

Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Biologie și Geologie
Școala Doctorală “Studii doctorale în geologia teoretică și aplicată”

Studii mineralogice și paleoclimatice în Peșteri din Munții Trascău

Teză de doctorat
Rezumat

Student doctorand: Pușcaș Cristina Montana
Conducător științific: Prof. dr. Onac P. Bogdan

2013
Cluj-Napoca

Cuprins

Capitolul I: Introducere	1
Capitolul II: Istoricul cercetărilor anterioare	5
Capitolul III: Localizarea geologică și geografică a zonei studiate	7
1. Localizarea zonei	7
2. Tipologia carstului	7
3. Tectonica	8
4. Litologia	9
5. Magmatismul Neogen	11
6. Descrierea peșterilor	12
6.1. Peștera Frumoasă	12
6.2. Peștera Liliecilor	14
7. Descrierea probelor	16
Capitolul IV: Metode de analiză	19
1. Studiul petrographic și mineralogic al speleotemei	19
2. Analiza sedimentelor	19
3. Difracția în raze X pe pulberi	20
4. Datări în seria U	21
5. Analize de izotopi stabili	23
6. Analize elementale	20
6.1. Spectrometri de masă cuplată inductiv	24
6.2. Celula de ablație laser	26
Capitolul V: Stabilitatea fosfaților de peșteră: studio de caz din Peștera Liliecilor	30
1. Fosfați de peșteră	30
2. Stabilitatea fosfaților în Peștera Liliecilor	32
3. Concluzii	39
Capitolul VI: Activități miniere de extragere a aurului în Munții Apuseni înregistrate în geochimia unei stalagmite	41
1. Speleotemele ca arhive de indicatori pentru paleoclimă	41
2. Istoria mineritului în regiune	42
3. Probleme de mediu asociate	45
4. Rezultatele cercetării	46
5. Concluzii	55
Capitolul VII: Factori ce controlează concentrația elementelor urmă din speleoteme și potențialul stalagmitelor în reconstituiri de paleoclimă: studiu de caz din Munții Trascău	57
1. Constrângeri generale în geochimia speleotemelor	57
2. Geochimia stalagmitei PF109	59
3. Semnificația elementelor urmă	62
4. Implicații paleoclimatice	66
5. Concluzii	67
Capitolul VIII: Concluzii finale	69
Bibliografie	70

Cuvinte cheie: minerale de peșteră, fosfați, izotopi stabili de sulf, stalagmită, elemente urmă, extragerea aurului, paleoclimat, Peștera Liliecilor, Peștera Frumoasă, Munții Trascău

Sinteza principalelor părți ale tezei

Cercetarea pentru această teză acoperă 3 subiecte distincte a căror fir de legătură este mediul cavernicol și diferitele aplicații ale depozitelor din peșteri; o parte este dedicată stabilirii paragenezei mineralogice într-o peșteră care găzduiește un depozit aluvionar ce alternează cu nivele de guano, în încercarea de a clarifica condițiile fizico-chimice specifice în care mineralele fosfatice precipită și rămân stabile într-un depozit sedimentar din peșteră. Al doilea țel a fost acela de a utiliza geochimia elementelor urmă a unei stalagmite care acoperă cca. 2000 ani ca unealtă pentru identificarea extractiei și prelucrării istorice a minereului de Au-Ag-Cu din "Cadrilaterul de Aur" a Munților Apuseni pe de o parte, precum și reconstrucția paleoclimului pe această perioadă de timp, pe de alta. Părțile centrale ale tezei de doctorat sunt capitolele V.: Domenii de stabilitate ale fosfaților: Studiu de caz în Peștera Liliecilor; VI. Activități miniere istorice în Munții Apuseni înregistrate în geochimia unei stalagmite și VII. Factorii ce controlează concentrația de elemente urmă în stalagmite și potențialului acestora din urmă ca unelte în reconstrucții paleoclimatice: studiu de caz din Munții Trascău.

Două stalagmite cilindrice învecinate (denumite PF109 și PF111) de diametre și înălțimi similare, cu depunere recentă pe vârf, au fost colectate din Peștera Frumoasă din Hăldăhaia Mică pentru un proiect mai amplu, care include de asemenea reconstrucția de paleoclimă (pe baza $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ și a elementelor urmă) și poluare antropică. Ambele speleoteme au fost datate prin metoda U-Th și ca pe baza rezultatelor s-a decis că doar PF109 reprezintă un candidat potrivit pentru dublul studiu propus: reconstrucția variabilității paleoclimului și poluarea antropică pentru ultimii cca. 2000 de ani. Stalagmita numită PF109 are 32.7 cm înălțime, 7.9 cm grosime (la bază), iar forma cilindrică sugerează o rată de picurare scăzută și prezența unor soluții cu nivele de suprasaturare relativ constante (Fairchild *et al.*, 2006).

Distanța între PF109 și tavanul peșterii este de cca. 45 cm. Secțiunea longitudinală prezintă patru nivele (aprox. 0.5 – 2.5 cm grosime) argiloase care probabil coincid fie cu perioade de inundații în peșteră, fie cu perioade cu apă de picurare insuficient suprasaturată. Restul stalagmitei prezintă calcit compact de

culoare crem-gălbui vizibil laminat, cu un câțiva de pori de dimensiuni milimetrice dispuși de-a lungul axei de creștere (îndeosebi înspre bază). Scopul colectării a doua stalagmite este acela de a încerca să reproducem rezultatele, în vederea producerii unui set de date cât mai solid. Stalagmita PF111 are 316 mm înălțime și este vizibil laminată. În partea de sus, primii cca. 30 mm prezintă o structură similară cu PF109, respectiv conține câteva nivele distincte unde predomină materialul detritic, dar în acest caz acestea sunt mult mai subțiri. Următorii 35 mm de calcit este fin laminat și de culoare gri, asemănător cu ultimii cca. 20 mm de la bază; în rest PF111 este formată din calcit dens, translucid, de culoare crem. Pe baza a 6 date obținute prin metoda U-Th, PF111 acoperă intervalul de vârstă între anul 2271 (17 mm sub vârf) și 10357 (270 mm sub vârf), indicând astfel că nu poate fi folosită în scopul stabilit inițial.

