

Krystallgrotta i Naica

Stein-Erik Lauritzen

Første gang jeg så fotos fra Krystallgrotta i Naica (*Cueva de los Cristales*) i et fargetrykt magasin, hvor et menneske ikledd en slags romdrakt sto på en glassaktig krystall så stor som en trestamme, fikk jeg som de fleste andre, to tanker i hodet. For det første at dette var da et fantastisk sted og et uhyggelig ugjestmildt miljø, og for det andre at hit kommer jeg nok aldri. Jeg fikk ikke med meg at studiene av denne lokaliteten ble drevet av den italienske utforskningsgruppen *la Venta*, og heller ikke at denne gruppen drives av to speleolog-kolleger jeg kjenner godt, Paolo Forti og Giovanni Badino. Paolo er en av hovedforfatterne av boka "*Cave Minerals of the World*" og har med sin bakgrunn som kjemiker viet sitt liv til studiet av grottemineraler og de lavtemperaturprosesser som danner dem. Giovanni er interessert i grotters fysikk og har arbeidet i grotter av svært forskjellig slag, fra ferske lavatunneler, isbregrotter (bl.a på Svalbard) og nå i badstugrotta i Naica. Jeg var ikke klar over dette før Paolo helt overraskende spurte meg om jeg ville være med i teamet og stå for den radiometriske dateringen av krystalldannelsen. Dette var jo "*an offer you cannot refuse*", og enden – eller egentlig begynnelsen - på visa ble at jeg var på plass i Chihuahua i september 2007.

Cueva de los Cristales (figur 1) er opprinnelig en spalteformet karsthule utviklet langsmed en forkastning og som forholdene har omdannet til et gigantisk druserom. Rommet ligger i Naica – gruva i nærheten av byen Chihuahua i Nord-Mexico. Byen ligger ca 1300 m.o.h. Gruva drives på hydrotermale Pb-Zn-Cu sulfider, hvorav det er den sterkt sølvholdige blyglansen som er hovedproduktet. Naica-gruva er dermed en av de største sølvgruvene i Mexico (figur 2). Gråberget er dolomitt fra krittiden, og i dolomitten har altså varmt grunnvann etset ut hulrom, det vi kaller hypogene grotter – grotter dannet uten kontakt med overflatevann. Dolomitten inneholder blant annet synsedimentær anhydritt, noe som er viktig for dannelsen av kjempekrystallene.

Tidligere druserom i Naica

Gruva er i dag drevet ned til 760 m dyp hvor bergtemperaturen er over 60°C. Arbeidsforholdene er derfor nesten utholdelige og er avhengig av at grunnvannet pumpes ned og at stoffen tilføres kald luft slik at arbeidsstedet lokalt kommer ned i 30-35°C. Det opprinnelige grunnvannsnivået lå ca. 130 m under overflaten. Like over dette brøt man i 1911 inn i et langt, spalteformet druserom som blant annet inneholdt rosetter av nesten 2 m lange, sverdformede gipskrystaller. Det 100 m lange rommet ble døpt *Cueva de los Espadas* – Sverdenes Grotte. Dette var på den tiden blant de største gipskrystallene som fantes, og på tross av at rommet ble avstengt og fredet, ble krystallene plyndret ganske grundig. Tjuvgodset befinner seg i store museer rundt om i verden og på mineralmarkedet.

Nye krystallgrotter

Det skulle gå nesten 90 år før noe virkelig stort skjedde i 2000 da gruvearbeidere på ca. 300 m dyp brøt inn i et nytt druserom, som må ha blitt tørrlagt da pumpingen passerte dette nivået omtrent i 1980. De to gruvearbeiderne som oppdaget dette rommet må ha hatt en himmelsk opplevelse. Her var ikke krystallene 2 m *lange*, men 2 m i *diameter* og glinsende transparente! Med erfaringen fra Espadas ble dette rommet sikret med en solid jærndør, og det ble satt opp et lite amfiteater i isolerglass, slik at besøkende kunne se inn i druserommet uten å måtte gå inn iden. Et noe mindre rom som er nesten gjengrodd av gips, *Ojo del Regina* – Dronningens Øye –

