



SOCIETAT D'HISTÒRIA
NATURAL DE LES BALEARS

Perquè estudiar els minerals de les coves?

Les coves són cavitats subterrànies, fissures i fragments de sistemes de conductes que apareixen de forma natural i que són accessibles a l'exploració humana. Les coves poden estar plenes tant d'aire com d'aigua. La major part de les coves tenen lloc en roques calcàries quan a través del cos de la roca hi circula una solució natural amb una certa acidesa. Amb molt poques excepcions, l'ambient de la cova manté constant durant llargs períodes de temps, tant la temperatura com la humitat i la pressió parcial del diòxid de carboni. Les solucions aquoses que entren a una cova poden precipitar, d'acord amb la seva composició química inicial o reaccionant amb diferents dipòsits que es troben a l'interior de les coves (calcàries, minerals del grup de les argiles, o altres detritus orgànics i minerals), una interessant varietat, a vegades única, de minerals de cova. Només espècies de minerals secundaris (formats a l'interior de la cova a partir d'un procés fisico-químic) poden ser considerats com a autèntics minerals de cova. Formats en diferents punts de l'interior de les coves s'en coneixen aproximadament uns 280 minerals (Onac, 2004). Els minerals que es troben dins d'un ambient de cova que podem considerar "normal" (coves en calcàries, guix o sal) pertanyen a les següents sis classes químiques: carbonats, sulfats, fosfats, òxids i hidròxids, nitrats i silicats.

La deposició dels minerals a l'interior de les coves involucra diversos tipus de reaccions. Aquestes reaccions es poden agrupar en les següents categories: (1) dissolució/precipitació, (2) reaccions àcid/base heterogènies o homogènies, (3) transicions de fase, (4) hidratació/deshidratació, i (5) reaccions redox (amb participació microbiològica) que impliquen principalment manganès, ferro i sofre.

El minerals a les coves són font de una gran riquesa d'informació. Principalment, aquests minerals simplement retenen el seu valor científic com a cossos minerals que tenen lloc a l'interior de la cova. De totes maneres, molta informació s'obté mitjançant l'anàlisi dels espeleotemes que estan compostos per minerals de coves. Examinant aquesta informació un pot comprendre que dins la cova els minerals contenen una gran quantitat de dades. Aquestes dades permeten la recerca sobre dotzenes de problemes interessants que abracen un gran ventall de temàtiques que van des de la pura cristal·lografia, fins a la geomicrobiologia. La discussió que presentem a continuació, mostrarà una gran interrelació entre el minerals de cova/espeleotemes i els diferents camps de recerca. En aquesta situació, la present editorial és un intent de resumir de forma integrada alguns dels estudis més importants dels minerals de les coves.

Cristal·lografia – Mineralogia

Les coves són laboratoris naturals subterranis on els processos de creixement cristal·lí poden ser observats de forma directa. En alguns situacions cristalls perfectament desenvolupats permeten estudis cristal·logràfics molt detallats (simetria, intercreixements, hàbit, quimisme, estructura, etc.). Els minerals de les coves ofereixen inestimables informacions sobre les condicions físiques i químiques que existeixen dins dels diversos ambients de les mateixes. Aquests estudis ajuden als especialistes a entendre i explicar associacions minerals particulars, a reconstruir els processos de cristal·lització, a establir l'ordre en que es dipositaren diversos minerals/espeleotemes, i el sistema d'unió entre els factors físics de la cristal·lització i la morfologia dels agregats minerals en les coves. De forma ocasional, les cavitats naturals subministren un conjunt únic de condicions que permeten la deposició d'un seguici de minerals exòtics. Molts d'aquests minerals exòtics es restringeixen en aquesta única i particular localització hipogea i no han estat trobats mai en el món exterior (mbobomkulita, clairita i loncreekita) (Hill i Forti, 1997).