Patru profile – dintre care doar unul a ajuns până la rocă – de varii adâncimi (30 - 196 cm) au fost excavate și ulterior reacoperite în Peșera Liliiecilor, în amestecul de sedimente aluvionare și guano din galeria principală. Întotal de 49 de probe (reprezentate de noduli de diferite culori, mase păstoase, agregate pământoase, cruste alterate, etc.) au fost colectate de la: 1. Partea inferioară a pereților peșterii, în același sector ca și profilele, unde calcarul este în contact direct cu excremente proaspete de liliac, 2. Sedimentul roșiatic de tip *terra rossa*, și mai ales 3. Preponderent din cele patru profile (A – D).

O gamă variată de tehnici analitice tradiționale și moderne fost implementate cu scopul de a extrage maximul de informații din probele colectate și pentru a oferi un set de date robust, baza de interpretări solide. Toate probele minerale colectate din Peștera Liliiecilor au fost analizate prin difracție în raze X pe pulbere (pXRD), în timp ce pH-ul și umiditatea au fost măsurate în probe de sediment colectate la intervale de 15 cm din profilul D. Mai multe probe de gips din Peștera Liliiecilor au fost incinerate într-un analizor elementar (EA) iar izotopii stabili de sulf au fost măsurați prin intermediul unui spectrometru de masă pentru rapoarte izotopice (IRMS). Probe de pulbere pentru datări U/Th au fost prelevate din stalagmita PF109 prin mijlocul unui sistem *microdrill* și analizate prin intermediul unui spectrometru de masă cu plasmă cuplată prin inducție în varianta multi colector (MC-ICP-MS). O a doua secțiune verticală prin stalagmită a fost folosită pentru a produce secțiuni subțiri petrografice și blocuri dreptunghiulare pentru ablatie laser (LA-ICP-MS). 21 de elemente urmă au

fost măsurate ca o potențială unealtă pentru a descifra istoricul poluării antropice în zonă și pentru reconstrucții de paleoclimă.

Limitele de temperatură, pH și de umiditate între care diversele specii minerale precipită și rămân stabile au fost evaluate în teren și apoi studiată extensiv în condiții de laborator (Neuberg și Grauer, 1957; Filipov, 1977; Vieillard *et al.*, 1979; Frost și Palmer, 2011; Frost *et al.*, 2012). În general se consideră că aceste condiții se aplică pentru toate ocurențele (sol, sedimente de suprafață, sau depozite de peșteră); cu toate acestea, domeniile de stabilitate ale diferitelor minerale au fost mai puțin riguros studiate în peșteră. Sedimentele din peșteri și mineralele secundare asociate sunt indicii importante pentru înțelegerea speleogenezei (Summers Engel *et al.*, 1997; Zupan Hajna *et al.*, 2008; Häuselmann *et al.*, 2010), reconstrucția și datarea evoluției geomorfologice a carstului (evoluția nivelului de bază local și/sau, bazine hidrografice, etc.; Krekeler *et al.*, 1997; Sasowsky *et al.*, 2003; Polyak *et al.*, 2008) și nu în ultimul rând extragerea unor informații asupra paleoclimei (Zhang, 1998; Knapp, 1999; Häuselmann *et al.*, 2008).

Numeroase studii raportează asupra unor specii de minerale fosfatice noi pentru mediul cavernicol, sau pentru știință în general (*e.g.*, Schadler, 1932; Balenzano *et al.*, 1976; Martini, 1978; Onac *et al.*, 2005), asupra stratigrafiei fosfaților în depozite sedimentare din peșteri (*e.g.*, Goldberg și Nathan, 1975; Onac și Vereș, 2003; Onac *et al.*, 2006) și, de asemenea, asupra geochimiei (pe lângă difracții în raze X) detaliate a speciilor de fosfat implicate. Legătura dintre stratigrafia fosfaților, speciile minerale asociate, precum și caracteristicile sedimentelor (*e.g.*, mineralogie, granulometrie, sortare, etc.) este în schimb abordată mai rar (Karkanis *et al.*, 1999; Karkanis și Goldberg, 2010).

Fosfați (hidroxilapatit, brușit, ardealit, monetit, whitlockit, fluorapatit și taranakit), un carbonat (calcit) și un sulfat (gips) alcătuiesc parageneza de minerale de peșteră în Peștera Liliiecilor; silicați (cuarț, muscovit, ilit, grupul smectitelor și caolinit) și un oxid (hematit) reprezintă specii alohtone importante care contribuie cu cationi la precipitarea fosfaților de peșteră. Existența hidroxilapatitului pe întreaga grosime a depozitului sedimentar este facilitată de prezența unor fragmente de calcar diseminate și a smectitelor (furnizând Ca). Taranakitul apare doar în treimea inferioară a depozitului (> 25% umiditate și pH <7,5) unde mineralele argiloase (sursa de K și Al) abundă. Succesiunea de minerale fosfatice în sedimente sugerează că infiltrarea soluțiilor bogate în de P și S dinspre stratul proaspăt de excremente de la

suprafață este heterogenă, atât în profil longitudinal cât și transversal. În mod cert variația de pH și umiditate este controlată cel puțin parțial de heterogenitatea depozitului de sedimente (*e.g.*, diferite minerale argiloase, texturi, conținutul organic). Cu toate acestea, corelația inversă constantă observată între adâncime, pH și umiditate trebuie să fie controlată de mai mult decât caracteristicile sedimentelor. Fiecare mineral autohton care formează modifică local pH-ul și conținutul în alcalii, controlând speciile ulterioare de fosfat care pot precipita din aceeași soluție. Modificări ale pH-ului (*e.g.*, datorită activității bacteriene) și umidității (*e.g.*, schimbări în rata de infiltrare) pot induce schimbări de fază dând naștere la noi minerale care sunt mai stabile în noile condiții.

