

А.В. Некипелова^{1,2}, Э.В. Сокол¹, М.Б. Козликин²✉, М.В. Шуньков²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия

²Институт археологии и этнографии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kmb777@yandex.ru

Вещественный состав плейстоценовых отложений в южной галерее Денисовой пещеры: первые результаты сравнительного анализа

Определены геохимические и минералогические «метки» геогенных, биогенных и антропогенных материалов в отложениях слоев 18 и 13 на разных участках южной галереи Денисовой пещеры. Обоснована корректность их использования для сопоставления и корреляции слоев, в т.ч. в нарушенном залегании. Во время формирования этих слоев, в эпоху МИС 7 и в конце МИС 5 соответственно, пещера регулярно использовалась человеком, о чем свидетельствуют многочисленные археологические находки. Особенности вещественного состава слоев 18 и 13 рассмотрены в сравнении с характеристиками слоев 19.2 и 19.1, которые формировались на рубеже МИС 9–8 и аккумулируют геогенный материал. Впервые реконструирован вклад материала геогенной, биогенной и антропогенной природы в итоговый фазовый и химический состав отложений слоев 19.2, 19.1, 18 и 13. Обосновано использование фазовых (минеральных) и макрокомпонентных характеристик валовых проб осадков и отдельных их составляющих как индикаторов каждого из этих вкладов. Установлено, что в основании разреза осадки полностью (слой 19.2) или преимущественно (слой 19.1) состоят из остаточного алюмосиликатного материала – пещерной terra rosa. В слое 18 исходный внутрипещерный материал и материал, поступающий извне, как алюмосиликатный – породный, так и фосфатный, главным образом костный, присутствуют в сопоставимых количествах. Биогенная компонента осадка в этом слое связана преимущественно с костными остатками и копролитами животных. В этом же слое впервые обнаружен зольный кальцит, присутствие которого указывает на использование человеком огня внутри пещеры. Минералого-геохимические особенности вещества слоя 13 свидетельствуют, что вклад биогенного материала в его состав превышал вклад природной минеральной компоненты. Интенсивный антропогенный вклад в состав этих осадков помимо каменных артефактов и расколотых костей подтверждается также многочисленными микрофрагментами древесного угля и зольного кальцита.

Ключевые слова: Денисова пещера, плейстоцен, геохимические и минералогические маркеры, источники вещества.

A.V. Nekipelova^{1,2}, E.V. Sokol¹, M.B. Kozlikin²✉, M.V. Shunkov²

¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russia

²Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS
Novosibirsk, Russia
E-mail: kmb777@yandex.ru

Material Composition of Pleistocene Deposits in the South Chamber of Denisova Cave: First Results of Comparative Analysis

Geochemical and mineralogical markers of the materials from geogenic, biogenic, and anthropogenic sources were identified in layers 18 and 13 sampled at various locations in the southern chamber of Denisova Cave. The validity of these markers for comparison and correlation of the layers from different parts of sedimentary sequences, including those from disturbed areas, was established. Archaeological artefacts indicate that during the formation of these layers, in MIS 7 and at the end of MIS 5, respectively, the cave was regularly used by humans. The composition of layers 18 and 13 is examined and compared with that of layers 19.2 and 19.1, which formed at the boundary of MIS 9–8 and are composed entirely or predominantly of geogenic material.

For the first time, contributions of geogenic, biogenic, and anthropogenic materials to the bulk phase and the chemical composition of layers 19.2, 19.1, 18, and 13 were assessed. The applicability of phase (mineral) and macro-component characteristics of bulk sediments, as well as their individual components as markers for each source of material was proved. It was found that, at the base of the section, sediments consist entirely (layer 19.2) or predominantly (layer 19.1) of the residual aluminosilicate material, commonly referred to as the cave terra rosa. In layer 18, the amounts of the aluminosilicate rock material (both intra-cave and external) and the phosphate material (primarily bone) are comparable. The biogenic component in this layer is mainly associated with animal bones and coprolites. Ash calcite was discovered in this layer for the first time, suggesting fire human activity inside the cave. Mineralogical and geochemical characteristics of layer 13 indicate that the contribution of the biogenic material to its bulk composition exceeds that of the geogenic sources. Along with stone artifacts and broken bones, numerous fragments of microcharcoal and ash calcite reveal remarkable anthropogenic contribution to these sediments.

