

УДК 54.027:546.22:549.76:551.44:550.42

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ СУБАЭРАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГИПСА В ПЕЩЕРЕ ШУЛЬГАН-ТАШ

© О.Я. Червяцова, С.С. Потапов, С.А. Садыков,
Ю.В. Дублянский, И.И. Мусабиров, А. Демени

Поскольку отложение сульфатов является частой причиной деградации карбонатных материалов на объектах историко-культурного наследия, этот фактор может представлять потенциальную угрозу и для палеолитической живописи пещеры Шульган-Таш. Обсуждаются вторичные гипсовые отложения на стенах залов второго этажа пещеры.

При изучении морфологии гипсовых кор было показано, что в настоящее время они активно разрушаются за счет чередования процессов конденсации и испарения водяного пара пещерной атмосферы. Вместе с гипсом встречаются проявления вторичного кремнезема.

Изотопный состав серы гипса находится в диапазоне от +3.93 до +5.49 ‰ CDT, что исключает формирование гипса за счет морских сульфатов и указывает на его происхождение за счет реакции серной кислоты с карбонатом кальция известняков. Изотопные составы серы в гипсе попадают в поле значений, характерных для осадочных сульфидов. Поскольку в известняках массива пещеры известны следы окисления сульфидной минерализации, мы предполагаем, что происхождение гипса происходило при участии этого процесса.

На основании анализа изотопного состава кристаллизационной воды гипса был рассчитан изотопный состав исходного минералообразующего раствора. Его значение смещено вправо относительно глобальной линии метеорных вод (GMWL), а также относительно карстовых вод и атмосферных осадков района пещеры. Такое смещение обычно является результатом испарения, при котором величина фракционирования изотопов кислорода выше, чем дейтерия и указывает на рост гипса за счет испарения растворов. При этом изначальная вода (до испарения) была значительно облегчена в отношении изотопов ^{18}O и ^2H , по сравнению с современной. Приведенные оценочные расчеты свидетельствуют об образовании гипса в пещере в условиях климата, который был более холодным и сухим, чем современный.

В настоящее время относительная влажность воздуха в залах второго этажа пещеры составляет 98–100%, что не способствует возникновению испарительных условий. В современных условиях возобновление кристаллизации гипса на стенах пещеры представляется маловероятным.

Ключевые слова: пещера Шульган-Таш, минералогия пещер, сульфаты, изотопный состав серы, изотопный состав воды.

Введение. Пещера Шульган-Таш (Капова) расположена в Бурзянском районе Республики Башкортостан, на территории государственного природного заповедника «Шульган-Таш», в

долине р. Белой. Она заложена в массиве, сложенном известняками нижнекаменноугольного возраста и представляет собой систему залов и проходов протяженностью 3050 м, амплитудой

ЧЕРВЯЦОВА Ольга Яковлевна, Государственный природный заповедник «Шульган-Таш»,
e-mail: kittary@yandex.ru

ПОТАПОВ Сергей Сергеевич – к.г.-м.н., Институт минералогии Уральского отделения РАН,
e-mail: kapova@inbox.ru

САДЫКОВ Сергей Ахматович – к.г.-м.н., Институт минералогии Уральского отделения РАН,
e-mail: kapova@inbox.ru

ДУБЛЯНСКИЙ Юрий Викторович – к.г.-м.н., Институт геологии Инсбрукского университета, Инсбрук, Австрия, e-mail: yuri.dublyansky@uibk.ac.at

МУСАБИРОВ Ирек Ильфирович – к.ф.-м.н., Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
e-mail: irekmusabirov@mail.ru

ДЕМЕНИ Аттила – PhD, Институт геологических и геохимических исследований, Венгерская академия наук, e-mail: demeny@geochem.hu

165 м и объемом 180–510 м³, расположенных на трех этажах [1].

Достопримечательностью пещеры является настенная живопись верхнепалеолитического возраста в залах Рисунков, Купольном, Знаков и Хаоса. Имеется проблема сохранения пещерной живописи ввиду неблагоприятных микроклиматических условий пещеры и возрастающей антропогенной нагрузки. В качестве процессов, приводящих к деградации живописи в пещере, были выявлены: быстрое отложение кальцита в виде «неравновесных» форм (игольчато-волокнистых и пластинчатых индивидов) при быстрой дегазации CO₂; углекислотная коррозия кальцита при повышении pCO₂ в залах пещеры; шелушение натечных кальцитовых кор; биогеохимическая активность микроорганизмов (актинобактерий, грибов, водорослей), населяющих поверхности стенок пещеры.