Mineralele fosfatice formate în peșteri oferă informații importante asupra proceselor fizice și chimice complexe care au loc în goluri subterane de mari dimensiuni și pot fi utilizate pentru o mai bună înțelegere a proceselor care au loc în sol atunci când este adăugat PO_4^{3-} ; în funcție de tipul de sediment/sol și de compoziția chimică/mineralogică se formează diferite serii de minerale fosfatice (Haseman *et al.*, 1950; Kittrick and Jackson, 1954; Vieillard *et al.*, 1979). Statornicia pe termen lung a mediilor subterane permite ca unele dintre aceste minerale să fie mai stabile decât la suprafață, cu toate că și în subteran aceste cerințe de stabilitate sunt adesea încălcate, mineralele suportând modificări de fază. Raporturile $\delta^{34}\text{S}$ din gipsul din această peșteră variază între 1,4 și 4,7 ‰, cu o distincție clară între probele recoltate de pe pereții de calcar și cele din sediment. Sedimentul din Peștera Liliștilor oferă posibilitatea de a data procese terestre (*e.g.*, Carbonnel *et al.*, 1999), precum și de reconstituire a condițiilor de paleoclimă (Bird *et al.*, 2007; Wurster *et al.*, 2008). Cuarțul din *terra rossa* poate fi utilizat pentru a data fazele anterioare de dezvoltare carstică din regiune descrise de Bleahu (1972). Judecând după compoziția mineralogică, sedimentul este în cea mai mare parte alohton, cu puțin aport autohton (derivat din roca gazdă și lentilele de *terra rossa*).

Capitolului VI discută posibilitatea ca elementele urmă din stalagmita PF109 să fie derivate din activitățile de exploatare și prelucrare a minereului de Au, Ag, și Cu situat în imediata apropiere (<30 km) a peșterii. Din punct de vedere istoric cele mai importante localități în care minereurile au fost extrase și prelucrate în zonă sunt: Roșia Montană, Zlatna, Abrud și împrejurimile acestora (Haiduc, 1940). Calcitul din speleoteme poate încorpora elemente urmă ce sunt transportate sub formă de aerosoli de către masele de aer sau de precipitații și apoi prin sol, roca gazdă și în cele din

urmă în peșteră sub formă de coloizi/particule sau dizolvate în soluție. Studii similare au fost efectuate cu succes și în alte părți ale lumii: Ungaria (Siklósy *et al.*, 2009; Siklósy *et al.*, 2011), Italia și Austria (Wynn *et al.*, 2010), etc. În această contribuție prezint concentrațiile (obținute prin LA-ICP-MS) unor elemente urmă dintr-o stalagmită veche de cca. 2000 de ani din Munții Trascău, ca un mod de a cuantifica activitățile miniere istorice (aur, argint și cupru) din SE Munților Apuseni.

Activitățile miniere (extragere și topire a minereului) eliberează aerosoli în atmosferă și astfel poluanții pot fi transportați pe distanțe lungi în direcția vântului. Depunerea umedă a aerosolilor are loc ca urmare a condensării și precipitațiilor, în timp ce depunerea uscată are loc direct din masele de aer (Loosmore și Cederwall, 2004). Sedimentele lacustre (Laird și Campbell, 2000), calotele glaciare (Kehrwald *et al.*, 2010a, b), și speleotemele (Frumkin *et al.*, 2004) sunt depozite excepționale pentru aceste tipuri de particule, permițând de multe ori regăsirea de informații (înregistrate prin concentrația în elemente urmă și pământuri rare, prin raportul izotopilor stabili, tipuri depolen, etc.), precum și reconstrucții ale paleoclimii, paleomediului, precum și activității umane timpurii. Semnalele chimice produse de fenomene naturale (*e.g.*, erupții vulcanice - Siklósy *et al.*, 2009) sau activității oamenilor (Wynn *et al.*, 2008; Wynn *et al.*, 2010; Siklósy *et al.*, 2011) pot ajunge într-o peșteră fie prin apa de picurare sau ca și aerosoli în ventilația peșterii și sunt arhivate în calcitul din speleoteme (Jochum *et al.*, 2012). În "Patrulaterul de Aur", progresele tehnologice au permis extragerea unor cantități tot mai mari de minereu pentru a fi prelucrat; în același timp, procesele de extracție au implicat cantități tot mai mari de substanțe toxice. Acumularea de metale grele în soluri depinde în principal de hidrologie, topografie, litologie, climă, vânturile dominante, tipul de sol și procesele pedogenice, utilizarea terenurilor, precum și de tipul de poluant (Constantinescu, 2008).

Stalagmita PF109 (Peștera Frumoasă) este formată din calcit crem-gălbui, compact, cu pori rari de dimensiuni milimetrice dezvoltați de-a lungul axei de creștere cu precădere la bază și în apropierea vârfului. Afișează o stratigrafie complexă, cu variații semnificative în textură, porozitate și de culoare, cu 4 zone de culoare cafeniu deschis în care sunt incorporate cantități semnificative de material detritic siliciclastic. Conform modelului de vârstă construit una dintre aceste zone reprezintă un histus în creștere. Pe baza a 4 vârste U/Th, PF109 are 2034 ± 48 de ani la bază (26,8 cm; lungime totală de 30,4 cm), creștere maximă anuală estimată fiind de 132 microni/an;

după Fairchild *et al.* (2001) rata de creștere tipică pentru zonele cu climă temperată variază între 20-300 microni/an. Model de vârstă a fost construit pe baza a 4 datări, urmând abordarea matematică a lui Scholz și Hoffmann (2011). Conform acestui model, PF109 a crescut între 2136 și 332 ani înainte de prezent, cu un hiatus de cca. 300 de ani (cca. 1650-1350 d.Hr.).

Lista de elemente (U, Th, V, Sc, Mn, B, Ti, Au, Co, Cu, Ni, Mo, Sn, Pb, Ag, Te, Rh, Pt, Au, Cd și Zn) măsurate prin LA-ICP-MS a fost aleasă în funcție de limitele de detecție ale spectrometrului de masă, a interferențelor de masă cunoscute și a compoziției aerosolilor (depunerea uscată și/sau umedă) rezultați ca produs secundar al extracției și prelucrării minereurilor de Au-Ag-Cu.