Keywords: Denisova Cave, Pleistocene, geochemical and mineralogical markers, matter sources.

В результате многолетних раскопочных работ в центральной части южной галереи Денисовой пещеры вскрыта плейстоценовая толща мощностью более 4 м. Изучены особенности строения разреза и седиментогенеза отложений, наиболее полная последовательность которых представлена на юго-восточной стенке раскопа в кв. Ж/2–3 (рис. 1) [Ульянов, Шуньков, Козликин, 2022]. В пределах кв. Ж/6–7 зафиксированы значительные перерывы в осадочной летописи, субвертикальное залегание и разрывы слоев в зоне контакта осадков с коренной стеной, вызванные, вероятнее всего, постседиментационными деформациями и просадками вещества в межглыбовые промежутки и расщелины днища галереи. В результате этих процессов слои 18 и 13, сходные по облику со стратотипическими осадками в кв. Ж/2–3,

в пристенной зоне оказались совмещенными. Во время формирования этих слоев, в эпоху МИС 7 и в конце МИС 5 соответственно, пространство южной галереи регулярно использовалось человеком, о чем свидетельствуют многочисленные находки каменных артефактов. Однако вклад антропогенной и биогенной компоненты в состав этих осадков до сих пор не оценивался. Цель данного исследования – идентификация геохимических и минералогических «меток» геогенных, биогенных и антропогенных материалов в отложениях слоев 18 и 13 на разных участках южной галереи и обоснование корректности их использования для сопоставления и корреляции слоев, в т.ч. в нарушенном залегании.

Особенности состава вещества слоев 18 и 13 рассмотрены в сравнении с характеристиками слоев 19.2

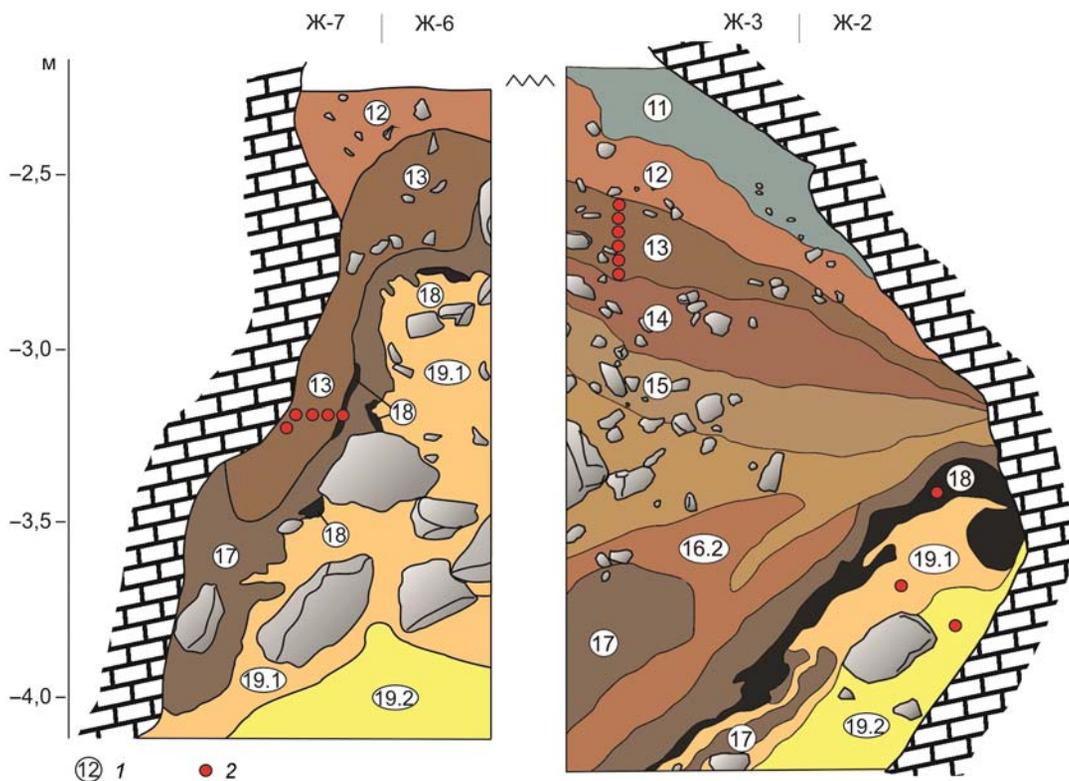


Рис. 1. Разрез плейстоценовых отложений в южной галерее Денисовой пещеры в пределах кв. Ж/2–3 и Ж/6–7.