Per exemple, s'ha posat de manifest que l'hàbit cristal·lí de la calcita de les coves està controlat per la sobresaturació mentre que la fàbrica està controlada per la taxa del flux (González *et al.*, 1992; Frisia *et al.*, 2000). Per aquesta raó, canvis en els hàbits i fàbrica cristal·lins poden, potencialment, aportar un registre de la disponibilitat d'aigua i paleoquimisme durant el període de temps en el qual va créixer l'espeleotema (Genty, 1992). Donada la importància dels espeleotemes de calcita en les reconstruccions paleoclimàtiques (mireu més endavant *Geologia del Quaternari/Paleoclimatologia*) hi ha la necessitat de conèixer millor les relacions entre l'estructura cristal·lina, la fàbrica i el seu ambient deposicional.

Espeleogènesi

Els conjunts minerals presents en una determinada cavitat poden a vegades ser utilitzats com a criteri diagnòstic de l'evolució espeleogenètica d'una cavitat. És conegut que les coves formades per àcid sulfúric en una situació hipogea mostren una mineralogia diversa i fascinant (sofre nadiu, grans quantitats de guix, alunita i, a vegades vanadats d'urani). Les investigacions mineralògiques dutes a terme en coves de les Guadalupe Mountains (USA) han mostrat la relació entre cavitats dissoltes per l'àcid sulfúric i la peculiar mineralogia dels seus dipòsits (Hill, 1987, 1996). L'evidència de que l'àcid sulfúric va contribuir a la formació de la cova Frasassi (Itàlia) es fonamenta en els minerals que es troben dins la cova (especialment guix i sofre -Forti i Galdenzi, 2003-).

La mineralogia de les coves hidrotermals també conté les claus del seu origen. La presència de quars, fluorita, barita i diversos sulfurs són indicadors de solucions termals mineralitzades que circulen a través dels buits càrstics (Dublyansky, 2000a). La calcita és el mineral més comú tant en coves hidrotermals com en coves en roques calcàries. Encara que, la morfologia i l'hàbit dels cristalls de calcita hidrotermal, són normalment més grans que els de les coves clàssiques, l'únic mecanisme de discriminació entre els dos diferents tipus de calcita és la recerca dins les seves característiques isotòpiques. Anàlisis dels isòtops d'oxigen i de les inclusions fluïdes dels minerals relacionats amb coves hidrotermals (quars, barita, malaquita, etc.) són indicadors de les temperatures de la solució en el moment de la deposició, un altre punt clau en la interpretació dels processos mineralògics. Endemés, l'estudi de les variacions de S^{34}/S^{32} (δS^{34}) en els sulfats de les coves (guix, barita, celestina, etc.) permet distingir entre un origen hidrotermal, vadós o bacteriogènic. Les associacions de minerals de coves hidrotermals més importants tenen lloc a la cova Cupp-Coutunn (Turkemistan) (Maltsev, 1997; Self, 2003) i en moltes coves del carst d'Hongria (Dublyansky, 2000b).

Geologia del Quaternari/Paleoclimatologia

Els espeleotemes de calcita de les coves són especialment favorables per a la seva datació mit-

jançant les sèries del Urani, a partir de les quals es pot determinar la seva cronologia absoluta. També, les variacions en el contingut isotòpic del carboni i oxigen en els espeleotemes, combinat amb els canvis en la fàbrica dels cristalls i la luminiscència en les làmines de creixement de la calcita són traçadors poderosos dels canvis en el clima quaternari i possiblement de la vegetació (Gascoyne, 1992; Richards i Dorale, 2003; Harmon *et al.*, 2004). Més aplicacions de les sèries de l'urani són: reconstruccions de les variacions del nivell de la mar basades en el creixement dels espeleotemes en coves d'illes carbonatades (Richards *et al.*, 1994; Vesica *et al.*, 2000), evidències de moviments tectònics a escala local o regional (Fornós *et al.*, 2002), i mesures de les taxes de creixement dels espeleotemes (Ford i Williams, 1989; Baker *et al.*, 1993).

Geomorfologia

Les coves són un dels components més antics dels paisatges continentals. Alguns dels seus passadissos poden preservar els sediments durant milions d'anys degut al caràcter limitat o nul dels processos de meteorització en aquests llocs. Alguns minerals de les coves juguen un paper important en la reconstrucció de l'evolució del paisatge o determinen les edats de les coves. Moltes aplicacions geomorfològiques s'han concentrat en els espeleotemes de calcita que precipiten en els conductes de les coves només quan s'ha buidat la major part de l'aigua per l'aprofundiment de les valls. Utilitzant les sèries de l'urani, els espeleotemes de calcita recol·lectats en aquests conductes freàtics abandonats poden ser datats i així es pot determinar la taxa d'incisió de la vall. Amb el coneixement de les taxes de denudació es pot també inferir la cronologia de la denudació (Atkinson i Rowe, 1992).