Variațiile în intensitate a activităților miniere din "Patrulaterul de Aur", așa cum sunt ele prezentate de sursele istorice și arheologice, sunt în general în acord cu oscilațiile observate în geochimia calcitului din PF109; acestea ar putea indica, de asemenea, schimbări în tehnologiile folosite în activitatea minieră și cele conexe. Exploatarea primară efectuată de către daci a fost destul de primitivă, și deși cantitățile de Au și Ag ce au fost extrase sunt impresionante, arderea lemnului a fost probabil sursa primară a aerosolilor emiși în atmosferă și transportați. Romanii au beneficiat de o forță de muncă semnificativ mai mare și de asemenea de tehnici de topire a minereului îmbunătățite, unele surse istorice considerând că încă de la acea vreme se utiliza amalgamarea cu Hg, extras de Romani de la Zlatna (Haiduc, 1940). În timpul perioadei migrațiilor activitățile miniere au fost neregulate, iar în perioada medievală au fost aduși în zonă meșteri germani și sași care au folosit metode mai moderne probabil, rezultând astfel o creștere semnificativă a nivelului de poluare (deși producția de Au și Ag a fost modestă în comparație cu perioada Regatelor Dacice și a ocupației Romane). Spre sfârșitul perioadei medievale și cu precădere în epoca modernă topitoriile de minereu au devenit mult mai eficiente, în același timp ducând la o producție de aerosoli semnificativ mai mare (Haiduc, 1940). Aceste schimbări, deși atenuate de climă (prin precipitații) și probabil ușor modificate de procesele din sol, pot fi de asemenea urmărite în geochimia stalagmitei PF109. Concentrațiile de elemente urmă din roci carbonatice de diferite vârste variază semnificativ (în funcție de locație, facies depozițional, diageneză, vârstă, etc.). Compararea geochimiei PF109 cu concentrațiile aceluiași elemente în solurile din împrejurimile orașului Zlatna (Pope *et al.*, 2005.) și cu roci carbonatice din diverse locații (Warren și Delavault, 1961; Barber, 1974; Madhavaraju și Gonzalez-Leon, 2012) sugerează că cea mai mare parte

a elementelor urmă, cu excepția Ti, au fost derivate cel mai probabil nu din roca gazdă, ci din depunerile atmosferice controlate de activitățile miniere aflate pe direcția vânturilor dominante. Creșterile bruște în concentrația elementelor urmă care se observă în PF109 pot fie să reflecte direct schimbările de ritm și tehnologie din industria minieră și activitățile conexe, sau pot să indice o creștere a cantității de precipitații, ceea ce ar fi dus la mobilizare rapidă a particulelor acumulate în sol și epicarst de-a lungul perioadelor secetoase.

Legătura dintre compoziția aerosolului din peșteră și geochimia speleotemelor este strâns legată de caracteristicile peșterii și poate fi controlată de numeroase variabile (*e.g.*, morfologie peșteră, ventilație, și locație). Morfologia peșterii, unica intrarea de dimensiuni mici și poziția PF109 în peșteră sugerează că apa de picurare are o contribuție covârșitoare la geochimia stalagmitei. Concentrațiile elementelor urmă observate în PF109 sunt mult prea mari pentru a fi explicate doar prin dizolvarea rocii gazdă. În ultimii cca. 2000 de ani, mai puțin de 30 km pe direcția vânturilor dominante, s-au desfășurat în mod constant activități miniere de extragere și prelucrare a zăcămintelor de Au, Ag, Cu, Pb, Fe și Hg. Aceste activități, asociate cu arderea lemnului, au produs fără îndoială cantități semnificative de aerosoli care au fost transportați de masele de aer (direcția dominantă a vântului este V-E) și au fost acumulați în sub formă de depunere umedă sau uscată la nivelul solului. Infiltrarea prin sol a precipitațiilor le-a remobilizat și le-a transportat sub formă de fază dizolvată sau particule/coloizi prin roca gazdă înspre peșteră. Fără îndoială, toate elementele măsurate au interacționat pe parcurs atât cu materia organică și anorganică din sol cât și cu roca gazdă, dar concentrațiile observate în stalagmită sunt cu mult peste valorile normale pentru un substrat calcaros, sugerând astfel că sursa primară a fost cea atmosferică.

În general, există o bună corelație între concentrațiile mai importante în elementele urmă măsurate ca proxy-uri pentru activitatea antropică (impărțite în litofile, siderofile și calcofile) și cele măsurate ca proxy-uri pentru variabilitatea climei (Mg, Sr, Ba și P). Această relație este cel mai bine explicată de dinamica climei locale și regionale: aerosoli generați din regiunile miniere sunt acumulate la suprafață pe direcția vântului în intervale uscate, pentru ca mai apoi să fie introduse în peșteri în perioadele umede. Interpretarea setului de date geochimice ar putea fi consolidată printr-un model de vârstă îmbunătățit (vârste suplimentare de U/Th), precum și de o comparație cu date similare din roca gazdă, sol, argila acumulată în peșteră, stalactita

ce furniza apa de picurare către PF109 și nu în ultimul rând monitorizarea geochemiei apei de picurare din Peștera Frumoasă. Măsurătorile de izotopi stabili (de exemplu Pb) ar fi un instrument valoros pentru a afla proveniența elementelor urmă găsite în PF109.

O serie de elemente majore (Ca) și urmă (Mg, Sr, Ba, P și Ti) au fost măsurate în PF109 prin intermediul LA-ICP-MS ca potențiale unelte pentru reconstituiri de paleoclimă. S-a încercat de asemenea măsurarea concentrației de Si ca instrument de monitorizare a aportului terigen (și, indirect, variabilitatea precipitațiilor) în stalagmită (Klein și Walter, 1995; Hu *et al.*, 2005), dar raportul semnal-zgomot de fond a fost prea redus și eroarea calculată pentru multe dintre punctele analizate a fost peste limita acceptabilă de eroare, ca urmare Si a fost măsurat numai în primii cca. 85 mm ai PF109. Al (de asemenea, pentru monitorizarea aportului terigen) nu a fost măsurat datorită posibilității de contaminare, deoarece eșantioanele au fost șlefuite cu pulbere de Al_2O_3 . Impuritățile silicice sunt concentrate în 4 segmente discrete, bej, dar nu contribuie în laminația PF109. Al doilea astfel de segment de sus în jos coincide cu o pauză de creștere indicată de modelul de vârstă. Un nivel detritic cu material fin, predominant siliciclastic, de cca. 6 mm în grosime a fost acumulat pe o perioadă de aproximativ 300 ani (cca. 370-660 d.Hr.) cu o rată de creștere medie de doar cca. 2 microni/an).