1 – номера литологических слоев; 2 – места отбора образцов осадка.

и 19.1, которые формировались на рубеже МИС 9–8 и являются геогенными. Пробы осадков были отобраны из разреза 2022 г. Из слоев 19.1, 19.2 и 18 в ненарушенном залегании в пределах кв. Ж/2–3 (рис. 1) было взято по одному представительному образцу. Из стратотипического слоя 13, мощностью до 0,4 м, лишеного видимых литологических различий, было взято шесть образцов с шагом 5–8 см. Из деформированных осадков возле скальной стены, визуальное соответствующих стратотипическим слоям 18 и 13, в кв. Ж-7 отобраны образцы, получившие маркировку 18? (один образец) и 13? (четыре образца) (см. таблицу).

Основной объем аналитических работ выполнен в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Идентификация и анализ минеральных фаз были осуществлены с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе MIRA3-LMU (TESCAN ORSAY Holding) с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+. Содержание петрогенных элементов определено рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра ARL-9900-XP. Количественный рентгенофазовый анализ осадков выполнен в Южно-Уральском Федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 с использованием Cu анода и графитового монохроматора. Расчет количества кристаллических фаз проведен методом Ритвельда в программном пакете SIROQUANT V4. Микроэлементный состав осадков определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре Agilent 7700х в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, а также в ЦКП Геоаналитик Института геологии и геохимии УрО РАН на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300S (Perkin Elmer).

Слой 19.2. В его отложениях сосредоточен преимущественно кварцево-алюмосиликатный материал

(в мас. %): SiO₂ – 65,73; Al₂O₃ – 15,09; K₂O – 2,65 с минимальными количествами CaO (0,98 мас. %) и следовыми P₂O₅ (0,14 мас. %) и Na₂O (0,07 мас. %). Этот осадок состоит из кварца (62 %, здесь и далее – от общего количества кристаллических фаз) и мусковита (до 27 %), содержит ок. 4 % калиевого полевого шпата и ок. 1 % плагиоклаза; доля рентгенаморфной компоненты, вероятнее всего, плохо окристаллизованных слоистых силикатов, достигает 27 %. Содержание кальцита и апатита в валовых пробах <1 мас. %.

Слой 19.1. Здесь также преобладают кварц и мусковит (44 и 24 %, соответственно). На рентгенаморфную компоненту приходится 29 % массы вещества этого слоя. Количество калиевого полевого шпата и плагиоклаза – 6 и 4 % соответственно. Начиная с этого стратиграфического уровня в отложениях южной галереи появляются фрагменты известняка. В результате количество CaO, в сравнении с нижележащими осадками, возрастает на порядок (8,4 мас. %), что соответствует содержанию кальцита в валовых пробах ок. 19 %. Также на порядок увеличивается содержание фосфора (P₂O₅ – 1,40 мас. %) и в 4 раза натрия (0,28 мас. % Na₂O). Как следствие, количество SiO₂ снижается до 52,00 мас. %, тогда как содержания прочих петрогенных компонентов (MgO, FeO, K₂O) изменяются незначительно.

Геохимические характеристики вещества слоев из основания разреза, такие как минимальные количества Sr и максимальные Li, Rb, Ti, V, Y, Zr и As, контролирует в основном их преобладающая алюмосиликатная компонента [Скляров и др., 2001]. В данном случае это нерастворимый минеральный материал карстующихся известняков, известный в пещерной седиментологии как terra rosa [White, 2007].