Una estratègia diferent va ser utilitzada per Polyak *et al.* (1998) per situar el naixement de cinc coves en les Guadalupe Mountains dins l'escala del temps geològic. En lloc de datar els sediments transportats cap a l'interior de la cavitat, va identificar petites quantitats d'alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, un producte de la reacció de solucions forjadores de coves d'àcid sulfúric amb argiles que es presenten com components detrítics dels rebliments de la cavitat. Després de la seva formació, la alunita comença a acumular Ar^{40} a partir de la desintegració radioactiva del K^{40} . Degut a que la alunita és un producte de l'espeleogènesi, les edats Ar^{40}/Ar^{39} obtingudes representen les edats absolutes en la formació de les cinc cavitats hipogèniques. Les edats de l'alunita també donen informació sobre la denudació del paisatge, taxes d'incisió i elevació de les muntanyes.

Geomicrobiologia

Les interaccions mineral-microbi són responsables de la dissolució i precipitació sobre les calcàries i espeleotemes. A més, cada vegada són majors les evidències que impliquen als microorganismes en la precipitació d'algunes associacions minerals (Northup *et al.*, 1997; Northup i Lavoie, 2001). La mineralització induïda per microorganismes està ben documentada en la formació del *moon-milk* de calcita (Borsato *et al.*, 2000), silicats (Onac *et al.*, 2001), òxids de ferro i manganès (Manolache i Onac, 2000), sofre, i salnitre (Bottrell, 2003). L'aclariment dels processos geomorfològics involucrats en la deposició de diferents minerals pot ajudar al nostre coneixement de les coves com a medis de vida i a explorar les seves implicacions en la recerca de la vida a altres planetes (Boston *et al.*, 2001).

Arqueologia

Els minerals autigènics a les coves més comuns són els minerals fosfatats. Tenen lloc a qualsevol lloc de la cova que contingui guano de rates pinyades sigui recent o fòssil, o acumulacions significatives de bretxes ossíferes. L'aigua de percolació que travessa aquests dipòsits no només s'enriqueix en fosfats, sinó que a més s'acidifica. Aquesta solució àcida es capaç de reaccionar amb altres components (cendra, ossos, sflex) deixats enrera per les ocupacions humanes de les coves. Per aquesta raó,

el registre arqueològic està gairebé sempre alterat, especialment pels processos químics post-deposicionals (dissolució i/o re-precipitació). Aquests processos poden ser tan severos que la interpretació de les característiques arqueològiques pot ser compromesa (Karkanis *et al.*, 2000). Està molt ben documentada la importància del trencament de la matèria orgànica durant els processos diagenètics i el paper que hi juguen els minerals autigènics fosfatats en la reconstrucció de les condicions paleoquímiques de la cova que dominaven en el passat (Shahack-Goss *et al.*, 2004). La utilització d'aquesta informació permet deduir si l'absència de materials d'origen antropogènic és deguda a la seva destrucció o és que mai havien estat dipositats.

Ciència del sòl

Els sediments clàstics (arena, llim, argila, etc.) poden ser transportats dins els conductes d'una cova pel descens i infiltració de les corrents superficials. De forma ocasional aquestes seqüències sedimentàries es troben davall d'extensos dipòsits de guano. En funció de com el guano reaccioni amb les roques carbonatades o els minerals de les argiles mitjançant l'aigua de percolació, podran ser dipositats en la cova fosfats rics en Ca o Mg i Al (\pm Fe). La precipitació química es dirigeix al trasllat dels ions de fosfat des de la solució i el seu enllaç químic fins a la fase sòlida. La fixació dels fosfats pels minerals del sòl implica mecanismes similars als responsables de la deposició dels fosfats a les coves. Per exemple, després de l'aplicació de fertilitzants fosfatats, amb molta probabilitat es formaran fosfats de calci i alumini, que de forma gradual seran seguits per la precipitació de fosfat de ferro que és la forma menys soluble. El coneixement de l'ambient específic d'una cova (pH, quimisme, relació Ca/P) sota la qual poden precipitar certs fosfats subministren una millor comprensió dels processos que actuen en la interfase sòl-fertilitzant i ajudà en la interpretació de l'associació fosfatada del sòl.