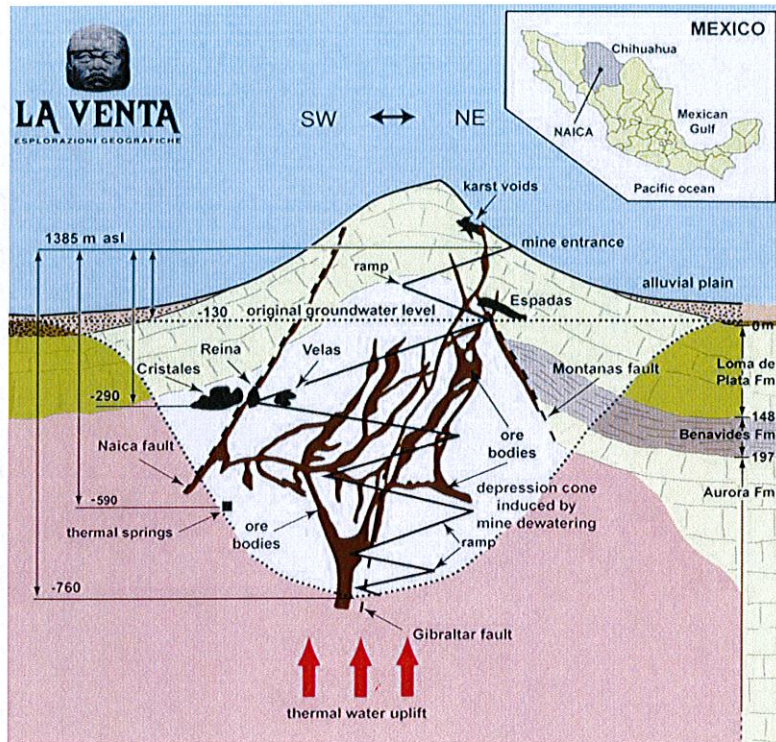


Figur 1. Interiør fra Cueva de los Cristales. Foto: S.E. Lauritzen.

ligger ca. 100 m unna og i samme nivå. Gipsmassen er her gjennomvannet av en forkastning. Noe høyere opp i gruva finnes enda ett druserom, *Cueva de las velas* – Seilenes grotte. Ytterligere en ny krystallgrotte, dessverre overtrekt med steinstøv fra gruvedriften ble oppdaget i 2008. Lite er kjent om den foreløpig.

Da krystallgrotta først ble åpnet, var temperaturen noe over 50°C og luftfuktigheten nær 100 %. Disse forholdene er viktige for bevaringen av gipskrystallene men nesten uutholdelige for mennesker. For en nordmann er vel 50 grader ei ganske kald badstue, selv om fuktigheten gjør at det føles varmere. Å sitte i ei badstue er en ting, men å *arbeide* der er noe helt annet – prøv sjøl, skriv norsk stil i badstua så skal du se hvor mange linjer du får til! Jeg har hatt korte turer i bare t-skjorte i cristales-grotta, men 5- 7 minutter er maksimum av hva en saunaentusiast kan klare! Problemet er at når en kommer ut av rommet, så er stollen utenfor ca. 30 grader – det er ikke noe sted en kan kjøle seg ned igjen. Uten vifter, is og kaldt drikke ville en fått heteslag.

Ut fra dette forstår vi at temperaturgradienten nedover i jordskorpa, som vanligvis er 1-2°C per 100 m dyp, må være mye større enn dette i Naica. I Kongsberg for eksempel går de dypeste delene av gruva ned til 1070 m under dagen hvor temperaturen er ca. 17°C. I Naica er den altså 60°C ved 500 m under dagen. Grunnen til et slikt avvik er at det i dypet under Naica ligger et magmakammer som stammer fra eocen, men som fremdeles er varmt. Sulfidmineraliseringen skriver seg herfra. Grunnvannet er kunstig pumpet ned, og gruvegangene er avkjølt av kald luft slik at området rundt Cueva de los Cristales ligger på 40-45°C. I oppholdsrommet utenfor Cristales, hvor det er aktiv ventilasjon, er temperaturen litt under 30°C.



Figur 2. Geologisk snitt igjennom Naica- gruva.