Минералогические исследования в пещере Шульган-Таш начаты нашей группой в 2010 г. На распространение гипсовой минерализации на стенах второго этажа пещеры, представляющей собой выветрелые кристаллические коры, мы обратили внимание в 2014 г. В настоящее время отложение гипса в пещере Шульган-Таш не происходит, но в случае его возобновления может возникнуть угроза разрушения уникальных рисунков.

Ранее нами была показана возможность применения изотопно-геохимических методов исследований для решения проблем генезиса сульфатных отложений на примере Кунгурской и Киндерлинской пещер на Урале [2].

Нами были изучены распространение и морфология гипсовых отложений пещеры Шульган-Таш, а также предпринята попытка установления их генезиса с использованием изотопно-геохимических методов исследований.

Аналитические методы. Исследование морфологии и элементного состава образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3 SBH с энергодисперсионным спектрометром X-ACT (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластиичности металлов РАН, г. Уфа (аналитик И.И. Мусабиров). Изотопный состав серы исследовался на масс-спектрометре DeltaPlus Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженным интерфейсом

ConFlo III с элементным анализатором EA Flash1112 в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс (аналитик С.А. Садыков). При измерениях использовался стандарт NBS-123. Анализ изотопного состава кристаллизационной воды гипса (δD , $\delta^{18}O$) проводился на основе технологии «cavity enhanced absorption technique» (анализатор изотопов жидкой воды IWA-45 фирмы Los Gatos Research) в Институте геохимии, г. Будапешт,

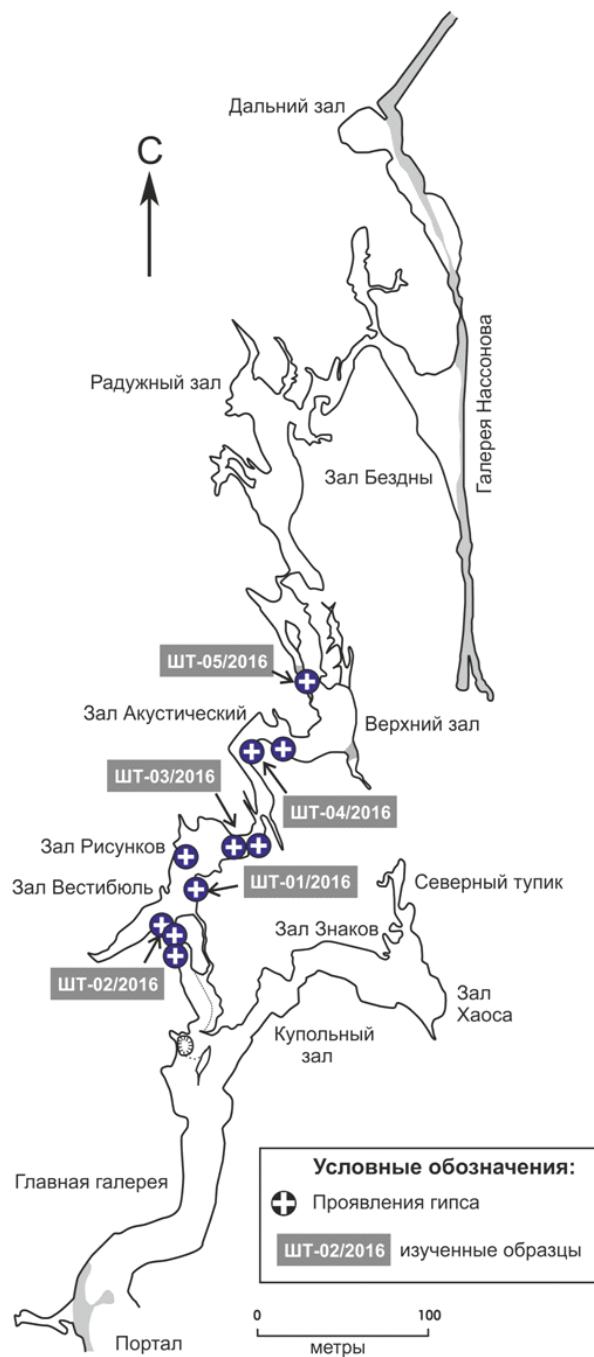


Рис. 1. Места находок гипсовых кор и точки отбора образцов

Венгрия (аналитик А. Демени). Состав исходного минералообразующего раствора был рассчитан с использованием коэффициентов фракционирования для кристаллизации гипса [3]. Для сравнения были использованы данные изотопного мониторинга осадков и карстовых вод района пещеры Шульган-Таш за 2014–2015 гг. (неопубликованные данные). Измерения изотопного состава воды выполнены на анализаторе L2130-i фирмы Picarro в Инсбрукском университете, Австрия (аналитик Ю.В. Дублянский).