A part dels diversos aspectes comentats, els minerals de les coves són una finestra oberta a la geoquímica, paleontologia, recursos minerals, paleomagnetisme així com a d'altres disciplines. Jo espero que el seu ús esdevingui encara més comú, estimulant així un major interès i excel·lència en la recerca futura multidisciplinària que té lloc en aquest fascinant món subterrani.

Why study cave minerals?

Caves are natural occurring subterranean cavities, fissures, and fragments of conduit systems that are accessible to human exploration. Caves can either be air- or water filled voids. The majority of caves occur in limestone rock when a natural acidic solution circulates through the rock body. With few exceptions, the cave environment typically maintains constant temperature, water vapor pressure, and carbon dioxide pressure over long periods. Solutions entering the caves, according to their primarily chemical composition or reacting with different cave deposits (limestone, clay minerals, organic and mineral detritus) will precipitate a variety of interesting, sometimes unique, cave minerals. Only secondary mineral species (formed within the cave from a physico-chemical process) are considered true cave minerals. Approximately 280 minerals are known to form under various cave settings (Onac, 2004). Minerals most likely to be encountered in a "normal" cave environment (limestone, gypsum, or salt caves) belong to the following six chemical classes: carbonates, sulfates, phosphates, oxides and hydroxides, nitrates, and silicates.

The deposition of minerals in caves involves several types of reactions. These reactions may be grouped into the following categories: (1) dissolution/precipitation, (2) hetero- or homogeneous acid/base reactions, (3) phase transitions, (4) hydration/dehydration, and (5) redox reactions (microbiologically mediated) involving mainly manganese, iron, and sulfur.

Cave minerals can yield a wealth of information. Foremost, these minerals simply retained their scientific value as mineral bodies occurring within the cave. Much information, however, is gained by the analysis of the speleothems that are composed of the cave minerals. Examining this information one can realize that cave minerals are a valuable data repositories. This data allows for the investigation of dozens of interesting problems that cover a broad range of topics from pure crystallography to geomicrobiology. This discussion will show the interplay between cave minerals/speleothems and the different fields of investigation. In this setting, the present paper is an attempt to comprehensively summarize some of the most important cave mineral studies.

Crystallography - Mineralogy

Caves are natural underground laboratories where crystal growth processes can be directly observed. In some situations perfectly developed crystals are available for detailed crystallographic studies (symmetry, intergrowths, habit, chemistry, structure, etc.). Cave minerals provide invaluable insights into the chemical and physical conditions existing within various cave environments. These studies help the specialists to understand and explain particular mineral associations, to reconstruct the crystallization processes, to establish the order in which various minerals/speleothems were deposited, and the system of links between physical factors of crystallization and the morphology of mineral aggregates in caves. Occasionally, the natural cavities provide a unique set of conditions that allow the deposition of a suite of exotic minerals. Many of these exotic minerals are restricted to *only* a particular cave settings and were never found in the outside world (mbobomkulite, clairite, and loncreekite) (Hill & Forti, 1997).

For example, it has been illustrated that the crystal habit of cave calcite is controlled by supersaturation and fabrics are controlled by flow rate (González *et al.*, 1992; Frisia *et al.*, 2000). Therefore, changes in crystal habits and fabrics can potentially provide a record of water availability and its paleochemistry over the period that the speleothem was growing (Genty, 1992). Given the importance of calcite speleothems in palaeoclimate reconstructions (see *Quaternary Geology/Paleoclimatology* entry below) there is a need to better understand the links between crystal structure, fabrics, and their depositional environment.