Logistikk i et drepende miljø

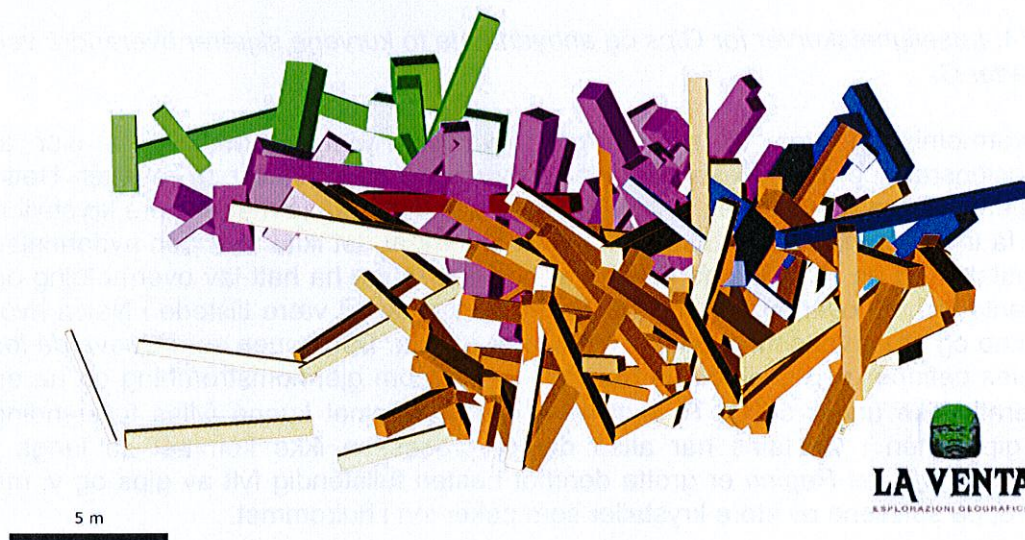
La Venta teamet har derfor utviklet utstyr for å kunne holde kropp og hode kaldt nok til å arbeide der inne. Her må altså varmen holdes ute! Mot kroppen bæres et slags undertøy med innsydde isposer; de taes rett ut av fryseren. Utenpå isundertøyet bæres en varmeisolerende overall av tynt nylonstoff. Ansiktet kan beskyttes med en balaklava. Det pussige er at en her må ikle seg vintertøy ikke for å holde kulda ute, men inne! For ytterligere å hindre oppvarming bæres et kaldluftaggregat på ryggen med pustemaske. Med dette utstyret kan en arbeide noenlunde komfortabelt i ca 1 time. Jeg har totalt hatt nesten 4 timer "bunntid" i Cristales med dette utstyret. Jeg fant at med en ispose inni hjelmen kunne hodet holdes ekstra kaldt. Kamera, og ikke minst briller, må legges i plastpose og tempereres minst en time i rommet før en selv går inn, for alt som er kjølig, dugger. Et av kjennetegnene på gips er jo den lave hardheten (2 på Mohs skala), at den kan risses med neglen. Inne i Cristales virker ikke denne enkle testen, for neglene blir jo tilsvarende bløte i varmen! Det brukes også spesialsko med myke såler for å minimalisere slitasje.

På ekspedisjonene har la Venta teamet egen lege som holder nøye oppsyn med kroppstemperatur, blodtrykk og puls og pålegger karantene tid med sikker margin for å hindre akkumulerende overoppheting. Er en for varm, trengs nesten 3 timer i "kjøleteltet" før en slipper inn igjen, og da kan fort en arbeidsdag forsvinne i venting.

Å bevege seg i grotta er som å klatre i en gigantisk tømmerkasse eller mikado, hvor altså tømmeret er gipskrystaller hvorav den største er 2 m i tverrmål og nesten 12 m lang. Gipsen er glassklar og overflaten sterkt reflekterende som i et isslott. Rommet inneholder to typer krystaller: lange "enkrystaller" og uregelmessige rosetter. Selve druserommet er omtrent 30 m langt, linseformet og ligger på skrå. Volumet er kartlagt til mellom 5000 og 6000 m³. Dolomittveggen er dekt av et lag jern- og manganoksyder, og gipskrystallene har så vokst på dette belegget. Mange av "småkrystallene" som henger i taket veier langt over 100 kg og har knivskarpe kanter. Jeg tenkte i mitt stille sinn at om en av dem falt ned, ville det bli en om ikke uvanlig,

men også meget effektiv guillotine! Cueva de los Cristales er ikke noe trygt sted og de lokale HMS-bestemmelsene sier også at ingen skal være inne når salvene går i gruva. Men på tross av sprengningsarbeid i stollene på ulike nivå rundt rommet har få av disse tak-krystallene falt ned.

Alle de store krystallene er kartlagt og plassert i en 3D modell, 149 til sammen (figur 3). En regner at volumet av de stavformede kjempekrystallene utgjør mer enn 90 % av den totale mengden gipskrystaller i rommet, slik at rosettene faktisk bare utgjør en beskjeden del. Cueva de los Cristales er dominert av kjempekrystaller. Den nøyaktige 3D kartleggingen har vist at krystallene faller i to hovedgrupper når det gjelder orientering, og dette kan indikere at det kanskje er flere generasjoner av dem. Rosettdannelsene tyder også på at det har vært en periode med raskere nukleasjonsrate (høyere overmetning) enn under veksten av de store som må ha foregått under lavere overmetning og svært konstante forhold.