Результаты. Места находок гипсовых корок в пещере Шульган-Таш показаны на рис. 1. Они встречаются только в относительно сухих ($RH = < 100\%$) полостях второго этажа пещеры, на участках, не подверженных инфильтрационному и конденсационному увлажнению. Макро- и микроморфология гипсовых кор на примере двух наиболее крупных проявлений в залах Вестибюль и Рисунков показана на рис. 2 и 3.

В зале Вестибюль корочки гипса находятся в деградированном состоянии, часто имеют «разрывы» с выгнутыми наружу краями (см. рис. 2, а, б). Иногда встречаются волокнистые агрегаты («гипсовые цветы», или антолиты), свидетельствующие об экссудативном характере питания через поры известняка. В зале Рисунков встречаются слоистые коры (см. рис. 2, в), что указывает на то, что процесс их формирования прекращался и вновь возобновлялся. Внешняя поверх-

ность корок сложена пластинчатыми кристаллами, собранными в радиально-лучистые (см. рис. 2, д) и розетковидные агрегаты наподобие «гипсовых роз» (см. рис. 2, е).

В микроморфологическом отношении гипсовые коры из зала Вестибюль имеют преимущественно гипидиоморфную структуру с индукционными поверхностями совместного роста смежных кристаллов (см. рис. 3, а–в). Кристаллы в образце из зала Вестибюль преимущественно изометричные, а для образца из зала Рисунков характерен пластинчатый габитус (см. рис. 3, г). Границы кристаллов гипса несут следы растворения, искажающие первичные ростовые формы, что делает сложным их морфологическое описание. Растворение, видимо, связано с чередованием процессов конденсации (летом) и испарения (зимой) водяного пара пещерной атмосферы.

На поверхности гипсовых кор зала Рисунков встречаются сферолиты размером до 70–100 мкм, сложенные диоксидом кремния (см. рис. 3, е). Проявление вместе с гипсом вторичных сферолитов, сложенных диоксидом кремния, можно объяснить гидролизом алюмосиликатов за пределами зоны окисления сульфидов и осаждением кремнезема на кислом барьере.

Изотопный состав серы в 5 образцах гипсовых кор представлен в табл. 1, изотопный состав кристаллизационной воды – в табл. 2.

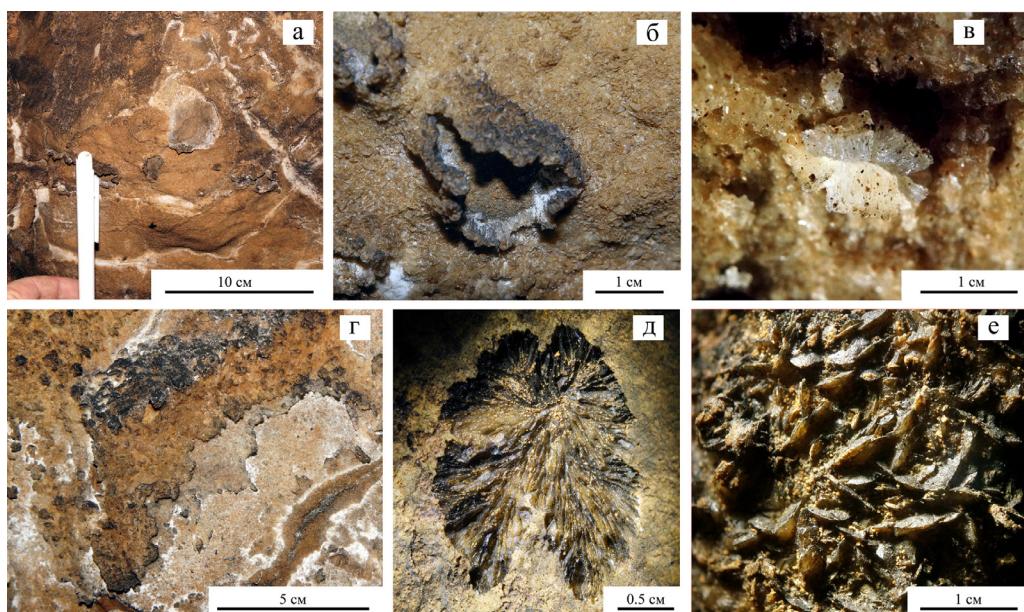


Рис. 2. Морфология гипсовых кор в зале Вестибюль (а, б, в) и в зале Рисунков (г, д, е).

