

УДК 551.4.012:551.442→550.86(235.222)

ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ОСАДКОВ КАК ИНСТРУМЕНТ АНАЛИЗА ИНТЕНСИВНОСТИ ЗАСЕЛЕНИЯ КАРСТОВЫХ ПОЛОСТЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ДЕНИСОВОЙ ПЕЩЕРЫ)[#]

© 2025 г. Э. В. Сокол¹, А. В. Некипелова^{1,*}, М. Б. Козликин², М. В. Шуньков²,
Д. В. Киселева³, П. В. Хворов⁴, К. А. Филиппова⁴, В. Д. Тихова⁵

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

²Институт археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Ильменский заповедник, Миасс, Россия

⁵Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

* E-mail: nekipelova@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 29.01.2025 г.

Принята к публикации 15.03.2025 г.

Приведены результаты впервые выполненного профилирования среднеплейстоценовых отложений в Денисовой пещере на Алтае — ключевом объекте для изучения древнейших культурных традиций на территории Северной и Центральной Азии. Основным материалом исследования послужили образцы отложений из древнейших слоев 22В, 22Б и 22А в основании разреза центрального зала пещеры. Фоновые геохимические характеристики верхнечетвертичных отложений были определены на материале современной почвы, долинного аллювия и почвенно-лессового профиля, расположенных неподалеку от пещеры. Хорошая сохранность органических остатков и вмещающих пещерных отложений позволила построить их минералогические, макро- и микроэлементные профили высокого разрешения. Обосновано использование геохимических (макро- и микроэлементных) и минеральных характеристик валовых проб отложений и отдельных их составляющих в качестве индикаторов процессов пещерного седиментогенеза. Реконструированы источники материала и условия седиментации различных слоев в разрезах Денисовой пещеры. По совокупности вещественных характеристик и отсутствию биогенной компоненты кайнозойского возраста слой 22В квалифицирован как стерильный и в сопоставлении с ним рассматривается дальнейшая история пещерного седиментогенеза. Такой режим осадконакопления типичен для пещер, где отсутствует полноценный сквозной поток вещества. В период формирования отложений слоя 22Б все еще не существовало достаточно крупных сквозных отверстий, способных обеспечить эффективную вентиляцию всего пространства центрального зала. Тем не менее, находки костного материала и геохимические индикаторы согласованно свидетельствуют, что с этого временного рубежа в пещеру открылся ограниченный доступ и началось проникновение живых существ. Время формирования слоя 22А — древнейший рубеж активного биотического освоения Денисовой пещеры и ее заселения. Динамика палеонтологической и археологической летописи этой части разреза в полной мере подтверждается результатами проведенных геохимических и минералогических исследований отложений, что позволяет их использовать в качестве инструмента анализа интенсивности заселения пещерных убежищ человеком и животными.

Ключевые слова: Денисова пещера; геохимические и минералогические маркеры; осадочная летопись; плейстоцен; пещерная седиментация; рубежи заселения

DOI: 10.31857/S2949178925030116

1. ВВЕДЕНИЕ

[#] Ссылка для цитирования: Сокол Э.В., Некипелова А.В., Козликин М.Б., Шуньков М.В., Киселева Д.В., Хворов П.В., Филиппова К.А., Тихова В.Д. (2025) Геохимия и минералогия осадков как инструмент анализа интенсивности заселения карстовых полостей (на примере Денисовой пещеры). *Геоморфология и палеогеография*. Т. 56. № 3. С. 527–548. <https://doi.org/10.31857/S2949178925030116>

Пещеры аккумулируют материал, мобилизованный гипергенными процессами, а также остаточное вещество карстующегося массива и при подавленной биотической активности способны сохранять его неизменным. Это определяет потенциально высокую палеогеографическую

и ландшафтно-геохимическую информативность пещерных осадочных летописей, хотя основное внимание палеоклиматологов и минералогов обычно сосредоточено на натечных образованиях — спелеотемах (Dandurand et al., 2011) или фосфатных новообразованиях (Karkanias et al., 2000).

Отечественная история отработки методологии исследования пещерных отложений теснейшим образом связана с изучением археологических памятников (Природная среда..., 2003). Одним из первых полигонов таких исследований стали Кударские палеолитические пещерные стоянки в Южной Осетии (Любин, 1998; Любин, Беляева, 2004). Начиная с 1955 г. здесь совершенствовались методики раскопок пещерных отложений со сложной стратиграфией, создавались подходы к их расчленению и отрабатывались принципы корреляции таких разрезов. В ходе раскопок стоянок Кударо I и III в практику полевых работ были введены: (1) микростратиграфические наблюдения, дополняющие планиграфические; (2) правило искусственного расчленения монотонных стратиграфических единиц на “раскопочные” горизонты, мощностью 5–10 см; (3) сбор коллекций обломочного и рыхлого материала для лабораторных исследований. Отложения характеризовались, главным образом, по протоколам, принятым в почвоведении. При этом внимание уделялось особенностям обломочного материала и интенсивности его выветривания. Специфика работ требовала особо тщательного изучения фаунистических материалов методами палеонтологии и палеозоологии, а также и систематического использования палинологического анализа, что позволяло давать заключения о палеоклиматических флуктуациях (Ренгартен, Черняховский, 1980; Селиванова, 1980; Любин, 1998).

В практике археологических работ минералогический анализ традиционно использовался для аттестации каменного сырья, однако в большинстве своем ограничивался визуальной диагностикой пород. На качественно новый уровень этот подход был переведен в ходе изучения минерально-сырьевой базы древних обитателей долины р. Ануй на Горном Алтае (Природная среда..., 2003). Однако для систематической аттестации осадков, слагающих разрезы пещерных памятников, этот вид анализа до сих пор применяется ограниченно (Поспелова и др., 2011; Шуньков и др., 2018; Сокол и др., 2024; Цельмович и др., 2019; Karkanias et al., 1999; 2000; Sokol et al., 2022), литологические характеристики материала зачастую целиком подменяют информацию о его фазовом составе. Что касается химического состава, то разрезы пещерных отложений систематически анализируют-

ся еще реже и, как правило, лишь на отдельные макрокомпоненты (органическое вещество в целом, углерод, азот, сера, фосфор), а также изотопы C и N (Кулькова, Любин, 1980; Деревянко, Молодин, 1994; Forray et al., 2015; Campbell et al., 2017).

Люди, начав активно использовать пещеры в качестве убежищ с эпохи раннего палеолита, соприкоснулись в этих пространствах с новой в биогеохимическом отношении окружающей средой (Monge et al., 2015). Однако все еще мало известно о том, какие факторы и процессы формировали эту среду, каков был их индивидуальный вклад и какие вещественные характеристики отложений могут быть использованы как индикаторы такого вклада. Целенаправленные минералогическо-геохимические исследования тонкозернистых водно-механических пещерных отложений как самостоятельной генетической группы осадочных горных пород (в контексте археологической проблематики и вне такового) по существу были начаты совсем недавно (Bosch, White, 2004; White, 2007; Farrant, Smart, 2011; Martini, 2011; Матреничев, Климова, 2015). В этом отношении данная группа осадков до сих пор остается недостаточно охарактеризованной, а связанная с ними терминология, находясь в стадии своего становления, по существу является “открытой”.