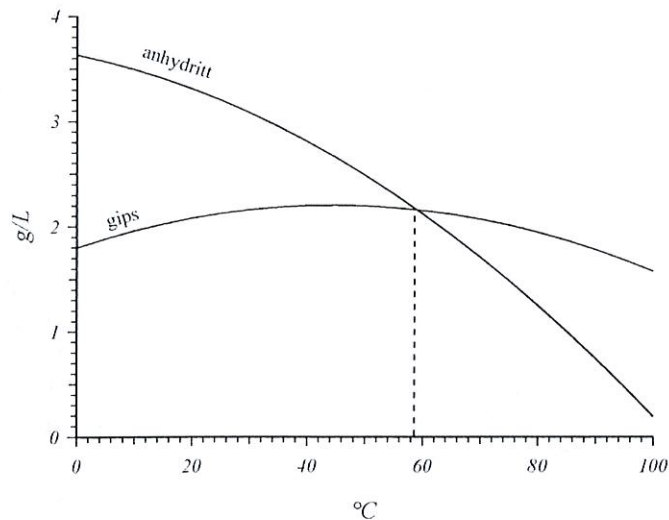


Figur 3. 3D modell av alle kjempeprismene i Cueva de los Cristales. Kartlegging og figur: Laura Sanna.

Dannelsen av krystallene

Hvordan tenker man seg så dannelsemekanismen for kjempekrystallene? Hvor kommer gipsen fra? Hvorfor er de så store, og når begynte de å vokse. Hvor fort vokste de?

Gips eller selenitt er som kjent dihydratet av kalsiumsulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Det er et vanlig forvitningsprodukt hvor sulfider, for eksempel pyritt oksideres i kontakt med kalkstein. I Naica har vi ikke denne mekanismen, løsningen på problemet ligger i dolomittformasjonen rundt som inneholder lag av anhydritt, som er "vannfri" gips, CaSO_4 . Det pussige med løseligheten av gips og anhydritt i vann, er at løslighetskurvene krysser hverandre ved 59°C (figur 4). Er temperaturen *over* 59°C , er gips mer løselig enn anhydritt, men under denne temperaturen kan vannet løse *mer* anhydritt enn gips. Rundt denne temperaturen kan vi dermed få en faseforandring av CaSO_4 , den mest stabile formen kan flippe mellom anhydritt og gips. La oss nå tenke oss at varmt grunnvann med omtrent 60°C trenger opp igjennom sprekker i dolomitten som inneholder lag av anhydritt. Minerallet løses opp til vi får en mettet oppløsning. Dersom denne oppløsningen stiger (langsomt) videre opp igjennom bergmassen og på sin vei avkjøles til *under* 59°C , så blir løsningen plutselig overmettet med hensyn på gips, som da vil skilles ut.



Figur 4. Løselighetskurver for Gips og anhydritt. de to kurvene skjærer hverandre ved 59 grader C.

Er overmetningen stor, vil en mengde krystaller dannes samtidig; vi sier at nukleasjonsraten er høy. Resultatet blir én mengde små krystaller og rosetter. Dette har åpenbart ikke vært tilfelle i Naica, her har en jo fått noen få meget store krystaller! For å få til dette, må overmetningen ha vært lav slik at det ikke ble noen nydannelse av krystaller og de store kunne vokse i ro og fred. Vi må ha hatt lav overmetning og konstante forhold over svært lang tid. Slike betingelser vil være tilstede i Naica hvor landskap og grunnvannsnivå og –strømning er stabile. Den sonen som *Cueva de los Cristales* befinner seg i, vil kunne ha (meget) langsom gjennomstrømning og ha en temperatur like under 59°C. Til slutt ville hele hulrommet kunne fylles fullstendig med gips, men i *Cristales* har altså denne prosessen ikke kommet så langt. I nabogrotta *Ojo del Regina* er grotta derimot nesten fullstendig fylt av gips og vi må kripe oppå spissene av store krystaller som peker inn i hulrommet.

Når ble krystallene dannet?

Min oppgave i dette var altså å prøve å datere gipskrystallene. Mineraler krystalliserer ut fra en oppløsning og i teorien vil det inneholde forurensninger. En av disse forurensningene er uran, et radioaktivt element som finnes nesten over alt i små mengder. Når gipskrystallene dannes, blir uranioner (egentlig uranylioner, UO_2^{2+}) sittende fast i krystallgitteret; de er låst inne. Etersom tiden går, vil urankjernene spaltes og danne datterprodukter. Ett av disse produktene er thorium. Fra isotopene ^{238}U og ^{234}U som er de vanligste i naturen, vil det dannes ^{230}Th , det som tidligere ble kalt *ionium*. Mengden av ^{230}Th i forhold ^{234}U vil fortelle oss hvor lang tid det er gått siden krystallen ble dannet. Denne dateringsmetoden kalles Thorium-Uran metoden, og den kan brukes på alle mineraler som er dannet sekundært. Den er særlig effektiv på dryppstein og andre karbonatutfellinger.