Обсуждение. Изотопный состав серы в гипсе пещеры Шульган-Таш сравнивается с изотопным составом сульфатных и сульфидных минералов различных геологических объектов на рис. 4. Он находится в диапазоне от +3.93 до +5.49 ‰ CDT, что исключает формирование гипса за счет морских сульфатов, имеющих более тяжелый изотопный состав, и указывает на его происхождение за счет реакции серной кислоты с карбонатом

кальция известняков. Согласно литературным данным (см. рис. 4), сера вторичных сульфатов пещер (в настоящей работе рассматриваются только сульфаты, имеющие эпигенное происхождение, связанные с «обычным» карстом с доминирующей ролью угольной кислоты¹⁾) имеют значительный разброс $\delta^{34}\text{S}$ – от –33 до +13‰ CDT. Это связано с различными источниками серы и с различным вкладом биогенной сульфат-редукции,

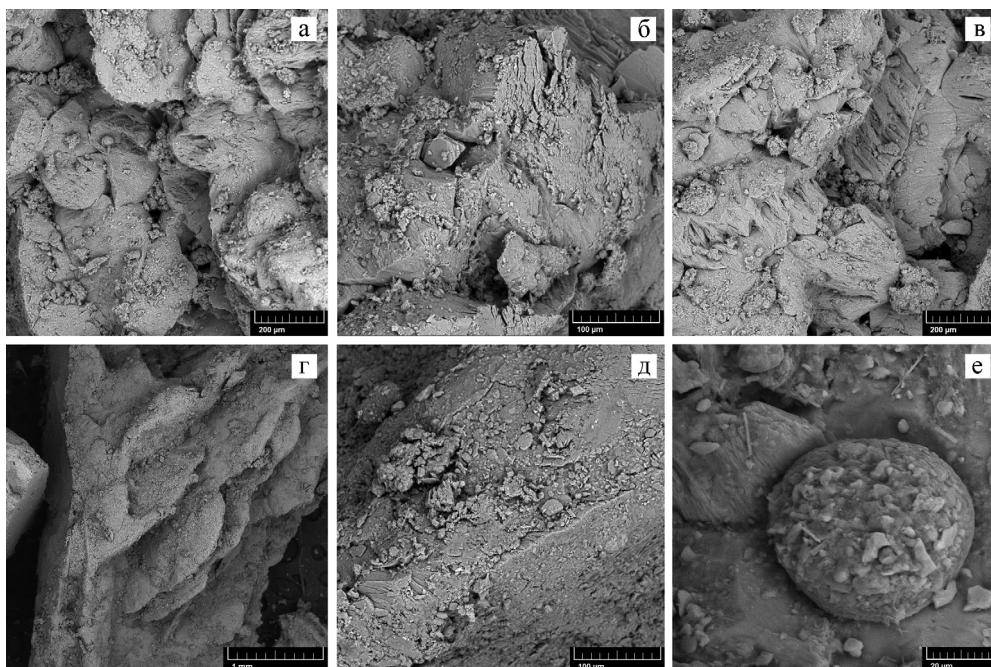


Рис. 3. Морфология гипсовых кор в зале Вестибюль (а, б, в) и в зале Рисунков (г, д, е). СЭМ-фото.

Таблица 1

Изотопный состав серы гипса из пещеры Шульган-Таш

№ пробы	Привязка	Описание, минеральный состав	Изотопный состав серы, $\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT
ШТ-01/2016	Зал Вестибюль, северо-восточная стена	тонкие серые корки гипса	+4.04
ШТ-02/2016	Юго-западная стена зала Перекресток на сопряжении с Первой галереей	спайные зерна гипса	+5.49
ШТ-03/2016	Зал Рисунков	серые корки гипса, сложенные агрегатами пластинчатых кристаллов (гипсовые розы)	+5.36
ШТ-04/2016	Зал Акустический	тонкие серые корки гипса	+3.93
ШТ-05/2016	Спуск к залу Бриллиантовый	светло-серые кристаллические корки	+5.47

¹ Сульфаты пещер, образованных при ведущей роли сернокислотного растворения карбонатных пород (таких как Карлсбадская в США или Фразасси в Италии), в настоящей работе не рассматриваются.

являющейся наиболее весомым фактором изотопного фракционирования (приводящего к существенному «облегчению» изотопного состава серы).

Относительно генезиса серы сульфатов можно рассмотреть две гипотезы.