В Денисовой пещере на Алтае представлена осадочная летопись, охватывающая вторую половину среднего плейстоцена, весь верхний плейстоцен и эпоху голоцена. В настоящее время этот объект является опорным для изучения палеолитических культурных традиций в Северной и Центральной Азии, а также процессов взаимодействия между группами гомининов, населявших эту территорию на протяжении последних 300 тыс. лет (Деревянко и др., 2020). Хорошая сохранность органических остатков и вмещающих отложений позволила задействовать методы палеонтологии, зооархеологии, палеоботаники, палинологии, литологии и абсолютного датирования позднекайнозойских осадков для реконструкции истории осадконакопления в пещере и палеографической обстановки в ее окрестностях (Природная среда ..., 2003; Агаджанян, Шуньков, 2009; Болиховская, Шуньков, 2014). Цель данной работы состояла в том, чтобы выявить источники вещества и реконструировать режимы пещерной седиментации, а также обосновать рубежи обитания в этом пространстве животных и человека на основании минералогических, макро- и микроэлементных профилей для древнейших отложений в центральном зале Денисовой пещеры и выявления маркеров индивидуального вклада различных источников вещества с акцентом на минеральные и химические компоненты,

попавшие в эти осадки в результате различных типов биотической активности.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЙОНЕ ЕГО РАСПОЛОЖЕНИЯ

Географические координаты пещеры $51^{\circ}23'51.3''$ с.ш., $84^{\circ}40'34.3''$ в.д. Она находится на северо-западе Алтая, в верховьях реки Ануй, на ее правом берегу, в 5 км от с. Черный Ануй. Входит в комплекс пещер, гротов и колодцев Ануйского карстового (спелеологического) района. Все объекты этого района (около 60) выработаны в толщах морских известняков силурийского и девонского возраста, общая площадь выходов которых достигает 400 км². Они расположены в низко- и среднегорье, где наибольшая расчлененность рельефа наблюдается вблизи речных долин, а относительные превышения достигают 500–700 м. Протяженность отдельных пещер достигает 100–1000 м, а их достоверно установленная глубина не превышает 60 м (Вистингаузен, 2019).

Ширина дна долины реки Ануй в месте расположения Денисовой пещеры составляет 120 м, ее направление на протяжении ~20 км контролирует одноименный разлом. С северо-запада и юго-востока бассейн реки на этом участке ограничен линейно вытянутыми Башелакским (2000–2200 м) и Ануйским (1200–1500 м) хребтами. На юге его отделяет от Канской межгорной впадины серия субмеридиональных хребтов (Чичке, Усунбут, Лешикту) с абс. отметками 1200–1600 м. На севере долина Ануя открывается на возвышенную Предалтайскую равнину (Государственная геологическая ..., 2001). Геоморфология и история развития рельефа бассейна реки Ануй в новейшее геологическое время подробно охарактеризованы в (Природная среда ..., 2003).

Денисова пещера относится к карстовым пещерам горизонтального типа (Маринин, 1990) с широким входом, выработана в крупном блоке нижнесилурийских мраморизованных крупнозернистых известняков (чагырская и куимовская свиты объединенные $S_{1-2}\check{c}g+km$). Вход в пещеру расположен у подножия скального обрыва юго-западной экспозиции на высоте около 28 м над современным урезом реки (690 м над у.м.). Ее объем до раскопок составлял ~330 м³. В настоящее время здесь исследовано 110 м пещерных камер и туннелей на площади 270 м². Пещера состоит из системы коротких субгоризонтальных и пологонаклонных галерей, сообщающихся через центральный зал — сводовую камеру около 17 м высотой. Благодаря сквозному отверстию диаметром около 1 м

в потолке камеры наиболее обширная и удобная часть зала освещена. Стены пещеры выровненные, заглаженные. На них хорошо различима сложная система мелких субвертикальных и пологих трещин, вероятно, определивших геометрию залов и галерей пещеры. Натечные образования (спелеотемы) в Денисовой пещере, как и в подавляющем большинстве объектов Ануйского спелеорайона, развиты крайне ограничено. Денисова пещера относится к категории теплых и сухих и всегда была хорошим естественным убежищем для человека и животных (Природная среда ..., 2003).

Возраст карста Ануйского спелеорайона пока не определен. Исходя из истории неотектонического развития этого района Горного Алтая и РТЛ-датировок древнейших аллювиальных отложений реки Ануй (643–479 тыс. лет при ошибках ± 130 –96 тыс. лет) (Природная среда ..., 2003), карст здесь мог развиваться уже в финале эоплейстоцена. Этому предположению не противоречат данные об OSL-возрасте древнейших осадков Денисовой пещеры, — для верхней части слоя 17.2 восточной галереи он был определен как 508 ± 40 тыс.л.н. (Jacobs et al., 2019). Нижележащие осадки слоя 17.2 выходят за пределы датирования методом OSL, что может указывать на их возраст до 1 млн лет или древнее.

В толще карстующихся рифогенных известняков верхнего лландовери ($S_{1-2}\check{c}g+km$) наряду с преобладающими массивными мраморизованными известняками присутствуют блоки серых комковатых или плитчатых глинистых известняков различных размеров и конфигурации (Государственная геологическая ..., 2001; Сенников и др., 2023). По мнению Н.В. Сенникова с соавторами (2023), в этом районе Горного Алтая часть рифов прошла в своем развитии этап длительного осушения и выветривания в условиях влажного тропического климата. Это привело к образованию в них промоин и карманов (как полых, так и заполненных позднее рыхлыми осадками) и развитию кор выветривания латеритного профиля. По мере интенсификации карстового процесса этот материал неизбежно должен был накапливаться в составе остаточных пещерных отложений.

2.1. Основание разреза в центральном зале пещеры

Денисова пещера состоит из системы субгоризонтальных и пологонаклонных галерей различных размеров, сообщающихся через центральный зал. Последний представляет собой камеру размерами в плане 9×11 м и максимальной высотой до 17 м. Заполняющие ее отложения отличаются сложным рисунком пространственного распре-

ления. Голоценовые слои 1–8 и слои 9–12 верхней части плейстоценовой толщи залегают субгоризонтально. В средней и нижней части разреза (слои 13–22) отдельные стратиграфические подразделения выклиниваются, развиты асимметрично или резко меняется их мощность (Природная среда ..., 2003). На уровне слоев 14–22 имеется постседиментационная антиклинальная складка (рис. 1), формирование которой, вероятно, связано с пластическими деформациями просадочного и сейсмического генезиса (Природная среда ..., 2003; Кулик и др., 2023).

В основании плейстоценовой толщи центрального зала располагаются древнейшие слои отложений: 22.3, 22.2. и 22.1 (Природная среда ..., 2003). В 2023 г. опорный разрез в центральном зале был углублен на 0.3 м относительно отметки –6.0 м, достигнутой ранее на уровне слоя 22.3 (рис. 1). В основании этого раскопа оказались вскрыты песчано-глинистые отложения преимущественно палевого цвета (слой 22В). Мощность его вскрытой части максимальна в СВ стенке раскопа и на прилегающем к ней участке ЮВ стенки — до 0.4 м. Гранулометрическая сортировка материала не везде отчетлива, тем не менее, слой содержит хорошо различимые линзы разноразмерных песков и пластичной светлой глины, которые иногда срезают друг друга (рис. 1, 2). По облику и текстурным особенностям вещество слоя 22В является типичным осадком водотоков с малым дебитом (Bosch, White, 2004; White, 2007). Из двух стенок раскопа было взято три пробы суглинков, две — песчаных отложений и две — из глинистых линз.

Выше выделен слой 22Б с брекчированными глинами, где их разноразмерные комки и угловатые фрагменты сероватого цвета погружены в более темный охристо-палевый матрикс. Его видимая мощность составляет 0.6–0.7 м в ЮВ стенке раскопа и сокращается вдвое в СВ профиле. В брекчии присутствуют также дресва и щебень известняков, кавернозные стяжения аутигенного кальцита и единичные фрагменты костей млекопитающих (рис. 1, 2). В этом же слое находятся две линзы песков и светлых глин с характерным рисунком пропитки (окси)гидроксидами железа. Внешне они сходны с таковыми из слоя 22В. Из слоя 22Б были отобраны три валовые пробы: по одной пробе матрикса и фрагментов глин из брекчий, одна проба из песчаной и две — из глиняных линз. OSL-возраст отложений этого слоя составил 366 ± 43 тыс.л.н. (Jacobs et al., 2019).