Speleogenesis

The mineral assemblage present in a given cave can sometimes be used as a diagnostic criterion of the cave speleogenetic pathway. It is known that the caves formed by sulfuric acid in a hypogene setting display a diverse and fascinating mineralogy (native sulfur, great amounts of gypsum, alunite, and sometimes uranyl vanadates). The mineralogical investigations carried out in caves from the Guadalupe Mountains (USA) have shown the relationship between cavities dissolved by sulfuric acid and their peculiar cave mineralogy (Hill, 1987; 1996). Evidence that sulfuric acid contributed to the formation of the Frasassi Cave (Italy) is found in the minerals that occur in the cave (especially gypsum and sulfur (Forti & Galdenzi, 2003).

The mineralogy of hydrothermal caves also hold clues as to their origin. The presence of quartz, fluorite, barite, and sulfides are indicative for mineralized thermal solutions circulating along karst voids (Dublyansky, 2000a). In both limestone and hydrothermal caves, calcite is the most common mineral. Although, morphology and size of hydrothermal calcite crystals are usually larger than those in classical caves, the only way to discriminate between the two different types of calcite is by looking at their isotopic signature. Oxygen isotope analyses and fluid inclusions of hydrothermal-related cave minerals (quartz, barite, malachite, etc.) provide solution temperatures at the time of deposition, another key issue in interpreting mineralogical processes. In addition, studying the variations of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S}$) in cave sulfates (gypsum, barite, celestine, etc.) allows distinction to be made between vadose, bacteriogenic, or hydrothermal origins. The most important hydrothermal cave mineral assemblages occur in the Cupp-Coutunn Cave (Turkmenistan) (Maltsev, 1997; Self, 2003) and in many caves of the Hungarian karst (Dublyansky, 2000b).

Quaternary Geology/Paleoclimatology

Calcite speleothems in caves are well suited for U-series dating from which an absolute chronological age can be derived. In addition, carbon and oxygen isotopic variations in speleothems combined with changes in calcite crystal fabric and luminescence of growth lamina are potentially powerful tracers of changes in Quaternary climate and possibly vegetation (Gascoyne, 1992; Richards & Dorale, 2003; Harmon *et al.*, 2004). Further applications of U-series dating are: reconstruction of sea-level variations based on speleothems growth in caves from carbonate islands (Richards *et al.*, 1994; Vesica *et al.*, 2000), evidences for local and regional tectonic histories (Fornós *et al.*, 2002), and measurements of the growth rates of calcite speleothems (Ford & Williams, 1989; Baker *et al.*, 1993).

Geomorphology

Caves are among the oldest components of continental landscapes. Some of their passages may preserve sediments for millions of years due to limited or no weathering processes. Some cave minerals play an important role in reconstructing landscape evolution or determining the ages of caves. Most geomorphic applications have concentrated on calcite speleothems that are precipitated in a cave passage only when most of the water has been drained out by valley deepening. Using the U-dating method, the calcite speleothems collected from these abandoned phreatic passages can be dated and an estimated rate of valley incision determined. Knowing the rate of denudation one can derive the denudation chronology (Atkinson & Rowe, 1992).

A different strategy was used by Polyak *et al.* (1998) to place the birth of five caves in the Guadalupe Mountains on the time scale. Instead of dating sediments transported into the cave, they identified small amounts of alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, a product of the reaction of sulfuric acid cave-forming solutions with clays that occur as detrital components of cavity fillings. After the formation, alunite began to accumulate ^{40}Ar from radioactive decay of ^{40}K . Because the alunite is a by-product of cave speleogenesis, the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages obtained represent the absolute ages of formation of the five

hypogenic caves. Alunite ages also provide information on landscape lowering, incision rates, and mountain uplift.

Geomicrobiology

The microbe-mineral interactions are responsible for dissolution, and precipitation on limestone and speleothems. In addition, an increasing body of evidences shows microorganism involvement in the precipitation of some mineral assemblages (Northup *et al.*, 1997; Northup & Lavoie, 2001). Microbially-induced mineralization is well documented in the formation of calcite moonmilk (Borsato *et al.*, 2000), silicates (Onac *et al.*, 2001), iron, and manganese oxides (Manolache & Onac, 2000), sulfur, and saltpeter (Bottrell, 2003). Deciphering the geomicrobiological processes involved on different mineral deposition may help our understanding of the caves as life environments and to explore their implications on the search for life on other planets (Boston *et al.*, 2001).