Полученные изотопные составы для серы гипса пещеры Шульган-Таш соответствуют интервалу сульфатов современных пресных вод [4]. Но для современных карстовых вод гидросистемы реки Шульган характерны очень низкие содержания сульфатов, как правило, меньше 10 мг/л [1], а в насыщенном гипсом растворе содержание сульфатов составляет приблизительно 1300 мг/л.

Тем не менее на прошлых этапах развития карстовой системы содержание сульфатов в воде могло быть более высоким. Однако остается непонятным, почему гипсовые коры находятся непосредственно на вмещающем известняке, хотя по механизму испарительной концентрации растворов следовало бы ожидать, что сначала кристаллизуются менее растворимые карбонаты.

Также можно рассмотреть гипотезу об образовании сульфатов за счет окисления сульфидов. По данным Ю.С. Ляхницкого [1], в известняках массива пещеры Шульган-Таш отмечаются следы окисления рассеянной сульфидной ми-

Таблица 2

Изотопный состав гидратационной воды гипса из зала Вестибюль и минералообразующего раствора

№ пробы	Параметр	$\delta D \text{ ‰}$, V-SMOW	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$, V-SMOW
YO-GY-08	гидратационная вода	-117.2	-7.1
	минералообразующий раствор	-110.0	-10.6

Примечание: Изотопный состав минералообразующего раствора рассчитан по [3].

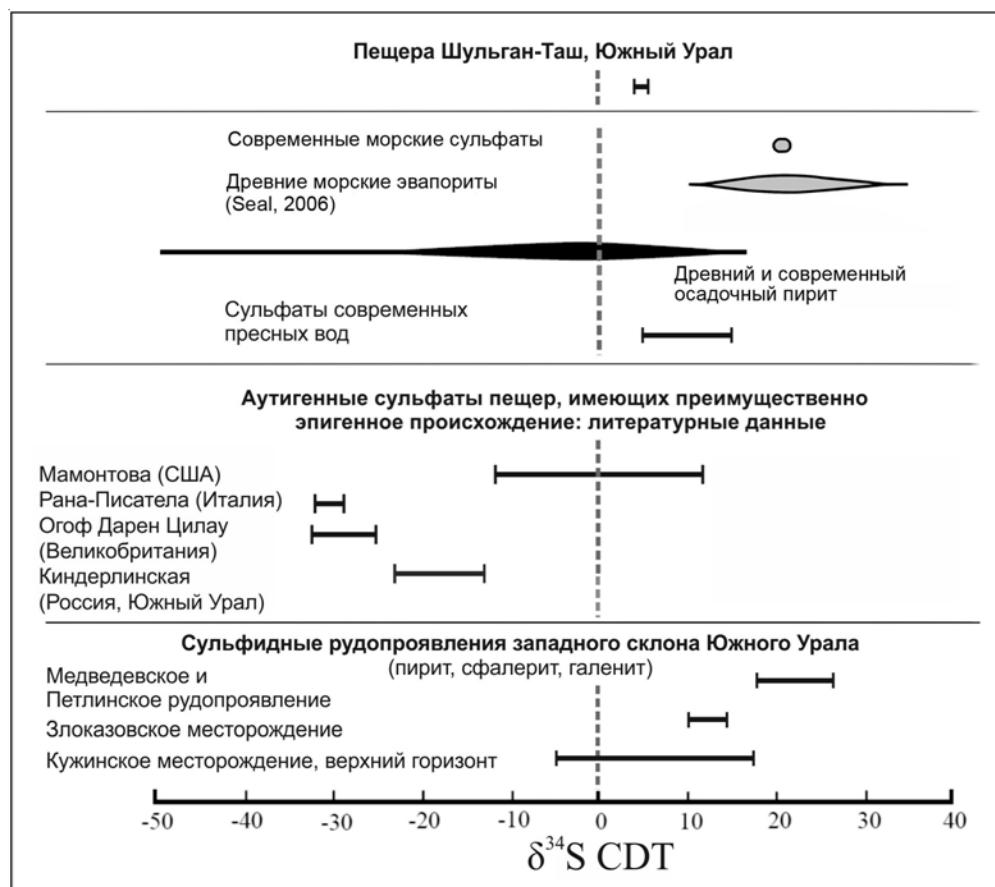


Рис. 4. Изотопный состав серы гипсовых кор пещеры Шульган-Таш в сравнении с содержанием изотопов серы в сульфатных и сульфидных минералах различных геологических объектов, по [2, 4–9]

нерализации (сферические конкреции бурых же-лезняков).