Вышележащий слой 22А мощностью до 2 м образован тяжелыми охристо-палевыми суглинками и внешне монотонен, за исключением неравномерной насыщенности фрагментами известняков.

Поскольку литологические и текстурные различия отложений в данном случае отсутствовали, пробы были взяты из подошвы слоя, его средней части и кровли, которая в данном случае представляет собой клиновидный замок антиклинальной складки (рис. 1). Для верхней части этого слоя установлен OSL-возраст 287 ± 41 тыс.л.н. (Ibid.).

Пачку слоев 22В–22А перекрывает хорошо различимый гетерогенный слой 21 темноцветного суглинка мощностью до 0.2 м. В его подошве залегает богатый органикой (20–30 мас.% $C_{орг.}$) горизонт 21.2, основным компонентом которого наряду с алюмосиликатным материалом являются продукты биodeградации гуано насекомых и летучих мышей. Это наиболее древний из биогенных горизонтов в Денисовой пещере. Вышележащий горизонт 21.1 слагают бедные органикой (2.54 мас.% $C_{орг.}$) суглинки с дресвой известняков, фрагментами костей и древесного угля (Сокол и др., 2024). OSL-возраст слоя 21 оценивается в 250 ± 44 тыс.л.н. (Jacobs et al., 2019).

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Денисовой пещере образцы плейстоценовых отложений отобраны из разреза в центральном зале. Фоновые геохимические характеристики верхнечетвертичных отложений были определены на материале разреза современной почвы и долинного аллювия р. Ануй в окрестностях с. Чёрный Ануй (глубина опробования ~0.6 м) и почвенно-лессового профиля стоянки Усть-Каракол (глубина опробования ~1.7 м; возрастной интервал — поздний плейстоцен–голоцен). Оба объекта расположены в 2 км к юго-востоку от Денисовой пещеры. Характеристики преобладающих коренных пород ануйской долины были определены на материале типичных рифогенных известняков позднего лландовери (чагырская и куимовская свиты объединенные $S_1-2\epsilon g+km$) и хлорит-сланцев сланцев чесноковской свиты нижнего силура и камышенской свиты раннего девона ($S_1\epsilon s$, D_1km), взятых из коренных обнажений правого берега в окрестностях пещеры.

Все пробы пещерных отложений, а также почв, лёссов, известняков и сланцев были охарактеризованы по единой схеме. Предварительно из всех валовых проб пещерных отложений были удалены крупные (≥ 0.5 см) фрагменты известняков. В ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН были выполнены: идентификация и анализ фаз методом сканирующей электронной микроскопии на приборе MIRA3-LMU с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+; анализ содержания петрогенных элементов рентгенофлуоресцентным методом с использованием

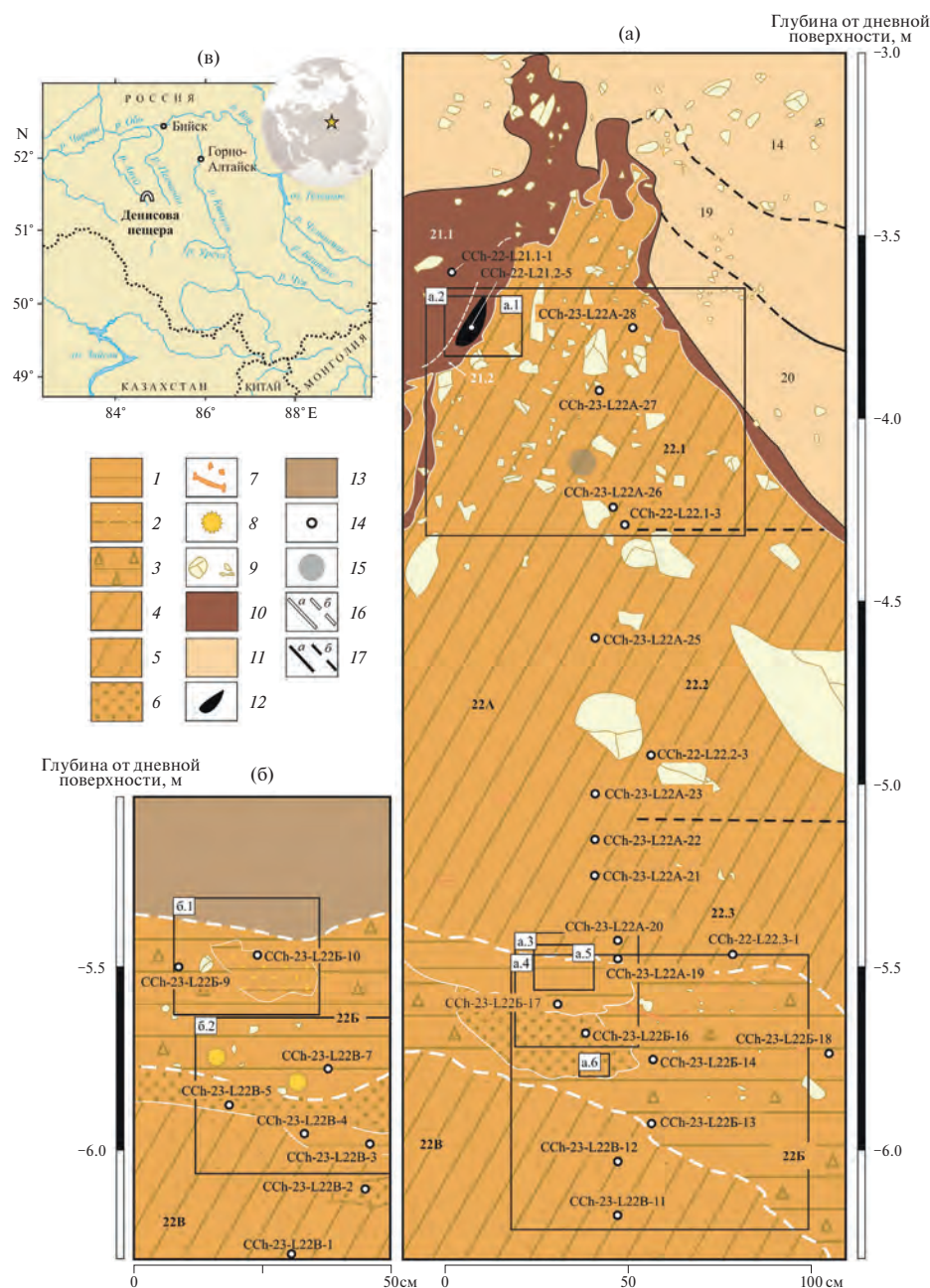


Рис. 1. Стратиграфический разрез и места отбора проб плейстоценовых осадков в центральном зале Денисовой пещеры: (а) — юго-восточная стенка раскопа центрального зала; (б) — северная стенка раскопа центрального зала; (в) — схема расположения Денисовой пещеры. Фото (а.1–а.6, б.1–б.2), иллюстрирующие литологические особенности осадков из слоев 22А, 22Б и 22В, представлены на рис. 2.