I Naica er det ikke noen enkel sak å anvende denne dateringsmetoden. Problemet er for det første at gips er et "vanskelig" mineral å datere på denne måten. Grunnen er at det er liten tiltrekning, eller affinitet, mellom uranylioner og sulfationer; uranet har liten tendens til å ville "feste" seg på gipsen. (Med karbonater er dette omvendt, her vil uran feste seg lett.) Det andre problemet i Naica er at krystallene er svært rene, de fleste er glassklare og "perfekte" hvilket jo betyr at de har lite forurensninger. Følgelig er uraninnholdet også svært lavt, bare noen ppb (parts per billion). En god datering på karbonat forutsetter ca 1 ppm (parts per million) uran i prøven. Det er med andre ord vanskelig å få godt målesignal på uran fra slike prøver, og vi må arbeide svært renslig og bruke relativt store prøver, dvs. ca 10 gram gips.

Ved hjelp av massespektrometri (TIMS) og plasma- massespektrometri (ICP-MS) er vi nå i ferd med å få ut gode dateringer. Så langt har vi datert en sone som ligger 30-35 mm under overflaten av de store krystallene. Denne sonen ga noe over 30 000 år, dvs. krystallen hadde brukt så lang tid på å legge på seg 30 mm. Det blir 1 mm på 1000 år. Vi har jo den fordel at overflaten på krystallen må representere ca. 1980, da rommet ble pumpet tomt for vann. Dersom vi forlenger denne vekstraten til sentrum av den krystallen vi daterte, som målte 1 m i tverrmål, så kan den ha startet sin vekst for omtrent 500 000 år siden. Dette forutsetter at de har hatt jevn vekst, noe vi nå undersøker ved å datere soner dypere innover i krystallen og ved å datere andre eksemplarer.

De store krystallene er ikke homogene. Av de vi har kunnet observere, som enten er brukket av eller kuttet over, kan vi se at de har en kjerne bestående av lameller og hulrom som inneholder væske. Denne kjernen utgjør omtrent 1/3 av krystallenes totale diameter. Det ytre skallet er glassklart og uten hulrom. Det synes derfor som at krystallveksten har gjennomgått to faser eller at det foregår en omvandling inni dem, kanskje slik at mindre hulrom med væskeinneslutninger gror sammen til større hulrom. Væskeinneslutningene representerer en prøve av den vannløsningen krystallene vokste i, og analyse av denne har bekreftet vår antakelse om for eksempel temperaturen.

Prosessmålinger i Helvete

Nederst i Naica-gruva, på -570 m, strømmer varmt grunnvann ut med en temperatur like under 60°C. I denne stollen – som vi på sjargong har døpt "helvete"- er lufttemperaturen nesten 60 °C og vannet har avsatt store skorper av gips, mangan- og jernoksider på gulvet. Her har Paolo Forti installert et apparat som fanger opp det varme vannet uten lufttilgang, hvor det ledes over en serie gipstabletter som er hengt opp inne i en tank. Disse tablettene er veid nøyaktig på forhånd og de veies igjen etter at de har tilbrakt en tid i det varme vannet, fra 6 til 12 måneder. Vektøkningen forteller hvor mye gips som er felt ut. Paolo har funnet ut at gipstablettene vokser med en rate på omtrent 2 mm per 1000 år, eller omtrent dobbelt så fort som gjennomsnittsverdien jeg fant ved dateringen. Nå består ikke gipstablettene av enkrystaller, men av gips-bergart (fra Italia) som har mange krystallflater og individer i samme stykke. Det er med andre ord flere nukleasjonssentra på en slik tablett og vi må vente at prosessen her vil gå fortere enn på en "perfekt" krystall. Sett ut fra dette har vi så langt meget god overensstemmelse i vekstraten for krystallene, og det bestemt ut fra to uavhengige metoder.

Et gigantisk seismometer?

Da jeg kom inn i Cueva de los Cristales, slo det meg at 3-4 av de store krystallene lå langs gulvet og var brukket av. Bruddflatene var overgrodd av desimeterstore gipskrystaller slik at de ikke kan ha veltet som følge av nedpumpingen og at de derved har mistet oppdrift. De hadde falt ned mye tidligere. De bruddflatene jeg kunne observere, hadde om lag like tykk skorpe av sekundær påvekst, slik at en kunne tenke seg at de hadde falt *samtidig*. Hva slags hendelse kan få 3 metertykke kjempekrystaller til å falle overende samtidig? Selvsagt kunne det være slik at om en falt, så ville den kunne rive med andre, men de har ikke kontakt. Jeg tror løsningen ligger i hva en kan observere i *Ojo del Regina*, hvor gruvedriften har gitt et tverrsnitt igjennom ei grotte som er nesten fullstendig fylt med gips. Gipsmassen er gjennomvannet av en forkastning. Forkastninger er nært knyttet til jordskjelv; jordskjelv er dannelse av eller i det minste bevegelse på forkastninger. Kunne det være det samme jordskjelvet, som altså har foregått lenge etter at gipsen begynte å krystallisere, som var ansvarlig for de falne kjempene i Cristales?

