁLORA F., (2007), *Formation of Natural Gypsum Megacrystals in Naica, Mexico*. Geology 35(4), pp. 327-330.
- GAROFALO P.S., FRICKER M., GÜNTHER D., MERCURI A.M., LORETI M., FORTI P. & CAPACCIONI B., (2010), *A climatic control on the formation of gigantic gypsum crystals within the hypogenic caves of Naica (Mexico)?*. Earth and Planetary Science Letters 289, pp. 560-569.
- GÁZQUEZ F., CALAFORRA J.M., SANNA L. & FORTI P., (2011), *Espeleotemas de yeso: ¿Un nuevo proxy paleoclimático?*, Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica 105 (1-4), pp. 15-24.
- GÁZQUEZ F., (2012), *Registros paleoambientales a partir de espeleotemas yesíferos y carbonáticos*. PhD Thesis. Universidad de Almería, pp. 381.
- GÁZQUEZ F., CALAFORRA J.M., FORTI P., RULL F. & MARTÍNEZ-FRÍAS J., (2012), *Gypsum-carbonate speleothems from Cueva de las Espadas (Naica mine, Mexico): mineralogy and palaeohydrogeological implications*, International Journal of Speleology 41 (2), pp. 211-220.
- GÁZQUEZ F., CALAFORRA J.M., HODELL, D., SANNA L. & FORTI P., (2013), *Isotopes of gypsum hydration water in selenite crystals from the caves of the Naica mine (Chihuahua, Mexico)*. Proc. Int. Congr. Spel. Brno. (submitted).
- GIULIVO I., MECCHIA M., PICCINI L. & SAURO F., (2007), *Geology and hydrogeology of Naica*: In Forti P., (ed.), *Le Grotte di Naica: Esplorazione, documentazione, ricerca*, pp. 49-50. Bologna.
- HOY R.N. & GROSS G.W., (1982), *A baseline study of oxygen 18 and deuterium in the Roswell, New Mexico groundwater basin*, New Mexico Water Resources Research Institute 144, pp. 95.
- 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, pp. 1856-1885.
- RUIZ J., BARTON M., & PALACIOS H., (1985), *Geology and geochemistry of Naica, Chihuahua Mexico*. AIME Preprint 85-43, pp. 6.
- SANNA L., SAEZ F., SIMONSEN S., CONSTANTIN 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), pp. 35-46.
- SANNA L., FORTI P. & LAURITZEN S.E., (2011), *Preliminary U/Th dating and the evolution of gypsum crystals in Naica caves (Mexico)*. Acta Carsologica 40(1), pp. 17-28.
- STONE J.G., (1959), *Ore genesis in the Naica District, Chihuahua, Mexico*. Economic Geology 54(6), pp. 1002-1034.