Слой 18. Минеральный состав этого осадка принципиальным образом меняется по сравнению с исходными внутripещерными отложениями слоя 19.2: доля кальцита возрастает до 22 %; количества кварца

Фазовый и химический состав представительных проб осадков из южной галереи Денисовой пещеры

Слой/ образец	Место отбора	Минеральные фазы, мас. %						Основные петрогенные компоненты, мас. %					
		Qz	KFsp	Mica	Pl	Cal	Ap	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅
13	Кровля (среднее, n = 2)	19	4	11	12	9	42	30,37	7,57	1,42	1,08	25,46	12,10
	Середина (среднее, n = 3)	21	3	11	11	5	44	29,60	7,31	1,39	1,07	26,26	12,58
	Подошва	21	<1	12	11	6	46	26,27	6,67	1,28	0,97	28,35	13,30
13?	Кровля (среднее, n=2)	19	4	10	11	13	40	27,02	6,86	1,26	1,00	29,46	12,17
	Середина	21	4	9	10	9	43	29,14	7,39	1,38	1,02	27,61	10,92
	Подошва	20	3	10	9	16	39	29,94	7,59	1,41	0,98	26,75	10,12
18	Средняя часть	19	4	14	10	22	25	33,89	9,21	1,69	0,76	24,27	7,79
18?	То же	23	4	12	10	25	22	37,59	9,80	1,81	0,94	21,07	6,71
19.1	»	44	6	24	4	19	<1	52,00	15,19	2,30	0,28	8,40	1,40
19.2	»	62	4	27	1	<1	<1	65,73	15,09	2,65	0,07	0,98	0,14

Ap – апатит, Cal – кальцит, KFsp – калиевый полевой шпат, Mica – слюды (мусковит ± биотит), Pl – плагиоклаз, Qz – кварц.

и слюды снижаются до 19 % и 14 % соответственно; содержание плагиоклаза (преимущественно альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) достигает 10 %. Главным компонентом в материале слоя 18 наряду с SiO_2 (33,89 мас. %) становится CaO (24,27 мас. %). Содержание Al_2O_3 (9,21 мас. %) и K_2O (1,69 мас. %) существенно снижается, а Na_2O возрастает до 0,76 мас. %. Начиная с уровня слоя 18, в осадках резко растет содержание P_2O_5 (7,79 мас. %) и его главного концентратора – апатита (до 25 % в валовых пробах).

Крупно- и среднезернистые фракции (>0,25 мм) осадка слоя 18 содержат 30 % кварца, 11 % плагиоклаза, 6 % слюды, 18 % кальцита и 30 % апатита. В более тонких фракциях содержание кварца, плагиоклаза и слюды увеличивается примерно на треть (до 36, 15 и 8 % соответственно), а количество апатита пропорционально снижается. Уровни аккумуляции кальцита в размерных фракциях изменяются незначительно (рис. 2).

СЭМ-анализ вещества слоя 18 выявил присутствие в нем костного детрита, состоящего преимущественно из карбонатсодержащего гидроксилapatита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})$), а также галек сланцев, содержащих кислый плагиоклаз (альбит) и эпидот ($\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$) (рис. 3). Геохимический профиль этих осадков является промежуточным между характеристиками слоев 19.2–19.1 и 13. Они сохраняют обогащение элементами, связанными с алюмосиликатной компонентой осадков (Li, Rb, Ti, V, Y, Zr), однако их абсолютная концентрация в 1,5–2 раза ниже, чем в terra rosa слоев 19.1 и 19.2. Содержание Sr, напротив, возрастает вдвое, оставаясь тем не менее достаточно низким ввиду невысокого, по сравнению с осадками слоя 13, содержания известняка и костного детрита. На этом стратиграфическом уровне отчетливо проявляется обогащение осадков такими биофильными элементами, как Zn и Cu [Скляров и др., 2001], – трехкратное относительно слоя 19.1. Таким образом, в осадках слоя 18 исходный внутripещерный материал terra rosa и материал, поступавший в пещеру извне, в частности почвенный, оловый и породный (алюмосиликатный), а также

костный (P, Sr, Cu, Zn), оказались совмещены в сопоставимых количествах. Основной вклад в биогенную компоненту осадка был связан с костными остатками и копролитами животных.

Слой 13 в кв. Ж/2–3 литологически и химически достаточно однороден. Концентрации петрогенных компонентов в шести валовых пробах укладываются в узкие интервалы (в мас. %): SiO_2 – 26,00–30,61; CaO – 25,12–28,49; P_2O_5 – 11,64–13,74; Al_2O_3 – 6,61–7,66; K_2O – 1,27–1,42; Na_2O – 0,97–1,10. Для вещества слоя 13 характерно низкое содержание кварца (18–22 %), слюды (10–12 %), кальцита (5–11 %) и калиевого полевого шпата (3–4 %) в сочетании с высокой долей плагиоклаза (10–13 %) и аномально высоким содержанием биогенного карбонат-гидроксилapatита (38–47 %).