Dette problemet kan løses med datering. Da jeg kom tilbake til Naica for andre gang, i februar 2008, da det skulle lages en *National Geographic* dokumentar om grotta og forskningen rundt den, hadde jeg med utstyr for å bore ut kjerner av de falne kjempene. Ved å bore inn igjennom skorpen av unge krystaller som sitter på bruddflatene og så datere seg lag for lag igjennom, vil en teoretisk kunne observere et sprang i alder fra den unge skorpen til den mye eldre kjernen i krystallen. Den aller eldste delen av skorpen ville fortelle oss når kjempekrystallen brakk av. Dersom vi kunne finne samme aldre på ulike bruddflater og at dette også samsvarte med alderen på forkastningen i *Ojo del Regina*, så hadde vi en historie. Og ikke bare det, vi ville ha et av de største og merkeligste seismometre i verden! Dateringsarbeidet er ikke ferdig, men vi er spente på resultatet.

Grottene er påvirket av klimaendringer

I den øverste krystallgrotta, Cueva de los Espadas, har det rådet et helt annet miljø. Denne grotta har ligget svært nær grunnvannspeilet og i perioder endog over det. Grunnvannspeilet i Naica (før gruvedriften begynte) var dirigert av grunnvannsfornyelsen og dermed nedbørsintensiteten. I fuktige perioder sto grunnvannet høyt og grotta var helt vannfylt. I disse periodene vokste gipskrystaller, blant annet de berømte sverdene. I andre perioder, da grunnvannspeilet sto like over grotta og den hadde kontakt med atmosfærisk luft, ble det dannet karbonatmineraler (aragonitt) utenpå gipskrystallene. Steg vannet igjen, ble det på nytt avsatt gips. I en senere periode inneholdt Espadas-grotten en liten sjø hvori det ble avsatt sedimenter av kalkslam.

På denne måten viser de ulike delene av Naica-grottene ulik følsomhet for klimaendringer. *Cueva de los Cristales* ligger dypt og har vært nesten upåvirket. Her har en hatt konstant temperatur og lav overmetning igjennom kanskje 500 000 år. I *Cueva de Los Espadas*, som ligger grunt, har forholdene skiftet i takt med tørkeperioder. Vi håper at våre dateringer og isotopmålinger av krystallene fra Espadas vil kunne avsløre når disse tørkeperiodene fant sted.

Det hører også med til historien at en ved analyse av de glassklare krystallene fra Cueva de los Cristales fant pollenkorn. Riktignok få, men de stammet fra trær som i dag ikke finnes i regionen, de vokser lenger nord, blant annet i California. Dette viser at krystalldannelsen hører med til det meteoriske grunnvannsystemet, dvs. at vannet som strømmer igjennom formasjonen ikke utelukkende kan komme fra plutonen under, men at det er iblandet vanlig grunnvann fra nedbør som går ned i dypet og plukker opp varme og mineraler derfra. At pollenkorn kan finne veien ned, viser også at dette er karstkanaler som er så åpne at slike korn kan komme igjennom.

Hvilken framtid har krystallgrottene?

I dag er krystallene i Cueva de Los Cristales stabile. Det er varmt nok i grotta til at krystallene har tørr overflate og rommet er avstengt. Men i løpet av de siste 8 år har temperaturen i grotterommet synket stødig. Før eller senere vil temperaturen nå duggpunktet for fuktighetsnivået i grotta, og vann vil kondensere på krystallene. Det betyr slutten på deres eksistens. Gips er et relativt vannløselig mineral, det hører til gruppen evaporittmineraler, hvilket vil si de mineraler som krystalliserer ut sammen med salt når sjøvann damper inn. Etter hvert som inndampning skjer, vil først gips felles ut, dernest halitt og til slutt lettløselige alkalibromider, etc. Uforstyrrede saltleier er derfor lagdelte i denne rekkefølgen. Kondensvann er *destillert vann* og det har følgelig meget stort oppløsningspotensial. Resultatet er at gipskrystallene oppløses og at det vil foregå omvandlingsreaksjoner som i og for seg er interessante, men skadelige.