1 — глина; 2 — известковая глина; 3 — глиняная брекчия; 4 — суглинок; 5 — песчаный суглинок; 6 — песок; 7 — фрагменты костей; 8 — аутигенный кальцит; 9 — фрагменты известняка; 10–11 — суглинок, содержащий органическое вещество; 12 — вещество гуано, претерпевшее биodeградацию; 13 — смешанный материал осадков (осыпь); 14 — точки отбора проб осадков; 15 — точки отбора проб на OSL-датирование; 16 — литологические границы (а — достоверные, б — предполагаемые); 17 — археологические границы (а — достоверные, б — предполагаемые).

Fig. 1. Pleistocene sedimentary sequence in the Main Chamber of the Denisova Cave with sampling locations. (a) — Southeast profile, (b) — North profile; (v) — Location map of study area. Photos (a.1–a.6, б.1–б.2) showing the lithological features of sediment samples from layers 22A, 22B, and 22C are presented in Figure 2.

1 — clay; 2 — calcareous clay; 3 — clay breccia; 4 — loam; 5 — sandy loam; 6 — sand; 7 — bone fragments; 8 — autigenic calcite; 9 — limestone fragments; 10–11 — loam containing organic matter; 12 — biodegraded guano; 13 — mixed sediment material; 14 — sediment sampling sites; 15 — OSL dating sampling sites; 16 — lithological boundaries (a — reliable, б — suspected); 17 — archaeological boundaries (a — reliable, б — suspected).

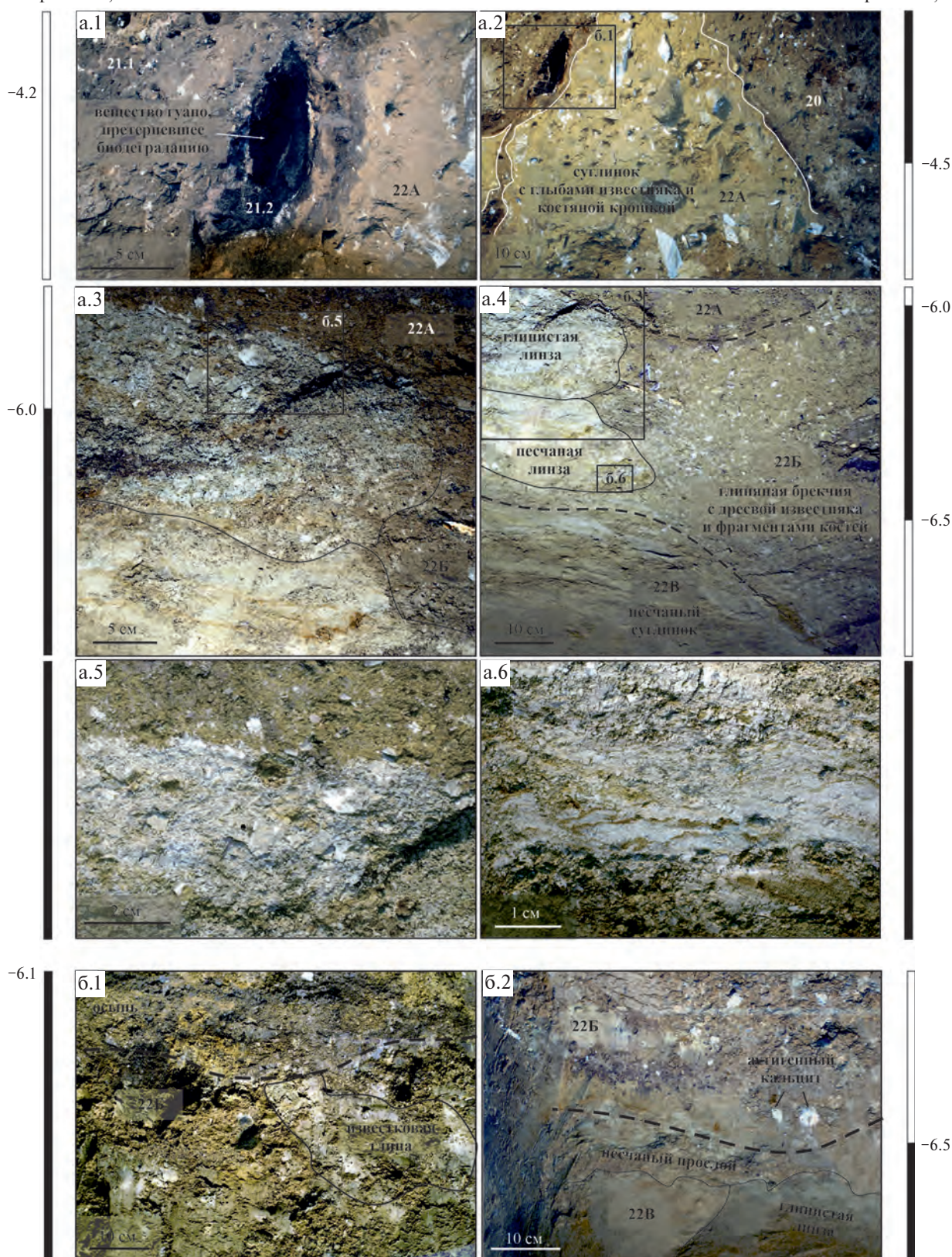
Глубина от дневной
поверхности, мГлубина от дневной
поверхности, м

Рис. 2. Осадки слоев 22А, 22В и 22В в центральном зале Денисовой пещеры.

Fig. 2. Photographs showing the lithological features of sediments from the 22A, 22B and 22B layers in the Main Chamber of Denisova Cave.

спектрометра ARL-9900-XP. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен в Южно-Уральском Федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ 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. В представительных пробах также было определено содержание рентгеноаморфной составляющей. Микроэлементный состав проб определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой 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 NexION300S. Элементный анализ (C, N, H, S) органического вещества валовых проб пещерных отложений был выполнен в Новосибирском институте органической химии СО РАН на CHNS-анализаторе EURO EA 3000. Детали методик изложены в (Сокол и др., 2024; Sokol et al., 2022).

В качестве геохимических маркеров, позволяющих охарактеризовать уровни аккумуляции компонентов в пещерных отложениях и реконструировать затем их главные источники, были использованы: коэффициенты накопления петрогенных элементов и элементов-примесей относительно постархейского австралийского сланца (K_{PAAS}) (Taylor, McLennan, 1985), конфигурация $(\text{REE}+\text{Y})_{\text{N}}$ спектров, а также величины нормированных отношений $\text{Yb}_{\text{N}}/\text{La}_{\text{N}}$ и аномалии Ce^* , Eu^* и Y^* . Отношение $\text{Yb}_{\text{N}}/\text{La}_{\text{N}}$ использовалось для численного выражения соотношения между тяжелыми (HREE) и легкими редкоземельными элементами (LREE) (Yang et al., 2017). Величины аномалий рассчитаны согласно (Bolhar et al., 2004). Обзор современных подходов, терминологии и практических приемов интерпретации геохимических данных содержится в монографии (Интерпретация геохимических данных, 2001). Сокращения названий минералов по (Warr, 2021).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. Минералого-геохимические характеристики коренных пород и верхнечетвертичных отложений из окрестностей Денисовой пещеры

Известняки ($\text{Si}_{1-2}\text{cg}+\text{kt}$) массива, в котором расположена пещера, бедны как алюмосиликатным материалом (содержание кварца $\leq 2\%$; табл. 1), так и аутигенными минералами, главным из которых является пирит. Среди них спорадически встречаются блоки с существенной долей пелитовой компоненты и обильными сульфидами. Эти

разности содержат (в мас.%): SiO_2 —35.19–37.22, CaO — 19.28–21.70, Al_2O_3 —10.71–11.68, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ.}}$ — 5.86–6.00, Na_2O — 2.79–2.84, K_2O — 0.80–1.02, TiO_2 —0.53–0.87, SO_3 —0.42–0.52.