Archaeology

Phosphate minerals are among the most common authigenic cave minerals. They occur whenever a cave contains fresh or fossil bat guano or significant accumulations of bone breccia. Percolating water passing through such organic deposits is not only enriched in phosphate, but is also acidic. This acidic solution is capable of reacting with artifacts (ash, bones, flint) left behind during human occupation of caves. Therefore, the archaeological record is almost always altered, especially by chemical post-depositional processes (dissolution and/or re-precipitation). These processes might be so severe that the interpretation of the archaeological features could be compromise (Karkanis *et al.*, 2000). It is well documented the importance of organic matter breakdown in the diagenetic process and the role of authigenic phosphate minerals in reconstructing the cave paleochemical conditions that prevailed in the past (Shahack-Gross *et al.*, 2004). Using this information one can deduce whether or not materials of anthropogenic origin are absent because they were never deposited or they were destroyed over the time.

Soil Science

Clastic sediments (silt, sand, clay, etc.) are carried into the cave passages by sinking surface streams. Occasionally these sediment sequences underlie extensive guano deposits. Depending on whether the percolating water passing through guano reacts with carbonate rocks or clay minerals, Ca-rich or Mg- and Al (\pm Fe)-rich phosphates are to be deposited in caves. The chemical precipitation refers to the removal of phosphate ions from solution and their chemical bonding to the solid phase. Fixation of phosphate by soil minerals involves similar mechanisms to those responsible for deposition of cave phosphates. For instance, after application of phosphate fertilizer, more likely to form is the calcium and aluminum phosphates, gradually followed by iron phosphate, which is the least soluble form. Knowledge of the specific cave environment (pH, chemistry, Ca/P ratio) under which certain phosphates are precipitated provides a better understanding of the processes acting at the soil-fertilizer interface and aids in the interpretation of the soil phosphate assemblage.

Apart from the above issues, the cave minerals can provide an accessible window into geochemistry, paleontology, ore deposits, paleomagnetism, and other disciplines. I expect their use to become even more widespread, stimulating further interest and excellence in future multidisciplinary research carried into these fascinating subterranean worlds.

Bogdan P. ONAC

“Babş-Bolyai” University, Department of Mineralogy, Kogălniceanu 1, 400084 Cluj
“Emil Racoviţă” Institute of Speleology, Clinicilor 5, 400006, Cluj, Romania
(bonac@bioge.ubbcluj.ro)