Virkningen av kondensvann sees i *Ojo del Regina* som står i åpen forbindelse med den avkjølte stollen utenfor. Inne i grotta har temperaturen falt under 40°C og kondensvann har fått virke. Vannet drypper av krystallflatene og samles på gulvet som også består av gips. Karbondioksid i lufta – og antakelig dolomittstøv i lufta - har forårsaket en reaksjon hvor gips erstattes av kalsitt og hydromagnesitt: hvite skorper og hvitt pulver. Enda lenger er prosessen kommet i *Cueva de las Espadas*. Her har dryppevann – antakelig nedbørvann fra overflaten - boret hull igjennom større gipssverd. Mest overraskende av alt, spissene på mindre gipskrystaller er bøyet og krokformede på grunn av en kombinasjon av at kondensvann har myknet dem og tyngdekraften bøyd dem.

Også en annen faktor truer kjempekrystallene i Naica. Cueva de los Cristales og de nærliggende grottene er tilgjengelige bare på grunn av at grunnvannet er pumpet kunstig ned. Når gruvedriften avsluttes, blir pumpene stengt av, og grottene går tilbake til sin opprinnelige tilstand, fylt med varmt vann. Hva bør skje med krystallene? Blir de brutt ut og solgt på det åpne markedet? Det er krefter som prøver å få til en gigantisk flytteoperasjon som kan minne litt om flyttingen av Abu Simbel templet ved Aswan i Egypt. En har tenkt på å sprengte ut et tilsvarende rom så høyt oppe i gruva at det aldri kommer under grunnvannet og holde det kunstig temperert over duggpunktet. Hit vil en flytte alle de store krystallene og montere dem nøyaktig slik de står i dag. En vil derved få et unikt krystallmuseum a la det vi ser ved Lascaux-grotta i dag; på grunn av at publikumsbesøk tærer på de unike hulemaleriene, har en laget en nøyaktig, til forveksling lik kopi av grotta som benyttes som museum. Flytteprosjektet i Naica er bare på planleggingsstadiet; det vil koste en formue, og da dette jo er et industriområde, er en helt avhengig av at gruveselskapet vil både tillate og finansiere operasjonen. Det kan føyes til at det allerede i dag er en beskjeden turisttrafikk til Cueva de los Cristales, mest skoleklasser, som taes inn i gruva med minibuss, og hvor en får gå opp i glassburet med panoramavinduer og kikke inn i den opplyste grotta uten å gå inn i den.

Andre mineraler i Naica

Både grotterommene og gruvegangene har unge dannelser av en rekke lavtemperatur sekundærmineraler. Tabell 1 viser hvilke mineraler (utover de mer banale, som galenitt, dolomitt, anhydritt og gips) som Paolo Forti har identifisert i Naica. Spesielt interessant synes jeg karbonatiseringen av gipskrystallene er. Denne prosessen burde stoppe opp, fordi absorpsjon av CO₂ skulle generere svovelsyre fra gipsløsninger og pH ville da raskt bli for lav til at karbonat kan felles ut. Noe av forklaringen kan ligge i at dette er et system med gjennomstrømming og at det er tilstrekkelig med dolomittstøv i lufta til å regulere pH. Dette vil også forklare tilstedeværelsen av magnesium i noen av sekundærmineralene (hydromagnesitt).

Andre steder i gruva finnes stoller flott dekorert med gips- speleothemer, dvs. stalaktitter og stalagmitter. De må være dannet i løpet av noen årtier. Mange av dem er sterkt farget av jern og kobber fra mineraler i gråberget. Ett sted har vi observert stråstalaktitter og krystaller av kobber(II)sulfat-hydrat (Chalcantitt). Vi har gjort SEM og EDF analyse av dette materialet og funnet det identisk med kobbersulfat fra laboratoriet.

Takk

Det meste av faktamaterialet i denne artikkelen har jeg fått og her gjengitt med tillatelse fra la Venta-teamet og spesielt mine kolleger Paolo Forti, Giovanni Badino og Laura Sanna.

Tabell 1. Mineraler påvist i Naica grottene, med tillatelse fra professor Paolo Forti. Forti, P.; Galli, E. & Rossi, A. (2009) : *Le Grotte di Naica (Chihuahua, Messico): non solo giganteschi cristalli di gesso*. 18 sider, in manus.