Анализ размерных фракций шести проб осадка из слоя 13 выявил однотипное распределение в них фосфатного и алюмосиликатного материала. Крупно- и среднезернистые фракции (>0,25 мм) состоят из апатита на 58–64 % и содержат всего 9–13 % кварца, 7–8 % плагиоклаза и ≤7 % слюды. В более мелких фракциях (0,1–0,25 мм) количество апатита снижается до 35–42 %, а содержания кварца, плагиоклаза и слюды пропорционально растут до 20–24, 11–16 и 7–9 % соответственно. В самых тонких (<0,1 мм) фракциях количества костного/фосфатного детрита (27–30 % апатита) и кварца (27–32 %) сопоставимы (см. рис. 2). Таким образом, в слое 13 одним из двух главных компонентов осадка является фосфатный материал, представляющий собой тонко измельченные кости и копролиты.

СЭМ-анализ фракционных проб из слоя 13 независимо подтвердил обилие в них фосфатного материала, в т.ч. костей со следами травления желудочным соком, а также галек сланцев, принесенных в пещеру из прибрежной полосы р. Ануй. Наряду с этими материалами в отложениях слоя 13 обнаружена серия иных уникальных маркеров биогенного вклада, отсутствующих в слоях 19.1 и 18. К их числу относятся раковины моллюсков со следами травления, пластины фосфатизированного азотсодержащего органического

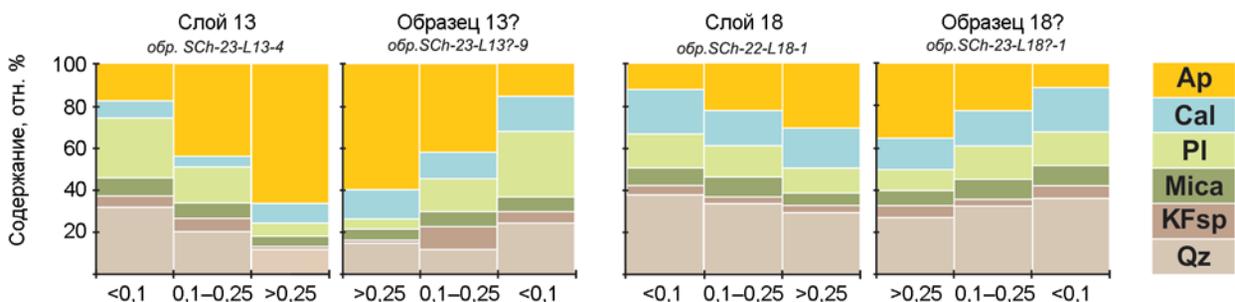


Рис. 2. Содержания главных минеральных фаз в представительных пробах осадков, характеризующих среднюю часть стратотипических слоев 13 и 18 в южной галерее Денисовой пещеры. Данные количественного рентгенофазового анализа размерных фракций.

Ap – апатит (биоапатит); Cal – кальцит; KFsp – калиевый полевой шпат; Mica – слюда (мусковит ± биотит); PI – плагиоклаз; Qz – кварц.