Toate elementele măsurate prezintă oscilații ritmice; Ti, P și Mg au oscilațiile cu cele mai semnificative amplitudini. Variații de înaltă frecvență – cele mai pronunțate în cazul P și Ti – sunt suprapuse peste tendințele de termen lung. Cu câteva excepții, concentrația Ca este foarte stabilă și se păstrează între 0.60-0.70 wt%, motiv pentru care graficele ce reprezintă concentrația unui element (*e.g.*, Mg, Sr, Ba și P) în funcție de distanța față de vârful stalagmitei (DBT) sunt foarte puțin diferite de graficele reprezentând raportul acestuora cu Ca (*e.g.*, Mg/Ca, Sr/Ca, etc.) vs. DBT. Concentrațiile variază între 471.92 și 9447.04 ppm (cu o medie de 2379.14) pentru Mg, 15.35-1,042.81 ppm (cu o medie 342.84) pentru Sr, 2.57 - 78.47 ppm (cu o medie de 35.13) pentru Ba, 0.79-793.31 ppm (cu o medie de 130.60) pentru P, 0.001 - 0,011 wt% (în medie 0.006) pentru Ti și 0.43-0.80 wt% (în medie 0,64) pentru Ca.

Fluctuațiile din concentrațiile Mg, Sr și Ba prezintă o bună corelare pozitivă, în timp ce P se corelează variabil cu celelalte elemente. Rapoartele Sr/Ca și Mg/Ca afișează o slabă corelare pozitivă, la fel și Ba/Ca și Mg/Ca, în timp ce Ba/Ca și Sr/Ca au o foarte bună corelare pozitivă.; pe de altă parte, raportul dintre P/Ca și Sr/Ca este

foarte slab pozitivă. Dacă aceeași analiză este efectuată pe segmente mai scurte ale stalagmitei (porțiuni cu concentrații mult peste medie sau aproape de nivelul de bază) aceste corelații devin mult mai evidente, sugerând că geochimia stalagmitei ar putea fi controlată de procese distincte la scări de timp diferite. Asemănător observației lui Roberts *et al.* (1998), Sr și Ba se corelează mult mai bine între ele decât cu Mg, indicând un comportament dependent de raza ionică (Sr^{2+} și Ba^{2+} sunt mai mari decât Ca^{2+} , în timp ce Mg^{2+} este mai mic). Ti se corelează bine cu Mg și P, dar mai ales cu Ba și Sr, dar raportul cu Ca este foarte slab.

La fel ca și în cazul Peșterii St. Michaels (Mattey *et al.*, 2008), în stalagmita PF109 din Peștera Frumoasă concentrația P este anticorelată cu Mg, Sr și Ba, care prezintă un comportament asemănător. Acest lucru poate fi explicat cel puțin parțial prin faptul că P (de obicei prezent în calcit sub formă de minerale fosfatice) este un inhibitor puternic pentru precipitarea calcitului (Burton și Walter, 1990), prin urmare o creștere a disponibilității P ar induce o scădere a ritmului de creștere al stalagmitei și o scădere în asimilarea Sr în calcit (Huang *et al.*, 2001).

Variațiile de amplitudine extreme în raportul Sr/Ca din PF109 indică faptul că partiționarea Sr este determinată de compoziția soluției (Baker *et al.*, 2001); în cazul în care rata precipitării calcitului ar fi fost parametrul determinat, variațiile ar fi fost mult reduse (Huang *et al.*, 2001). Mai mult, dacă se verifică Mg/Sr vs. Ba devine evident că există o distribuție bimodală, indicând un amestec între două surse de soluție geochimic distincte (Albarède, 1996) și anume o rocă predominant calcaroasă, dar în care este de asemenea prezent și dolomitul, deși subordonat. Calcitul prezintă un raport Mg/Ca scăzut și Ba ridicat, în timp ce dolomitul ar corespunde unui raport Mg/Ca ridicat și Ba scăzut (Roberts *et al.*, 1999). Pe baza datelor obținute deducem că apa de picurare a interacționat cu roci carbonatice geochimic distincte în zona de epicarst, dintre care una include un component dolomitic.

Pe baza corelației dintre elementele măsurate putem deduce că Mg, Sr, Ba și Ti (toate provenind predominant din roca gazdă) sunt controlate în principal de condițiile hidrologice. Variațiile puternice observate în raporturile Sr/Ca din PF109 susțin ideea că partiționarea Sr este controlată în primul rând de compoziția soluției și nu rata de creștere (Fairchild *et al.*, 2001). Pe de altă parte, concentrația P (având relație variabilă cu Mg, Sr și Ba) este general acceptată ca fiind un indicator al productivității biologice și este frecvent asociat în literatura de specialitate cu infiltrații puternice din sol datorită ploilor abundente. Mattey *et al.*, (2008) într-un

studiu la rezoluție temporală ridicată pe o speleotemă cu comportament geochemic similar cu PF109 au concluzionat că valori ridicate Mg/Ca și Sr/Ca (și P scăzut) corespund unor perioade cu infiltrații scăzute și $p\text{CO}_2$ redus, ceea ce duce la nivele de supersaturare mai puternice, în timp ce P ridicat și Mg și Sr scăzute în calcit corespund unor fluxurilor de apă mai mari și/sau $p\text{CO}_2$ mai ridicat, ca urmare și nivele de supersaturare inferioare. Activitatea experimentală susține afirmația că absorbția în calcit Sr e direct proporțională cu nivelul de suprasaturare (Wasylenki *et al.*, 2005).

Modelul nostru de vârstă arată că PF109 s-a oprit din creștere la sfârșitul perioadei cunoscute sub numele de Little Ice Age (LIA; cca. 1688) și indică, de asemenea, prezența unei pauze în creștere între cca. 1350 și 1650 AD. Grosimea constantă a laminelor indică faptul că rata de creștere a stalagmitei a rămas relativ constantă din perioada anterioară LIA și pe întreaga durată a acesteia. Pe de altă parte, hiatusul de 300 de ani este confirmat și de stratigrafia PF109, coincidând cu un nivel subțire de depunere detritică. Există două scenarii posibile pentru depunerea celor 4 segmente detritice observate în secțiune longitudinală: 1. Acestea au fost depuse în timpul unor intervale ploioase, când fie a. în urma infiltrării puternice apa de picurare a devenit insuficient saturată dislocând în același timp cantități semnificative de material siliciclastic din roca gazdă, sau b. nivelul pânzei freatice a crescut suficient pentru a înuna galeriile peșterii și a scufunda stalagmita, permițând astfel materialului detritic să se depună pe suprafața acesteia; 2. aceste segmente ar fi putut fi depuse, de asemenea, în timpul unor perioade secetoase când apa de picurare a suportat fluctuații semnificative atât în compoziție chimică, cât și debit, permițând astfel incorporarea particulelor detritice în calcit. De exemplu, Hartland *et al.*, (2012) a constatat că în perioada de timp ce trece între maximul precipitațiilor și schimbări semnificative în chimia apei de picurare, particulele și coloizii grosieri sunt transportați mai rapid, fiind mai puțin predispuși la difuzia în matrice decât coloizii.