В известняках, бедных пелитовой составляющей, содержания литофильных элементов (Ti, Li, Ga, Rb, Nb, Zr, Th) и суммы редкоземельных элементов (ΣREE) ниже таковых в PAAS на 3 порядка, а халькофильных (Mn, As, Mo, Zn, Cu) — на 1–2 порядка. Положительные аномалии демонстрируют Sr (400–500 ppm) — обычная примесь в биогенных карбонатах; Ni (60 ppm), вероятнее всего, сосредоточенный в пирите, и U (1.46–2.48 ppm), по-видимому, связанный с апатитом немногочисленных останков ихтиофауны (табл. 2, рис. 3).

Представительные образцы *хлорит-сланцев* содержат (в мас.%): кварца — 19–26, плагиоклаза — 15–46, хлорита — 9–23, слюд — 7–22, калиевого полевого шпата — 4–9; кальцита до 18 мас.% (табл. 1). Породы характеризуются умеренными количествами Si, Al и K, достаточно высокими концентрациями Fe, Mg, Na и низкими — Ti, P и Mn (табл. 2). Разброс содержаний CaO (от 1.92 до 12.08 мас.%) определяет количество прожилков кальцита. Сланцы из долины Ануя отличаются от PAAS повышенными концентрациями Fe, Mg, Na, Ca (рис. 3); содержат сопоставимые с ним количества Ti, Ga, Co, Ni и Cu (K_{PAAS} — 0.9–1.1), вдвое богаче Sr (2.3) и Mn (2.0) и обеднены прочими микроэлементами.

Почвы и лёссы разрезов Чёрный Ануй и Усть-Каракол обладают однотипным фазовым, макро- и микрокомпонентным составами. В почвах разреза Чёрный Ануй идентифицированы (в мас.%): кварц — 24, плагиоклаз — 10, калиевый полевой шпат — 4, слюды (мусковит + биотит) — 9, хлорит — 5, гематит — 1. Количество кальцита достигает 24–30 мас.%, а доля рентгеноаморфной составляющей — 19–23 мас.%. Пробы почв и лёссов из разреза Усть-Каракол в среднем на 31 мас.% состоят из кварца, 16 мас.% — из плагиоклаза, 5 мас.% — калиевого полевого шпата, 11 мас.% — слюд, 6 мас.% — хлорита. Доля кальцита в них не превышает 15 мас.%, доля рентгеноаморфной составляющей — 20–30 мас.%.

В валовом химическом составе почв и лёссов доминируют Si и Al, количество CaO достигает 8.30 и 16.24 мас.% в разрезах Усть-Каракол и Чёрный Ануй, соответственно; содержания прочих элементов близки. Все пробы сопоставимы с PAAS по количеству Na, P и несколько беднее Ti, Al, Fe, Mg и Mn (K_{PAAS} —0.49–0.89). В целом плоский PAAS-нормализованный спектр осложняют две аномалии: положительная Ca, обусловленная

Таблица 1. Фазовый состав представительных проб осадков из слоев 22А, 22Б и 22В в центральном зале Денисовой пещеры (мас. %)**Table 1.** Mineral composition (wt %) of representative samples of sediments from the 22A, 22B and 22B layers in the Main Chamber of Denisova Cave

| Образец | Описание | Qz | Pl | KFsp | Cal | Ap | Mica | Kln | Chl | Hem |
|--|-----------------------------|----|----|------|-----|----|------|-----|-----|-----|
| CCh-23-L22A-27 | суглинок (кровля) | 31 | 10 | 7 | 13 | <1 | 24 | 10 | 2 | 3 |
| CCh-23-L22A-25 | суглинок (середина) | 37 | 11 | 6 | 11 | <1 | 21 | 13 | <1 | 1 |
| CCh-23-L22A-19 | песчаный суглинок (подошва) | 46 | 3 | 6 | 2 | <1 | 27 | 16 | <1 | <1 |
| Слой 22А | <i>среднее, n = 12</i> | 41 | 7 | 5 | 12 | <3 | 21 | 13 | 2 | 1 |
| | <i>минимум</i> | 31 | 3 | 5 | <1 | <1 | 11 | 10 | <1 | <1 |
| | <i>максимум</i> | 60 | 15 | 7 | 36 | 3 | 29 | 17 | 12 | 3 |
| CCh-23-22Б-14 | глиняная брекчия (вал) | 47 | 6 | 6 | 3 | 3 | 27 | 8 | <1 | <1 |
| CCh-23-22Б-9 | матрикс брекчии | 41 | 6 | 8 | 5 | 4 | 28 | 8 | <1 | <1 |
| CCh-23-22Б-18 | обломок брекчии | 48 | 6 | 6 | <1 | 2 | 29 | 9 | <1 | <1 |
| CCh-23-22Б-10 | известковая глина | 31 | 5 | 5 | 21 | 2 | 28 | 8 | <1 | <1 |
| CCh-23-22Б-17 | глинистая линза | 49 | 6 | 6 | <1 | 2 | 29 | 8 | <1 | <1 |
| CCh-23-22Б-16 | песчаная линза | 58 | 5 | 5 | <1 | 3 | 23 | 6 | <1 | <1 |
| Слой 22Б | <i>среднее, n = 8</i> | 46 | 6 | 6 | 4 | 3 | 27 | 8 | <1 | <1 |
| | <i>минимум</i> | 31 | 5 | 5 | <1 | 2 | 23 | 6 | <1 | <1 |
| | <i>максимум</i> | 58 | 6 | 8 | 21 | 4 | 29 | 9 | <1 | <1 |
| CCh-23-L22B-12 | песчаный суглинок | 48 | 1 | 4 | <1 | <1 | 24 | 23 | <1 | <1 |
| CCh-23-L22B-4* | глинистая линза | 32 | 2 | 5 | <1 | <1 | 26 | 29 | <1 | <1 |
| CCh-23-L22B-2 | песчаная линза | 75 | 3 | 4 | <1 | <1 | 14 | 4 | <1 | <1 |
| Слой 22В | <i>среднее, n = 7</i> | 54 | 2 | 5 | <1 | <1 | 17 | 18 | <1 | <1 |
| | <i>минимум</i> | 32 | 1 | 4 | <1 | <1 | 10 | 4 | <1 | <1 |
| | <i>максимум</i> | 75 | 3 | 5 | <1 | <1 | 28 | 34 | <1 | <1 |
| Лёссы и почвы** | <i>среднее, n = 8</i> | 38 | 18 | 6 | 16 | <1 | 13 | <1 | 7 | <1 |
| Известняки (S ₁₋₂) | <i>среднее, n = 2</i> | 2 | <1 | <1 | 98 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Сланцы (S ₁ , D ₁)*** | <i>среднее, n = 3</i> | 23 | 31 | 6 | 9 | <1 | 13 | <1 | 15 | <1 |

Примечание. * — содержит 6 мас. % смешаннослойных силикатов (иллита-сметита); ** — до 2 мас. % амфибола; *** — до 3 мас. % эпидота и до 1 мас. % магнетита и пирита. Схема отбора проб и фото, иллюстрирующие литологические особенности осадков из слоев 22А, 22Б и 22В, представлены на рис. 1, 2. Ap — апатит, Cal — кальцит, Chl — хлорит, Hem — гематит, KF_{Sp} — калиевый полевой шпат, Kln — каолинит, Mica — слюды (мусковит + биотит), Pl — плагиоклаз, Qz — кварц.