Miljø	Grotte	Mineral	Kjemisk formel	Kommentar
Ae	6	Anglesitt	PbSO_4	Identifisert med XRD og SEM/EDS.
Ae	5	Anhydritt	CaSO_4	Hvitt, sukkeraktig pulver.
Ae	3	Antleritt*	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Assosiert med gips, identifisert med XRD og SEM/EDS.
Ae-Ep	2	Apatitt	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{C}, \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{O})$	Sjeldent, kun funnet i hulrom inni gipskrystaller.
Ae-Ep	2	Aragonitt	CaCO_3	Kurvede, centimeterstore fibre og små sylindriske krystaller.
Ae	3	Azuritt	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	I konkresjoner assosiert med malakitt og calcantitt.
Ae	5	Bassanitt	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Jordliknende, melkehvitt materiale som dekker gipskrystaller.
Ae	2,5	Blöditt	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fargeløse, glassaktige og globulære krystallaggregater.
Ae	3	Chalcantitt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dypblå, velformede krystaller, dels globulare former, dels som stalaktitter.
Ae-Ep-Fr	2,3,5,6	Cølestin	SrSO_4	Glassklare, perfekt transparente euhedrale krystaller med mange fasetter.
Fr	1,5,6	Coronaditt	$\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$	Globulære, blekgrå, radiære aggregater. Blekgule ved basis og sølvgrå med metallisk glans i spissene.
Ae	3	Cu-pentahydritt*	$\text{Mg}_{0.45}\text{Cu}_{0.55}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Krystallinske, bløte skorper, hvite til blekblå.
Ae-Ep-Fr	2,4	Dolomitt	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Varerende habitus.
Ae	2	Hematitt	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Tynne, vitringslag.
Ae	2,5	Epsomitt	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fargeløse, transparente mikrokrytaller uten god definisjon.
Ae	5	Esaidritt	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fibrøs, opak- til hvite skinnliknende skorpe på stalaktitter.
Ae-	2,5,6	Fluoritt	CaF_2	Identifisert med XRD og

Ep-Fr				SEM/EDS. Forekommer i mikroskopiske kuber og som tynne lag på hectoritt.
Ae-Ep	1	Fraipontitt	$(\text{Zn,Al})_3(\text{Si,Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Globuler med glimmeraktig glans fra blekt til rent blå; skrapes ikke med kniv. Funnet inne i et jordaktig materiale.
Ae-Ep-Fr	2,3,4,5,6	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Transparente, ehedrale krystaller av varierende størrelse.
Ae-Ep-Fr	1,4,6	Göthitt	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	Jordaktig materiale av varierende farge, guloker, via rødoker til mørkebrunt.
Ae	1	Guanin	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}_4\text{O}$	Bløte, beigefargede kuler.
Ae	2,5	Halitt	NaCl	Kubiske mikrokrytaller, identifisert med XRD og SEM/EDS. .
Fr	2	Hectoritt*	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	Identifisert med XRD og SEM/EDS.
Ae	1,6	Jarositt	$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Flekker av jordaktig materiale, blekgult til mørkegult, bløtt og liten rive fasthet.
Ae-Ep-Fr	1,2,4,5,6	Kalsitt	CaCO_3	Flere ulike habitus
Ae	6	Kieseritt	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Meklehvitt materiale, mykt, knusbart i forma v mikroskopiske kuler som føles talkliknende ved berøring..
Fr	5	Kvarts	SiO_2	Flere ulike habitus
Ae	1	Magnetitt	Fe_3O_4	Sjeldent, men med perfekt euhedrale krystaller.
Ae	1,3	Malakitt	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Blektgrønne til mørkegrønne aggregater med spisse krystaller.
Fr	6	Opal	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Meget vanlig, fibrøse, fargeløse masser eller linseformede mikroskopiske kuler.
Ae	6	Orientitt*	$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_4$	Aggregater av blekgule, bløte lameller, metallisk glans.
Ae	1	Plumbojarositt*	$\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	Sjeldent, nøttegule kuleformede aggregater.
Ae	1	Pyrolusitt	MnO_2	Millimeterstore,

				mørkebrune kuler med avskalling. Forekommer inni fibrøse aggregater av kalsitt.
Ae	6	Rosenitt	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mikrokrystallinsk, jordaktig materiale med varierende fra melkehvit til blekgrå.
Ae	5,6	Starkeyitt*	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Bløtt materiale fra melkehvitt, vanligvis assiert med rosenitt.
Ae	6	Szmikitt*	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I Identifisert med XRD og SEM/EDS.
Ae	6	Szmolnokitt*	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pulveraktig, blekgrått materiale assosiert med Fe- oksider og cølestin.
Ae	6	Woodruffitt*	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$	Sølvgrå til gullgule, bløte masser sittende direkte på fjellveggen.

* Nye grottemineraler. Ae: sub-aerilt, Ep: epifreatisk, Fr: freatisk. Grotte: 1& 2: Cueva de las Espadas ; 3 : stoll ved – 150 m ; 4: Cueva de los Cristales; 5: Ojo de la Reina; 6: Cueva de las Velas