Se presupune că în timpul perioadelor secetoase în cadrul epicarstului se formează în fracturi pungi de aer cu $p\text{CO}_2$ redus, promovând degazeificarea soluțiilor de percolare ceea ce duce la precipitarea calcitului în goluri din rocă (PCP; Fairchild *et al.*, 2000; Tooth și Fairchild, 2003; Baldini *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2006); PCP (prior calcite precipitation) îmbogățește soluția în Mg, Sr și Ba, fapt ce va fi înregistrat în geochemia speleotemei rezultate. Noi credem că acest proces are loc și în cazul PF109 și că valorile ridicate de Mg, Sr, și Ba din calcit sunt consecința infiltrării reduse (*i.e.*, secetă).

Geochemic, se observă două tendințe distincte în perioada ce corespunde LIA în ceea ce privește concentrațiile Mg și Sr (în ton cu variațiile P, dar cu o tendință de mai moderată în Ba): o perioadă la debutul LIA între cca. 1400-1450 AD, a doua între 1550 și 1630 AD, ambele mai uscate și mai reci decât intervalul de timp dintre perioada cunoscută ca și Medieval Climate Anomaly (MCA, 950-1250 AD) și LIA. Segmentul corespunzător MCA prezintă condiții uscate și mai calde comparativ cu cele observate în timpul LIA. Hiatusul de cca. 300 de ani (ca. 1350-1360 AD) corespunde sectorului cu cele mai ridicate concentrații de Mg, Sr și Ba (corelate pozitiv aici cu P) observate în întregul set de date – ceea ce sugerează că acesta ar putea fi cel mai uscat interval din durata de timp acoperită de stalagmită – și este urmată de o scădere bruscă a tuturor elementelor – corespunzătoare intervalului dintre cca. 760-860 AD (cele mai scăzute concentrații de Mg, Sr și Ba din setul de date). Cele 3 segmente bogate în material detritic din partea de jos a PF109 corespund unor condiții climatice sub medie din punct de vedere al precipitațiilor, în aceste zone Mg, Sr, Ba și P fiind corelate pozitiv. Perioada cunoscută sub numele de Roman Climatic Optimum (RCO, 200 BC - 100 AD) prezintă variații ale P neobișnuit de mari (în comparație cu restul datelor) și în același timp și cele mai scăzute concentrații de P); RCO pare să fi fost, în general, mai umedă decât MCA, LIA și oricare dintre perioadele ce corespund segmentelor detritice.

Având în vedere că stalagmita PF109 a fost prelevată adânc în peșteră, unde temperatura este constantă pe tot parcursul anului, este puțin probabil ca partiționarea Mg să fi fost controlată de temperatură, ci mai degrabă de fluctuații în regimul de realimentare al rezervorului din epicarst. Sr și Ba, a căror partiționare este independentă de temperatură, covariază cu Mg și, ca atare, trebuie să fie controlate de aceeași parametri (infiltrare, timp de rezidență, suprasaturarea soluției, etc.). Ca urmare, setul de date prezentat aici poate fi utilizat pentru reconstrucția variabilității precipitațiilor, dar nu și a temperaturii. P pe de altă parte, ca un indicator al productivității biologice, ar putea fi un indicator viabil pentru temperatură. Pe baza raportului dintre Ba vs. Mg/Sr este probabil ca substratul calcaros de deasupra peșterii să cuprindă subordonat și dolomit, astfel încât dizolvarea preferențială a unuia dintre minerale să controleze în chimia apei de picurare. Deși aportul de material detritic necarbonatic este evident în stratigrafia PF109, conținutul ridicat Si măsurat în calcit ar putea fi derivat din depuneri atmosferice datorate activității antropice și ca atare nu influențează concentrația celorlalte elemente. Pe baza rezultatelor acestui studiu

elementele urmă din stalagmita PF109 pot fi o unealtă solidă în reconstituirea paleoclimatică pentru ultimii cca. 2000 de ani.

Divergențele în reconstituirile de paleoclimă pot rezulta fie din discrepante climatice regionale, sensibilitatea proxy-ului ales, sau de interpretare datelor. Anumite interpretări prezentate aici ar putea fi afectate de erorile mari asociate cu modelul de vârstă. O mai bună înțelegere a variației ratei de creștere printr-un model de vârstă îmbunătățit ar putea fi realizat prin adăugarea mai multor vârste U-Th (de exemplu, imediat deasupra și sub hiatusul indicat de modelul de vârstă actual, precum și între primele 2 vârste). Corelarea fluctuațiilor concentrației elementelor urmă măsurate la un model de vârstă cât mai robust ar consolida considerabil funcția PF109 ca arhivă climatică. În plus, modelarea statistică a întregului set de date ar fi benefic pentru extragerea variațiilor pe termen scurt și pe termen lung în parametri climatici din ultimii 2000 ani pentru această regiune, permițând o comparare mai bună cu alte proxy-uri studiate în aceeași regiune. Comparând concentrațiile elementelor urmă (Mg, Sr, Ba, P) cu raporturile $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{18}\text{O}$ (au fost prelevate la aceeași rezoluție și sunt pe cale să analizeze) din PF109 va clarifica sursa acestor metale și comportamentul lor în sistemul rocă-apă de infiltrare-calcit, contribuind de asemenea o reconstituire climatică mai bine constrânsă.