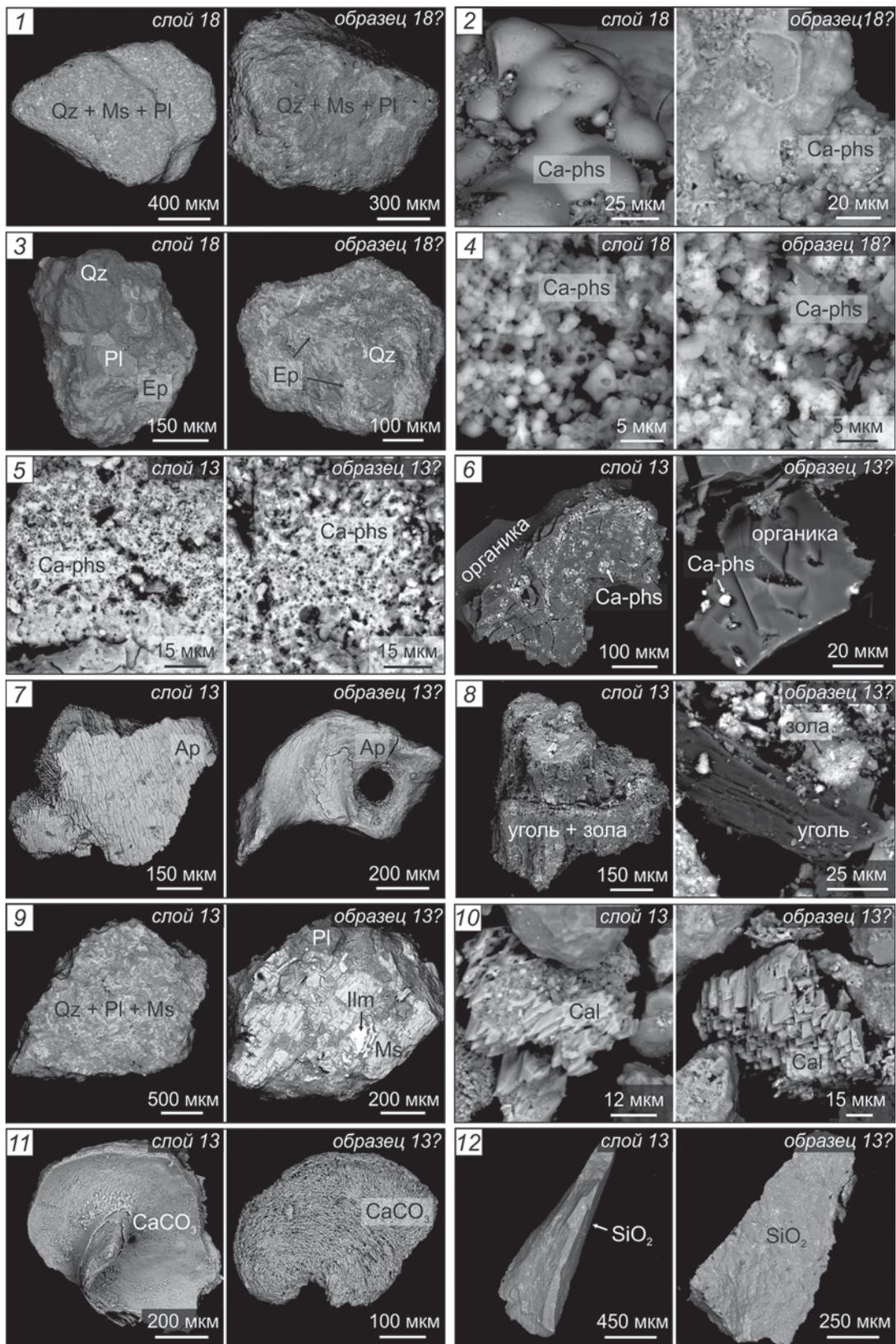


Рис. 3. Минеральные маркеры биогенного и антропогенного вклада в состав осадков стратотипических слоев 18 и 13.

Данные сканирующей электронной микроскопии; изображения в обратно рассеянных электронах.

1, 3, 9 – микрогалыки сланцев; 2, 4, 5 – фрагменты копролитов, сложенные новообразованными фосфатами Ca; 6 – пластины органического вещества, частично замещенные фосфатами Ca; 7 – микрофрагменты костей со следами кислотного травления (переваривания); 8 – микрофрагменты древесного угля; 10 – зольный кальцит; 11 – корродированные раковины моллюсков; 12 – отщепы силицитов.

Ap – апатит (биоапатит); Cal – кальцит; Ca-phs – фосфаты Ca; Ilm – ильменит; Ms – мусковит; Pl – плагиоклаз; Qz – кварц.

вещества, а также микроотщепы кремнистых пород – силицитов, тонкодисперсный древесный уголь и зольный кальцит, обладающий специфической морфологией (рис. 3) [Shahack-Gross, Ayalon, 2013]. Три последние категории объектов попали в осадок в результате деятельности человека – производства каменных орудий и поддержания огня.

Образцы 18? и 13?. Образец 18? по макрокомпонентному и фазовому составу очень близок и осадку из стратотипического слоя 18 (см. *таблицу*). Вещество, слагающее образцы 13?, достаточно однородное и демонстрирует сходство фазового, макро- и микроэлементного составов с осадками из средней части стратотипического слоя 13. Важно подчеркнуть, что осадки слоя 18 и образец 18?, а также слоя 13 и образцов 13? не только близки по составу, но и обладают однотипным распределением минералов по размерным фракциям (см. рис. 2). Они характеризуются также наличием единого комплекса минеральных и биоминеральных маркеров (рис. 3). Для двух серий образцов из слоя 13 и 13? диапазоны концентраций микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, As, Rb, Li, Sb, Th, REE), связанных с различными источниками вещества, совпадают, что указывает на близкое сходство опробованных интервалов осадков.