обилием известняков на водосборной площади р. Ануи, и отрицательная К, обусловленная преобладанием смешаннослойных силикатов и хлоритов при подчиненной роли слюд. Лёссы и современные почвы из долины Ануя по содержаниям Sr, Ga, ΣREE, Mn, Ni, Mo и Zn сопоставимы с PAAS или несколько беднее ($K_{PAAS}=0.78-1.06$). Прочими микроэлементами они существенно обеднены ($K_{PAAS}=0.37-0.63$), что обусловлено высокими содержаниями кварца и крошки известняков (рис. 3).

4.2. Минералогические и петрохимические особенности отложений слоя 22

Слой 22В. В материале этого слоя преобладают суглинки (≈ 65%), доля песков — около 25%, а глинистых линз — не более 10%. Содержание кварца в песках составляет 70–75 мас.%; в суглинках — 48–67 мас.%; в песчаных глинах — 32–35 мас.%; среднее для слоя — 54 мас.%. В глинах и суглинках содержание каолинита достигает 32 и 20%, соответственно. Доля мусковита составляет 11–25%. Средние содержания этих минералов в валовых

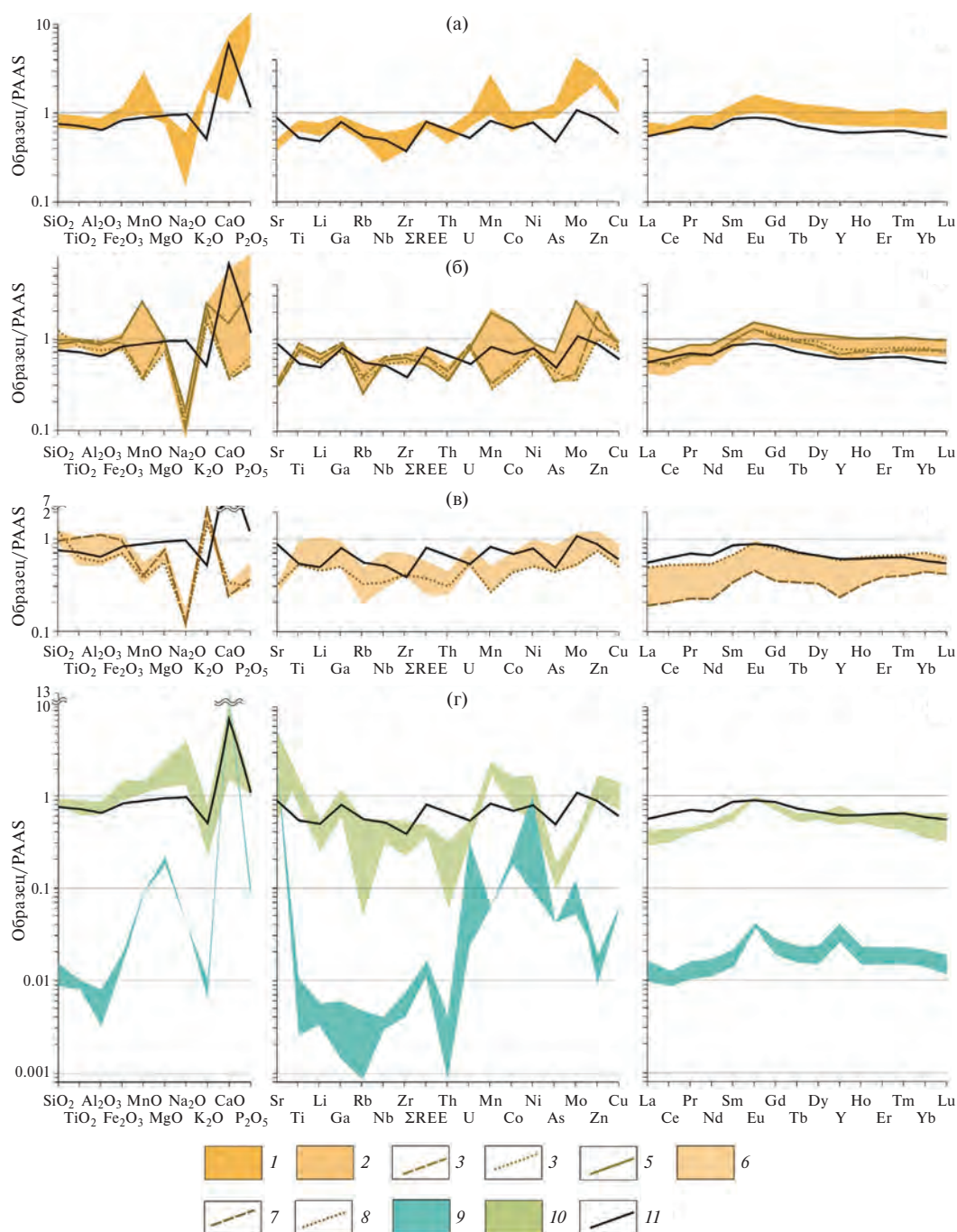


Рис. 3. PAAS-нормализованные (по Taylor, McLennan, 1985) спектры распределения петрогенных, примесных и редкоземельных элементов в отложениях слоев 22А (а), 22Б (б) и 22В (в) из центрального зала Денисовой пещеры в сравнении с таковыми верхнечетвертичных отложений и силурийско-девонских коренных пород долины р. Ануй (г).

1 — суглинки слоя 22А; 2 — суглинки слоя 22Б; 3 — преимущественно глинистые отложения слоя 22Б; 4 — преимущественно песчаные отложения слоя 22Б; 5 — глиняная брекчия (валовая проба) слоя 22Б; 6 — суглинки отложения слоя 22Б; 7 — преимущественно глинистые отложения слоя 22Б; 8 — преимущественно песчаные отложения слоя 22Б; 9 — известняки (S_{1-2}); 10 — хлорит-слюдяные сланцы (S_1 , D_1); 11 — лёссы (Q).

Fig. 3. PAAS-normalized (from Taylor, McLennan, 1985) major, accessory and rare earth elements spectra of bulk samples of sediments from the 22A (a), 22B (б) and 22B (в) layers in comparison with those of Late Quaternary sediments (loess) and Silurian-Devonian bedrock of the Anui River valley (г).

1 — loams of layer 22A; 2 — loams of layer 22B; 3 — clay sediments of layer 22B; 4 — sandy sediments of layer 22B; 5 — clay breccia (bulk) of layer 22B; 6 — loams of layer 22B; 7 — clay sediments of layer 22B; 8 — sandy sediments of layer 22B; 9 — limestones (S_{1-2}); 10 — chlorite-mica shists (S_1 , D_1); 11 — loess (Q).

Таблица 2. Содержание макро- (мас. %) и микрокомпонентов (ppm) в осадках слоев 22A, 22B и 22В в центральном зале Денисовой пещеры
Table 2. Major (wt%) and trace element compositions (ppm) of sediments from the 22A, 22B and 22B layers in the Main Chamber of Denisova Cave