Поскольку для осадочных сульфидов характерен очень широкий диапазон изотопных составов серы (см. рис. 4), то полученные данные не противоречат этому предположению и насыщение раствора сульфатами могло происходить за счет локального окисления сульфидов. Приведенные для сравнения данные по изотопии сульфидов некоторых стратиформных рудопроявлений западного склона Южного Урала [6, 9] также показывают широкий разброс с преобладанием положительных значений, что характерно для позднего диагенеза с ограниченным количеством восстановляемого сульфата.

Изотопный состав кристаллизационной воды в гипсе зависит от двух переменных – от состава исходного раствора и от изотопного фракционирования в результате фазовых переходов. Используя экспериментально определенные коэффициенты фракционирования, можно рассчитать изотопный состав исходного минералообразующего раствора [3].

Изотопный состав атмосферных осадков в районе пещеры изменяется сезонно с большой амплитудой (в пределах от -19 до -7‰ VSMOW

для $\delta^{18}\text{O}$ и от -150 до -50‰ VSMOW – для δD) (рис. 5). При этом изотопный состав капели в пещере весьма стабилен ($\delta^{18}\text{O} = -13.5 \pm 0.3\text{ ‰}$ и $\delta\text{D} = -98.1 \pm 2.7\text{ ‰}$; данные опробования 4 точек капели в течение 10 месяцев). Это свидетельствует о хорошей гомогенизации инфильтрационной воды в пределах эпикарстовой зоны массива над пещерой.

Из рис. 5 видно, что изотопный состав минералообразующего раствора гипса смешен вправо относительно глобальной линии метеорных вод (GMWL), а также относительно характерных значений карстовых вод и атмосферных осадков района пещеры. Такое смещение обычно является результатом испарения, при котором величина фракционирования изотопов кислорода выше, чем дейтерия. Изотопный состав воды, подвергшейся испарению, лежит на локальной линии испарения, угол наклона которой в координатах $\delta^{18}\text{O}$ - δD зависит от относительной влажности RH и возрастает с возрастанием RH от 3.9 при RH=0%, до 6.8 при RH=95% [10]. Для образования гипса пещеры Шульган-Таш по механизму испарения начальная вода должна была быть значительно облегчена в отношении изотопов ^{18}O

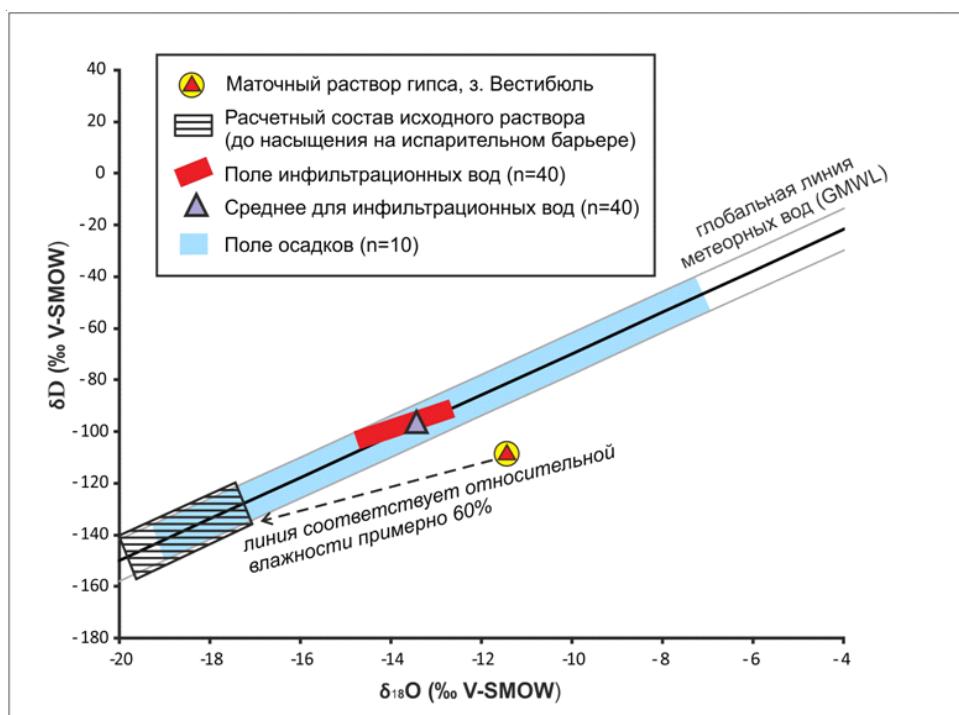


Рис. 5. Изотопный состав минералообразующего раствора, из которого кристаллизовался гипс пещеры Шульган-Таш (см. табл. 2), в сравнении с современными атмосферными осадками и карстовыми водами района пещеры

и ^2H по сравнению с современной водой. Для интервала значений относительной влажности 50–75% состав исходной воды должен лежать в пределах от $\delta^{18}\text{O} = -17.3 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -128 \text{ ‰}$ до $\delta^{18}\text{O} = -19.9 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -149.2 \text{ ‰}$. Эти оценочные расчеты свидетельствуют об образовании гипса в пещере в условиях климата, который был более холодным и сухим, чем современный.