Bibliografie

- Albarède, F. 1996, *Introduction to geochemical modelling*. Cambridge University Press, Cambridge, 564 p.
- Balenzano, F., Del'Anna, L. and DiPierro, M. 1976, Francoanellite, $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the caves of Castellana, Puglia, southern Italy. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 49-57.
- Baker, A., Genty, D. and Fairchild, I.J. 2001, Hydrological characterization of stalagmite drip waters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth System Sciences*, 4: 439-450.
- Baldini, J.U.L., McDermott, F. and Fairchild, I.J. 2006, Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: implications for stalagmite paleoclimate records. *Chemical Geology*, 235: 390-404.
- Barber, C. 1974, Major and trace element associations in limestones and dolomites.

- Chemical Geology*, 14: 273-280.
- Bird, M.I., Boobyer, E.M., Bryant, C., Lewis, H.A., Paz, V. and Stephens, W.E. 2007, A long record of environmental change from bat guano deposits in Makangit Cave, Palawan, Philippines. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 98: 59-69.
- Bleahu, M.D., 1972. Karst of Romania. in: M. Herak and V.T. Stringfield (Eds.), *Karst: Important Karst Regions of the Northern Hemisphere*. Elsevier, Amsterdam, pp. 341-353.
- Burton, E.A. and Walter, L.M. 1990, The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54: 797-808.
- Carbonnel, J-P., Olive, P., Decu, V.G. and Klein, D. 1999, Datations d'un depot de guano holocène dans les Carpates méridionales (Roumanie). Implications tectoniques. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, 328: 367-370.
- Constantinescu, B., Bugoi, R., Cojocaru, V., Radtke, M., Calligaro, T., Salomon, J., Pichon, L., Röhrs, S., Ceccato D. and Oberländer-Târnoveanu, E. 2008, Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification – The case of Carpathian (Transylvanian) gold and of Dacian bracelets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 266: 2325-2328.
- Fairchild, I.J., Baker, A., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y.M., McDermott, F. and Spiro, F. 2000, Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166: 255-269.
- Fairchild, I.J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R.W., McDermott, F. and Tooth, A.F. 2001, Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society of London*, 158: 831-841.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., McDermott, F. and E.I.M.F. 2006, Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75: 105-153.
- Filipov, A.F. 1977, Analyse thermodynamique des conditions de formation du taranakit dans les circonstances normales. *Speleologiya*, 1: 47-49.

- Frost, R.L. and Palmer, S.J. 2011, Thermal stability of the 'cave' mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Mechanism of formation and decomposition. *Thermochimica Acta*, 521: 14-17.
- Frost, R.L., Palmer, S.J. and Pogson, R. 2012, Thermal stability of the 'cave' mineral ardealite $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107: 549-553.
- Frumkin, A. and 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: 415-464.
- Goldberg, P.S. and Nathan, Y. 1975, The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mounta Carmel, Israel. *Mineralogical Magazine*, 40: 253-268.
- Haiduc, I. 1940, Industria aurului din România. Imprimeriile Adevărul, București, 393 p.
- Hartland, A., Fairchild, I.J., Lead, J.R., Borsato, A., Baker, A., Frisia, S. and Baalousha, M. 2012, From soil to cave: Transport of trace metals by natural organic matter in karst dripwaters. *Chemical Geology*, 304-304: 68-82.
- Haseman, J.F., Brown, E.H. & Whitt, C.D. 1950, Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Science*. 70 (4): 257-272.
- Häuselmann, A.D., Häuselmann, P. and Onac, B.P. 2010, Speleogenesis and deposition of sediments in Cioclovina Uscată Cave, Șureanu Mountains, Romania. *Environmental Earth Sciences*, 61: 1561-1571.
- Häuselmann, P., Laurizen, S-E., Jeannin, P-Y. & Monbaron, M. 2008, Glacier advances during the last 400 ka as evidenced in St. Beatus Caves (BE, Switzerland). *Quaternary International*, 189: 173-189.
- Hu, C., Huang, J., Fang, N., Xie, S., Henderson, G.M. and Cai, Y., 2005, Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2285-2292.
- Huang, Y., Fairchild, I.J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N.J., McDermott, F., and Hawkesworth, C.J. 2001, Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175: 429-448.
- Jochum, K.P., Scholz, D., Stoll, B., Weis, U., Wilson, S.A., Yang, Q., Schwalb, A., Börner, N., Jacob, D.E., Andreae, M.O. 2012, Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 318-319: 31-44.

- Johnson, K.R., Hu, C., Belshaw, N.S. and Henderson, G.M. 2006, Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: the potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 244: 394-407.
- Karkanis, P., Kyparissi-Apostolika, N., Bar-Yosef, O. and Weiner, S. 1999, Mineral assemblages in Theopetra, Greece: a framework for understanding diagenesis in a prehistoric cave. *Journal of Archeological Science*, 26: 1171-1180.
- Karkanis, P. and Goldberg, P. 2010, Site formation processes at Pinnacle Point Cave 13B (Mossel Bay, Western Cape Province, South Africa): resolving stratigraphic and depositional complexities with micromorphology. *Journal of Human Evolution*, 59: 256-273.
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gambaro, A., Cescon, P. and Barbante, C., 2010a, Specific molecular markers in ice cores provide large-scale patterns in biomass burning. *PAGES News*, 18 (2): 59-61.
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gambaro, A., Cescon, P. and Barbante, C., 2010b, Fire and climate: biomass burning recorded in ice and lake cores. *EPJ Web of Conferences*, 9: 105-114.
- Kittrick, J.A. and Jackson, M.L. 1954, Electron Microscope Observations of the Formation of Aluminum Phosphate Crystals with Kaolinite as the Source of Aluminum. *Science*, 120: 508-509.
- Klein, R.T. and Walter, L.M., 1995, Interactions between dissolved silica and carbonate minerals: an experimental study at 25-50° C. *Chemical Geology*, 125: 29-43.
- Knapp, E.P., Harbor, D.J. and Terry, D.O., Jr. 1999, Geochemical signatures in clastic cave sediments; implications for Quaternary paleoclimate in west-central Virginia, *Geological Society of America, 1999 annual meeting*, Volume 31 (7) Geological Society of America, Boulder, CO, United States, pp. 155.
- Krekeler, M.P.S., Summers Engel, A., Engel, S., Mixon, D. and Ragsdale, M. 1997, Sedimentology, clay mineralogy, and geochemistry of cave sediment from Hard Baker Cave, Rockcastle County, Kentucky, USA. In: *Proceedings from the 12th International Congress of Speleology*, La Choux-de-Fonds, Switzerland, 1: 21-25.
- Laird, L.D. and Campbell, I.D., 2000, High resolution paleofire signals from Christina Lake, Alberta: a comparison of the charcoal signals extracted by to different