| Осадок | Слой 22А | | | | Слой 22В | | | | Лёсы и почвы (Q) | | | | Известняки (S _{I-2}) | | | | Сланцы (S _I , D _I) | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------|-------|--------|------|-------------|-------|-------|------|------------------|-------|-------|------|--------------------------------|-------|--------|------|---|-------|--------|-------------|-------|-------|------|
| | X, n = 12 | min | max | σ | X, n = 8 | min | max | σ | X, n = 7 | min | max | σ | X, n = 8 | min | max | σ | X, n = 2 | min | max | X, n = 3 | min | max | σ |
| SiO ₂ , мас. % | 53.69 | 43.42 | 59.73 | 4.83 | 56.61 | 47.36 | 69.81 | 6.79 | 67.94 | 58.36 | 77.82 | 7.01 | 48.69 | 48.03 | 55.03 | 2.62 | 0.77 | 0.55 | 0.98 | 54.32 | 50.56 | 58.56 | 3.29 |
| TiO ₂ | 0.81 | 0.64 | 0.91 | 0.07 | 0.82 | 0.81 | 0.86 | 0.06 | 0.82 | 0.52 | 1.05 | 0.18 | 0.73 | 0.36 | 0.58 | 0.07 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.76 | 0.62 | 0.90 | 0.12 |
| Al ₂ O ₃ | 14.94 | 12.23 | 16.07 | 1.07 | 15.16 | 14.26 | 15.78 | 1.42 | 15.35 | 9.85 | 21.62 | 4.28 | 12.30 | 9.36 | 13.38 | 1.52 | 0.10 | 0.06 | 0.15 | 15.35 | 11.97 | 17.10 | 2.39 |
| Fe ₂ O ₃ общ. | 6.95 | 5.63 | 7.71 | 0.55 | 6.05 | 5.11 | 7.22 | 1.01 | 5.81 | 4.37 | 7.35 | 0.97 | 5.52 | 3.92 | 5.16 | 0.43 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 7.55 | 5.83 | 9.69 | 1.61 |
| MnO | 0.18 | 0.10 | 0.31 | 0.05 | 0.15 | 0.04 | 0.27 | 0.08 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.01 | 0.10 | 0.07 | 0.09 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.02 |
| MgO | 1.90 | 1.66 | 2.11 | 0.12 | 1.77 | 1.60 | 1.90 | 0.21 | 1.56 | 1.24 | 1.81 | 0.20 | 2.10 | 1.78 | 2.16 | 0.15 | 0.44 | 0.39 | 0.48 | 3.75 | 2.80 | 5.45 | 1.21 |
| CaO | 7.15 | 2.78 | 16.11 | 3.71 | 6.78 | 0.80 | 11.65 | 3.72 | 6.61 | 0.51 | 0.72 | 0.07 | 8.95 | 2.14 | 16.2 | 4.62 | 55.26 | 55.11 | 55.40 | 6.21 | 1.92 | 12.08 | 4.30 |
| Na ₂ O | 0.38 | 0.18 | 0.71 | 0.18 | 0.14 | 0.10 | 0.21 | 0.04 | 0.16 | 0.13 | 0.21 | 0.03 | 1.16 | 0.91 | 1.35 | 0.16 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 3.20 | 1.58 | 4.78 | 1.31 |
| K ₂ O | 2.63 | 2.20 | 2.77 | 0.16 | 2.52 | 2.34 | 2.65 | 0.25 | 2.39 | 1.84 | 2.76 | 0.36 | 1.88 | 1.60 | 2.30 | 0.25 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 1.60 | 0.82 | 2.93 | 0.94 |
| P ₂ O ₅ | 1.90 | 1.35 | 2.53 | 0.38 | 0.74 | 0.13 | 1.60 | 0.48 | 0.08 | 0.06 | 0.11 | 0.02 | 0.18 | 0.14 | 0.24 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.20 | 0.17 | 0.21 | 0.02 |
| SO ₃ | 0.30 | 0.09 | 0.86 | 0.24 | 0.14 | 0.12 | 0.17 | 0.03 | <0.03 | <0.03 | <0.03 | — | 0.23 | 0.10 | 0.25 | 0.05 | 0.14 | 0.10 | 0.18 | 0.16 | 0.07 | 0.23 | 0.07 |
| п.п.п. | 8.85 | 6.15 | 14.73 | 2.37 | 8.95 | 4.19 | 13.18 | 2.85 | 4.71 | 2.93 | 6.82 | 1.41 | 17.85 | 16.5 | 20.2 | 1.24 | 43.20 | 43.19 | 43.21 | 6.32 | 2.98 | 10.61 | 3.18 |
| Сумма | 99.66 | 99.17 | 100.10 | 0.27 | 99.78 | 99.53 | 99.98 | 0.20 | 99.49 | 99.30 | 99.79 | 0.91 | 99.75 | 99.33 | 100.55 | 0.47 | 100.08 | 99.98 | 100.18 | 99.62 | 99.29 | 99.99 | 0.29 |
| Sr, ppm | 107 | 79.6 | 161 | 24.1 | 75.6 | 65.1 | 98.7 | 11.0 | 62.1 | 51.5 | 86.1 | 11.3 | 163 | 120 | 374 | 82.3 | 450 | 400 | 500 | 503 | 110 | 1000 | 371 |
| Ti | 4341 | 3837 | 4909 | 0.10 | 4762 | 4080 | 5389 | 0.15 | 4478 | 2959 | 5696 | 0.29 | 3160 | 0.96 | 1.10 | 0.05 | 37.0 | 13.4 | 60.5 | 6667 | 5000 | 9000 | 1699 |
| Li | 49.6 | 42.5 | 60.3 | 5.00 | 46.2 | 40.8 | 51.5 | 4.26 | 49.3 | 32.5 | 75.0 | 14.4 | 37.0 | 23.7 | 41.8 | 5.50 | 0.31 | 0.22 | 0.40 | 27.0 | 19.0 | 40.0 | 9.27 |
| Ga | 15.8 | 13.7 | 18.5 | 1.74 | 16.7 | 14.7 | 18.3 | 1.13 | 13.7 | 9.45 | 18.0 | 3.13 | 16.0 | 11.0 | 17.3 | 2.10 | 0.07 | 0.03 | 0.11 | 18.3 | 12.2 | 23.2 | 4.64 |
| Rb | 89.6 | 77.8 | 99.3 | 6.10 | 69.3 | 47.0 | 88.5 | 13.8 | 52.4 | 27.8 | 74.9 | 16.2 | 89.0 | 58.3 | 101 | 13.9 | 0.41 | 0.12 | 0.70 | 43.3 | 8.03 | 90.0 | 34.4 |
| Nb | 9.74 | 5.30 | 11.7 | 2.20 | 10.8 | 9.87 | 12.1 | 0.70 | 9.17 | 6.01 | 12.8 | 1.97 | 9.48 | 6.10 | 10.2 | 1.55 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 7.30 | 5.91 | 10.0 | 1.91 |
| Zr | 113 | 80.8 | 138 | 15.5 | 127 | 111 | 143 | 11.4 | 113 | 81.5 | 142 | 23.7 | 76.1 | 56.2 | 87.6 | 9.65 | 1.15 | 0.79 | 1.51 | 79.3 | 48.0 | 110 | 25.3 |
| Th | 7.86 | 6.60 | 9.02 | 0.71 | 6.70 | 5.46 | 7.57 | 0.85 | 4.69 | 3.47 | 6.11 | 0.79 | 9.63 | 6.06 | 10.0 | 1.50 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 2.90 | 0.90 | 4.71 | 1.56 |
| U | 2.64 | 2.10 | 2.99 | 0.23 | 2.63 | 2.32 | 3.04 | 0.20 | 2.05 | 1.46 | 2.48 | 0.37 | 1.57 | 1.36 | 1.82 | 0.13 | 0.53 | 0.07 | 1.00 | 1.27 | 1.00 | 1.70 | 0.31 |
| Mn | 1730 | 821 | 5910 | 320 | 844 | 240 | 1895 | 549 | 307 | 214 | 404 | 55.1 | 692 | 548 | 735 | 58.2 | 50.0 | 49.8 | 50.2 | 1633 | 1400 | 1900 | 206 |
| Co | 19.8 | 14.1 | 37.3 | 5.83 | 16.7 | 10.0 | 25.5 | 5.56 | 12.6 | 9.34 | 15.1 | 2.10 | 15.5 | 11.8 | 16.5 | 1.53 | 4.50 | 4.00 | 5.01 | 25.7 | 17.0 | 37.0 | 8.38 |
| Ni | 49.8 | 45.3 | 65.2 | 5.42 | 46.1 | 38.4 | 52.4 | 3.85 | 40.9 | 26.2 | 53.2 | 9.10 | 42.7 | 30.1 | 45.2 | 5.62 | 60.0 | 59.6 | 60.3 | 56.7 | 30.0 | 90.2 | 24.9 |