Заключение. Полученные данные по изотопному составу серы позволяют высказать две гипотезы относительно ее источника в гипсовых отложениях на стенах пещеры Шульган-Таш: либо испарительное насыщение природных карстовых вод, либо точечная сернокислотная коррозия при локальном окислении сульфидных минералов, встречающихся во вмещающих известняках [1]. Морфология гипсовых кор и изотопный состав кристаллизационной воды указывают на то, что отложение гипса происходило на испарительном барьере, при поступлении капиллярных растворов на стены пещеры. Изотопный состав кристаллизационной воды указывает на то, что гипс образовывался в условиях более холодного и сухого климата.

В настоящее время относительная влажность воздуха в залах второго этажа пещеры составляет 98–100%, что не способствует возникновению испарительных условий. В современных условиях возобновление кристаллизации гипса на стенах пещеры представляется маловероятным. Тем не менее поскольку этот процесс потенциально опасен с точки зрения сохранности древней живописи пещеры, мы полагаем, что режим влажности пещеры требует мониторинга.

Авторы благодарны ведущему научному сотруднику Института минералогии УрО РАН К.А. Новоселову за подборку литературы по изотопии серы сульфидов стратиформных месторождений западного склона Южного Урала и ведущему научному сотруднику Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского Ю.С. Ляхницкому за консультации, а также анонимному рецензенту за конструктивные критические замечания.

Работа выполнена по государственной бюджетной теме Института минералогии УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных

и рудоносных фаций как отражение геологической истории гидротермальных и гипергенных систем» (№ AAAA-016-116021010244-0) и при частичной поддержке гранта РФФИ № 17-55-40005 Абх_а.

Литература

1. Ляхницкий Ю.С. Многолетние исследования пещеры Шульган-Таш (Каповой) группой ВСЕГЕИ и РГО как основа спасения ее палеолитической живописи // Изучение заповедной природы Южного Урала. Уфа: ООО Вилли Окслер, 2006. С. 331–382.
2. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Садыков С.А. Изотопный состав серы сульфатных отложений карстовых пещер Урала // Известия Уральского государственного горного университета. 2016. Вып. 2 (42). С. 32–36.
3. Gázquez F., Evans N.P., Hodell D.A. Precise and accurate isotope fractionation factors ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD) for water and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum) // Geochemica et Cosmochimica Acta. 2017. V. 198. P. 259–270.
4. Holser W., Kaplan I. Isotope chemistry of sedimentary sulphates // Chemical Geology. 1966. Vol. 1. P. 92–135.
5. Bottrell S.H. Sulphur isotope evidence for the origin of cave evaporites in Ogo of Daren Cilau, South Wales // Mineralogical Magazine. 1991. V. 55. № 2. P. 209–210.
6. Широбокова Т.И. Стратiformное полиметаллическое оруденение Урала. Препринт. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 78 с.
7. Tisato N., Sauro F., Bernasconi S.M., Bruijn R.H., De Waele J. Hypogenic contribution to speleogenesis in a predominant epigenic karst system: A case study from the Venetian Alps, Italy // Geomorphology. 2012. V. 151. P. 156–163.
8. Metzger J.G., Fike D.A., Osburn G.R., Guo C.J., Aadison A.N. The source of gypsum in Mammoth Cave, Kentucky // Geology. 2015. № 43 (2). P. 187–190.
9. Широбокова Т.И., Ляхницкий Ю.С., Миркина С.Л., Неймарк Л.А. Особенности формирования статиформного сульфидно-баритового оруденения в докембрийских толщах на Южном Урале // ДАН СССР. 1986. Т. 290, № 5. С. 1194–1198.
10. Clark I.D., Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. USA, 1997. 328 p.