- methods. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 164: 111-123.
- Loosmore, G.A. and Cederwall, R.T., 2004, Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications: testing an updated model with new real-time data. *Atmospheric Environment*, 38: 993-1003.
- Madhavaraju, J. and González-León, C.M. 2012, Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29: 478-491.
- Martini, J. 1978, Sasaite, a new phosphate mineral from West Driefontein Cave, Transvaal, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 42: 410-404.
- Mattey, D., Lowry, D., Duffet, J., Fisher, R., Hodge, E and Frisia, S. 2008, A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: reconstructed drip water and relationship to local precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 269: 80-95.
- Murray, J.W. and Dietrich, R.V. 1956, Brushite and taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia. *American Mineralogist*, 41: 616-626.
- Neuberg, C. and Grauer, A. 1957, The problem of solubilization and precipitation and the calcium and phosphorus cycle in cavern formation. *Experientia*, 13 (10): 391-393.
- Onac, B.P. and Vereş, D.Ş. 2003, Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Măgurici Cave (Romania). *European Journal of Mineralogy*, 15: 741-745.
- Onac, B.P., Ettinger, K., Kearns, J. and Balasz, I.I. 2005, A modern, guano-related occurrence of foggite, $\text{CaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and churchite-(Y), $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Cioclovina Cave, Romania. *Mineralogy and Petrology*, 85: 291-302.
- Onac, B.P., Zaharia, L., Kearns, J. and Vereş, D. 2006, Vashegyite from Gaura cu Muscă Cave (Locvei Mountains, Romania): a new and rare phosphate occurrence. *International Journal of Speleology*, 35 (2): 67-73.
- Polyak, V.J., Hill, C. and Asmerom, Y. 2008, Age and evolution of the Grand Canyon revealed by U-Pb dating of water table-type speleothems. *Science*, 319: 1377-1380.
- Pope, J.M., Farago, M.E., Thornton, I. and Cordoş, E. 2005, Metal enrichment in Zlatna, a Romanian copper smelting town. *Water, Air, and Soil Pollution*, 162: 1-18.

- Reynolds, S.G. 1970, The gravimetric method of soil moisture determination. Parts 1 – 3. *Journal of Hydrology*, 11: 258-300.
- Roberts, M.S., Smart, P.L. and Baker, A. 1998, Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 237 – 246.
- Roberts, M.S., Smart, P.L., Hawkesworth, C.J., Perkins, P.T. and Pierce, N.J.G. 1999, Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB Cave, southwest England. *The Holocene*, 9 (6): 707-713.
- Sasowsky, I., Šebela, S. & Harbert, W. 2003, Concurrent tectonism and aquifer evolution >100.000 years recorded in cave sediments, Dinaric karst, Slovenia. *Environmental Geology*, 44: 8-13.
- Schadler, J. 1932, Ardealit, ein neues Mineral $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Zeitblatt für Mineralogie*, A: 40-41.
- Scholz, D. and Hoffmann D.L. 2011, StalAge: An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology*, 6: 369-382.
- Siklósy, Z., Demény, A., Vennemann, T.W., Pilet, S., Kramers, J., Leél-Őssy, S., Bondár, M., Shen, C.C. and Hegner, E. 2009, Bronze Age volcanic event recorded in stalagmites by combined isotope and trace element studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23: 801-808.
- Siklósy, Z., Kern, Z., Demény, A., Pilet, S., Leél-Őssy, S., Lin, K., Shen, C.C., Szeles, E. and Breitner, D. 2011, Speleothems and pine trees as sensitive indicators of environmental pollution – A case study of the effect of uranium-ore mining in Hungary. *Applied Geochemistry*, 26: 666-678.
- Summers Engel, A., Lascu, C., Bădescu, A., Sârbu, Ș., Sasowsky, I. and Huff, W. 1997, A study of cave sediment from Movile Cave, Southern Dobrogea, Romania. In: *Proceedings from the 12th International Congress of Speleology*, La Choux-de-Fonds, Switzerland, 1: 25-28.
- Tooth, A.F. and Fairchild, I.J. 2003, Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *Journal of Hydrology*, 273: 51-68.
- Vieillard, P., Tardy, Y. and Nahon, D. 1979, Stability fields of clays and aluminum phosphates parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *American Mineralogist*, 64: 626-634.

- Warren, H.V. and Delavault, R.E. 1961, The lead, copper, zinc, and molybdenum content of some limestones and related rocks in Southern Ontario. *Economic Geology*, 56: 1265-1272.
- Wasylenki, L.E., Dove, P.M., Wilson, D.S. and De Yoreo, J.J. 2005, Nanoscale effects of strontium on calcite growth: an in situ AFM study in the absence of vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 3017-3027.
- Wurster, C.M., Patterson, W.P., McFarlane, D.A., Wassenaar, L.I., Hobson, K.A., Beahavan Athfield, N. and Bird, M.I. 2008, Stable carbon and hydrogen isotopes from bat guano in the Grand Canyon, USA, reveal Younger Dryas and 8.2 ka events. *Geology*, 36 (9): 683-686.
- Wynn, P.M., Fairchild, I.J., Baker, A., Baldini, J.U.L. and McDermott, F. 2008, Isotopic archives of sulphate in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2465-2477.
- Wynn, P.M., Fairchild, I.J., Frisia, S., Spötl, C., Baker, A., Borsato, A. and EIMF, 2010, High-resolution sulphur isotope analysis of speleothem carbonate by secondary ionisation mass spectrometry. *Chemical Geology*, 271: 101-107.
- Zhang, D.D. 1998, A mineralogical analysis of karst sediments and its implications to the middle-late Pleistocene climatic changes on the Tibetan Plateau: *Journal of the Geological Society of India*, 52 (3): 351-359.
- Zupan Hajna, N., Pruner, P., Mihevic, A., Schnabl, P. and Bosak, P. 2008, Cave sediments from the Postojnska-Planinska Cave System (Slovenia): evidence of multi-phase evolution in epiphreatic zone. *Acta Carsologica*, 37 (1): 63-86.