Проведенный анализ свидетельствует, что образцы 18? и 13? из кв. Ж-7 по своим вещественным характеристикам соответствуют стратотипическим отложениям слоев 18 и 13 в их ненарушенном залегании в кв. Ж/2–3. Минералогический и макрокомпонентный анализы не выявили достоверных признаков смешения вещества слоев 18 и 13 в процессе их деформации.

Таким образом, определен и сопоставлен фазовый (минеральный) и химический состав стратотипических осадков слоев 18 и 13 в южной галерее и их аналогов из зоны деформации. Установлены соотношения костного (фосфатного), остаточного (*terra rosa*) и привнесенного в пещеру извне породного (алюмосиликатного) материалов.

Осадки в основании разреза южной галереи полностью (слой 19.2) или преимущественно (слой 19.1) состоят из остаточного алюмосиликатного материала – пещерной *terra rosa*. В осадках слоя 18 исходный внутрипещерный материал и материал, поступавший в пещеру извне, как алюмосиликатный – породный, так и фосфатный, главным образом костный, присутствуют в сопоставимых количествах. Биогенная компонента осадка связана преимущественно с костными остатками и копролитами животных. Впервые обнаружен зольный кальцит, присутствие которого указывает на использование человеком огня внутри пещерного пространства.

Минералого-геохимические особенности вещества слоя 13 позволяют сделать вывод, что во всем интервале его формирования вклад биогенного материала превышал вклад природной минеральной

компоненты, поступавшей в пещерные осадки из геогенных источников. Наряду с многочисленными каменными артефактами и расколотыми костями, рассеянные в этом слое микрофрагменты древесного угля и зольный кальцит являются свидетельством интенсивного антропогенного вклада в состав осадков.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 24-78-10006, <https://rscf.ru/project/24-78-10006/>.

Список литературы

Склярёв Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. Интерпретация геохимических данных. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 228 с.

Ульянов В.А., Шуньков М.В., Козликин М.Б. Исследование плейстоценовых отложений в южной галерее Денисовой пещеры в 2022 году // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2022. – Т. XXVIII. – С. 317–321. – doi:10.17746/2658-6193.2022.28.0317-0321

Shahack-Gross R., Ayalon A. Stable carbon and oxygen isotopic compositions of wood ash: an experimental study with archaeological implications // *J. of Archaeol. Sci.* – 2013. – Vol. 40. – P. 570–578. – doi:10.1016/j.jas.2012.06.036

White W.B. Cave sediments and paleoclimate // *Journal of Cave and Karst Studies.* – 2007. – Vol. 69. – P. 76–93.

References

Shahack-Gross R., Ayalon A. Stable carbon and oxygen isotopic compositions of wood ash: an experimental study with archaeological implications. *Journal of Archaeological Science*, 2013, Vol. 40, P. 570–578. doi:10.1016/j.jas.2012.06.036

Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Ivanov A.V., Letnikova E.F., Mironov A.G., Barash I.G., Bulanov V.A., Sizykh A.I. Interpretatsiya geokhimiicheskikh dannyykh. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2001. 228 p. (In Russ.).

Ulyanov V.A., Shunkov M.V., Kozlikin M.B. 2022 Study of Pleistocene Deposits in the South Chamber of the Denisova Cave. In *Problems of Archaeology, Ethnography, Anthropology of Siberia and Neighboring Territories*. Novosibirsk: IAET SB RAS Publ., 2022, Vol. 28, P. 317–321. (In Russ.). doi:10.17746/2658-6193.2022.28.0317-0321

White W.B. Cave sediments and paleoclimate. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2007. Vol. 69. P. 76–93.

Некипелова А.В. <https://orcid.org/0009-0001-2869-9381>

Сокол Э.В. <https://orcid.org/0000-0002-1130-6609>

Козликин М.Б. <https://orcid.org/0000-0001-5082-3345>

Шуньков М.В. <https://orcid.org/0000-0003-1388-2308>

Дата сдачи рукописи: 24.09.2024 г.