References

1. Lyakhnitsky Yu.S. Long-term investigations at Shulgantash (Kapova) Cave by the research team from Russian Research Geological Institute and Russian Geological Society as a basis for preserving its Paleolithic paintings. Izuchenie zapovednoy prirody Yuzhnogo Urala. Ufa, Willy Oxler, 2006, pp. 331–382.
2. Chervyatsova O.Ya., Potapov S.S., Sadykov S.A. The sulphur isotopic composition of sedimentary sulphates in the karst caves of the Urals. Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta, 2016, vol. 2 (42), pp. 32–36.
3. Gázquez F., Evans N.P., Hodell D.A. Precise and accurate isotope fractionation factors ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD) for water and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum). Geochemica et Cosmochimica Acta, 2017, vol. 198, pp. 259–270.
4. Holser W., Kaplan I. Isotope chemistry of sedimentary sulphates. Chemical Geology, 1966, vol. 1, pp. 92–135.

5. Bottrell S.H. Sulphur isotope evidence for the origin of cave evaporites in Ogof y Daren Cilau, South Wales. *Mineralogical Magazine*, 1991, vol. 55, no. 2, pp. 209–210.
6. Shirobokova T.I. Massive sulphide polymetallic mineralization in the Urals. Preprint. Sverdlovsk, UNTs AN SSSR, 1985. 78 p.
7. Tisato N., Sauro F., Bernasconi S.M., Bruijn R.H., De Waele J. Hypogenic contribution to speleogenesis in a predominant epigenic karst system: A case study from the Venetian Alps, Italy. *Geomorphology*, 2012, vol. 151, pp. 156–163.
8. Metzger J.G., Fike D.A., Osburn G.R., Guo C.J., Aadison A.N. The source of gypsum in Mammoth Cave, Kentucky. *Geology*, 2015, no. 43 (2), pp. 187–190.
9. Shirobokova T.I., Lyakhnitsky Yu.S., Mirkina S.L., Neymark L.A. Peculiar features of massive sulphide-barite mineralization within Precambrian rocks of the South Urals. *Doklady AN SSSR*, 1986, vol. 290, no. 5, pp. 1194–1198.
10. Clark I.D., Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers. USA, 1997. 328 p.

**ON THE GENESIS OF SUBAERIAL GYPSUM SEDIMENTS
IN SHULGAN-TASH CAVE**

© O.Ya. Chervyatsova¹, S.S. Potapov², S.A. Sadykov²,
Yu.V. Dublyansky³, I.I. Musabirov⁴, A. Demeny⁵

¹ Shulgan-Tash State Natural Reserve,
14, ulitsa Zapovednaya, 453585, Irgizly, Burzyansky District, Russian Federation

² Institute of Mineralogy, Ural Division, RAS,
456317, Miass, Ilmen Reserve, Russian Federation

³ Institute of Geology, University of Innsbruck, Innsbruck, Austria

⁴ Institute for Metals Superplasticity Problems, RAS,
39, ulitsa Stepana Khatyrina, 450001, Ufa, Russian Federation

⁵ Institute for Geological and Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences

Since sulphate deposition is a frequent cause for degradation of carbonate materials at the sites of historical and cultural heritage, this factor may pose a potential threat to the Paleolithic paintings of Shulgan-Tash Cave. The article discusses secondary gypsum deposits on the walls of the second-floor halls of the cave.

When studying the morphology of gypsum crusts, it has been shown that now they are actively destroyed by alternating processes of condensation and evaporation of water vapour in the cave atmosphere. The occurrence of secondary silica was also observed together with gypsum.

The isotopic composition of sulphur-containing gypsum is in the range from +3.93 to +5.49 ‰ CDT, which excludes its formation due to marine sulphates and indicates its origin due to the reaction between sulphuric acid and calcium carbonate of limestones. The sulphur isotopic compositions in gypsum fall into the range of values characteristic of sedimentary sulphides. Since the limestones of the cave massif display traces of oxidation of sulphide mineralization, we assume that the genesis of gypsum took place alongside this process.

The isotopic composition of the initial mineral-forming solution was calculated based on the analysis of the isotopic composition of gypsum crystallization water. The value of gypsum content is shifted to the right relative to the global meteoric water line (GMWL), as well as relative to karst waters and atmospheric precipitation of the cave area. Such displacement is usually the result of evaporation, in which the fractionation of oxygen isotopes is higher than that of deuterium and indicates the growth of gypsum due to the evaporation of solutions. At the same time, the original water (before evaporation) was considerably lightened regarding the isotopes ^{18}O and ^2H as compared to that of our days. Calculated estimates attest to the formation of gypsum in the cave under colder and drier climatic conditions than now.

At present, the relative humidity in the second-floor halls of the cave is 98–100%, which does not contribute to the onset of evaporation conditions. Under present-day conditions, the resumption of gypsum crystallization on the cave walls seems unlikely.

Key words: Shulgan-Tash Cave, cave mineralogy, sulphates, sulphur isotopic composition, water isotopic composition.