References

- Atkinson, T. C. i Rowe, P. J. 1992. Applications of dating to denudation chronology and landscape evolution. In *Uranium-series disequilibrium. Applications to earth, marine, and environmental sciences* (2nd ed.) (ed. Ivanovich, M., Harmon, R. S.), Oxford: Clarendon Press, 669-703.
- Baker, A., Smart, P. L., Lawrence Edwards, R. i Richards, A. 1993. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature* 364: 518-520.
- Borsato, A., Frisia, S., Jones, B. i van der Borg, K. 2000. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps. *Journal of Sedimentary Research* 70(5): 1179-1190.
- Boston, P. J., Spilde, M. N., Northup, D. E., Melim, L. A., Soroka, D. S., Kleina, L. G., Lavoie, K. H., Hose, L. D., Mallory, L. M., Dahm, C. N., Crossey, L. J. i Schelble, R. T. 2001. Cave biosignature suites: microbes, minerals, and Mars. *Astrobiology* 1: 25-55.
- Bottrell, S. 2003. Microbial precesses in caves. In *Encyclopedia of Caves and Karst* (ed. Gunn, J.), New York: Fitzroy Dearborn, 505-506.
- Dublyansky, Y. V. 2000a. Hydrothermal speleogenesis in the Hungarian karst. In *Speleogenesis. Evolution of karst aquifers* (ed. Klimchouk, A. B., Ford, D. C., Palmer, A. N., Dreybrodt, W.), Huntsville (AL): National Speleological Society, 298-303.
- Dublyansky, Y. V. 2000b. Hydrothermal speleogenesis-its settings and peculiar features. In *Speleogenesis. Evolution of karst aquifers* (ed. Klimchouk, A. B., Ford, D. C., Palmer, A. N., Dreybrodt, W.), Huntsville (AL): National Speleological Society, 292-297.
- Ford, D. C. i Williams, P. W. 1989. *Karst geomorphology and hydrology*. Chapman & Hall, London, 601 pp.
- Fornós, J. J., Gelabert, B., Ginés, A., Ginés, J., Tuccimei, P. i Vesica, P. 2002. Phreatic overgrowths on speleothems: a useful tool in structural geology in littoral karstic landscapes. The example of estern Mallorca (Balearic Islands). *Geodinamica Acta* 115: 113-125.
- Forti, P. i Galdenzi, S. 2003. Frasassi Cave, Italy. In *Encyclopedia of Caves and Karst* (ed. Gunn, J.), New York: Fitzroy Dearborn, 374-375.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J. i McDermott, F. 2000. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research* 70(5): 1183-1196.
- Gascoyne, M. 1992. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews* 11(6): 609-632.
- Genty, D. 1992. Les spéléothèmes du tunnel de Godarville (Belgique)-un exemple exceptionnel de concretionnement moderne- interet pour l'étude de la cinétique de la precipitation de la calcite et de sa relation avec les variations d'environnement. *Speleochronos* 4: 3-29.
- González, L. A., Carpenter, S. J., Lohmann, K. C. 1992. Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Jour. Sed. Petrology* 62(3): 382-399.
- Harmon, R. S., Schwarcz, H. P., Gascoyne, M., Hess, J. W. i Ford, D. C. 2004. Paleoclimate information from speleothems: the present as a guide to the past. In *Studies of cave sediments* (ed. Sasowsky, I. D., Mylroie, J.), New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 199-226.
- Hill, C. A. 1987. *Geology of Carlsbad Cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas*, Bull. 117, New Mexico Bureau of Mines & Mineral Resources, 150 p.
- Hill, C. A. 1996. Geology of the Delaware Basin, Guadalupe, Apache, and Glass Mountains, New Mexico and West Texas. *Soc. Econ. Paleont. Mineral., Permian Basin Sect., Pub.* 96-39: 480 pp.
- Hill, C. A. i Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world* (2nd ed.). National Speleological Society, Huntsville (AL). 463 pp.

- Karkanias, P., Bar-Yosef, O., Goldberg, P. i Weiner, S. 2000. Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record. *Journal of Archaeological Science* 27: 915-929.
- Maltsev, V. 1997. Cupp-Coutunn Cave, Turkmenistan. In *Cave minerals of the world* (2nd ed.) (ed. Hill, C. A., Forti, P.), Huntsville (AL): National Speleological Society, 323-328.
- Manolache, E. i Onac, B. P. 2000. Geomicrobiology of black sediments in Vantului Cave (Romania): preliminary results. *Cave Science* 27(3): 109-112.
- Northup, D. E. i Lavoie, K. H. 2001. Geomicrobiology of caves: a review. *Geomicrobiology Journal* 18: 199-222.
- Northup, D. E., Reysenbach, A.-L. i Pace, N. R. 1997. Microorganisms and speleothems. In *Cave minerals of the world* (2nd ed.) (ed. Hill, C. A., Forti, P.), Huntsville (AL): National Speleological Society, 261-266.
- Onac, B. P. 2004. Minerals. In: *Encyclopedia of Caves* (ed. Culver, D., White, W. B.), New York: Academic Press, 371-377.
- Onac, B. P., Veni, G. i White, W. B. 2001. Depositional environment for metatuyamunite and related minerals from Caverns of Sonora, TX (USA). *Eur. J. Mineral*, 13: 135-143.
- Polyak, V. J., McIntosh, W. C., Güven, N. i Provencio, P. 1998. Age and origin of Carlsbad Cavern and related caves from ⁴⁰Ar/³⁹Ar of alunite. *Science*, 279: 1919-1922.
- Richards, D. A. i Dorale, J. A. 2003. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. In *Uranium-series geochemistry* (ed. Bourdon, B., Henderson, G. M., Lundstrom, C. C., Turner, S. P.). In *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 52, Washington: Geochemical Society/Mineralogical Society of America, 407-460.
- Richards, D. A., Smart, P. L. i Edwards, R. L. 1994. Maximum sea level for the last glacial period from U-series ages of submerged speleothems.