Таблица 2. Окончание
Table 2.

| Осадок | Слой 22А | | | | Слой 22Б | | | | Слой 22В | | | | Лёсы и почвы (Q) | | | | Известняки (S ₁₋₂) | | | | Сланцы (S ₁ , D ₁) | | | |
|----------------------------------|--------------|------|------|------|-------------|------|------|------|-------------|------|------|------|------------------|------|------|------|--------------------------------|------|------|-------------|---|------|------|--|
| | X, n = 12 | min | max | σ | X, n = 8 | min | max | σ | X, n = 7 | min | max | σ | X, n = 8 | min | max | σ | X, n = 2 | min | max | X, n = 3 | min | max | σ | |
| As | 29.9 | 25.0 | 36.0 | 2.96 | 17.7 | 7.29 | 27.6 | 7.44 | 15.9 | 11.7 | 23.3 | 3.55 | 13.4 | 13.0 | 15.0 | 0.66 | 1.10 | 1.04 | 1.16 | 3.90 | 2.80 | 5.30 | 1.04 | |
| Mo | 3.00 | 1.36 | 12.4 | 2.81 | 1.17 | 0.35 | 2.06 | 0.65 | 0.65 | 0.48 | 1.11 | 0.23 | 1.03 | 0.88 | 1.24 | 0.13 | 0.09 | 0.05 | 0.12 | 0.35 | 0.30 | 0.44 | 0.04 | |
| Cu | 57.4 | 51.1 | 70.8 | 21.4 | 44.3 | 36.7 | 49.4 | 25.6 | 33.2 | 23.4 | 41.3 | 14.0 | 29.1 | 23.5 | 30.9 | 2.22 | 2.85 | 2.69 | 3.01 | 47.7 | 35.0 | 70.3 | 15.8 | |
| Zn | 205 | 168 | 240 | 6.66 | 126 | 85.4 | 172 | 4.80 | 82.3 | 59.9 | 99.4 | 6.87 | 74.2 | 60.0 | 78.0 | 6.12 | 1.10 | 0.70 | 1.51 | 110 | 80.0 | 140 | 24.5 | |
| ΣREE | 143 | 120 | 153 | 8.67 | 129 | 92.4 | 155 | 19.8 | 78.1 | 41.9 | 99.3 | 18.2 | 167 | 97.4 | 159 | 21.9 | 2.41 | 1.93 | 2.90 | 79.9 | 67.8 | 88.4 | 8.80 | |
| Yb _N /La _N | 1.27 | 1.13 | 1.37 | 0.08 | 1.32 | 1.16 | 1.52 | 0.11 | 1.55 | 1.12 | 2.24 | 0.33 | 1.00 | 0.98 | 1.07 | 0.03 | 1.41 | 1.35 | 1.46 | 1.40 | 1.23 | 1.63 | 0.16 | |
| Ce* | 0.87 | 0.77 | 0.98 | 0.09 | 0.78 | 0.72 | 0.83 | 0.03 | 0.91 | 0.74 | 1.01 | 0.09 | 0.83 | 0.82 | 0.85 | 0.01 | 0.89 | 0.84 | 0.93 | 1.00 | 0.90 | 1.14 | 0.10 | |
| Eu* | 1.24 | 1.15 | 1.30 | 0.05 | 1.31 | 1.29 | 1.35 | 0.02 | 1.35 | 1.28 | 1.47 | 0.06 | 1.08 | 1.04 | 1.14 | 0.04 | 2.16 | 1.82 | 2.49 | 1.52 | 1.42 | 1.73 | 0.15 | |
| Y* | 0.95 | 0.87 | 1.02 | 0.05 | 0.95 | 0.86 | 0.99 | 0.04 | 0.88 | 0.73 | 0.97 | 0.08 | 0.92 | 0.88 | 0.97 | 0.03 | 1.73 | 1.74 | 1.72 | 1.10 | 0.93 | 1.25 | 0.13 | |

Примечание. X — среднее арифметическое; n — количество определений; min — минимум; max — максимум; σ — стандартное отклонение.

пробах осадков слоя 22В близки (18 и 17 мас. %, соответственно), а доля смектитов не превышает 4–6%. Суммарное количество слоистых силикатов закономерно снижается от глинистых осадков (53–56%) к суглинкам (23–42%) и пескам (17%) (табл. 1, рис. 4). Кварц преобладает не только в валовых пробах, но и в отмученной фракции глинистой размерности, где его количество сопоставимо с содержанием каолинита (35 мас. %) и превышает количество слюды (28 мас. %). Фракция <0.07 мм, извлеченная из песков и суглинков, в среднем содержит 67% кварца, а извлеченная из глинистых линз — около 50 мас. %. Более грубые фракции (0.07–2.0 мм) преимущественно состоят из кварца (67–84 мас. %).

Содержание полевых шпатов близко к постоянному (5–8%); калиевый полевой шпат преобладает над плагиоклазом. Кальцит обнаружен только в отдельных пробах, а гематит — в отмученных фракциях (до 1–2%). Высокое содержание железа в валовых пробах ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ.}}$ — 4.37–7.35 мас. %) и тонкой фракции (до 9.00 мас. %) указывает на преобладание в осадках его рентгеноаморфных, преимущественно гидратированных, форм.

Валовый химический состав проб из слоя 22В согласуется с их фазовым составом: доминирует Si, количества Al, Fe и K умеренные. Концентрации прочих петрогенных элементов минимальны, по сравнению с вышележащими осадками разреза и с региональным фоном (табл. 2, рис. 3). Содержания фосфора (0.06–0.11 мас. % P_2O_5) и $\text{C}_{\text{орг.}}$ (0.70–1.59 мас. %; $X_{\text{ср.}}$ — 1.25 мас. %) в слое 22В минимальные для изученного разреза. Вероятнее всего, главным концентратом фосфора является фторапатит, слагающий единичные мелкие фрагменты костей силурийской ихтиофауны. Источником углерода служит молодое органическое вещество, прежде всего, это гифы грибов, пронизывающие пещерные осадки.

Спектры распределения петрогенных элементов в осадках слоя 22В однотипны, чем принципиально отличаются от более вариативных спектров отложений вышележащих слоев 22Б и 22А. С характеристиками PAAS осадки слоя 22В сопоставимы только по содержаниям титана и железа, они зачастую беднее Al ($K_{\text{PAAS}}=0.52\text{--}1.14$), Mg (0.56–0.82), Mn (0.32–0.57), P (0.31–0.55) и резко обеднены Na (0.11–0.17) и Ca (0.24–0.34). Единственную устойчивую положительную аномалию содержания в них калия ($K_{\text{PAAS}}=1.43\text{--}2.15$) объясняет значительная доля мусковита (рис. 3).

Слой 22А. Отложения характеризует принципиально иной PAAS-нормированный спектр распределения петрогенных элементов и широкий разброс содержаний Ca, Na, P и Mn (рис. 3). По количеству Ti, Al, Fe, Mg они сопоставимы

как с региональным геохимическим фоном, так и с РААС (рис. 3), однако содержания Na приближаются к фоновым показателям только в кровле этого слоя (рис. 4, 5). Максимум содержания калия (рис. 3) обусловлен присутствием в их составе 11–29 мас. % мусковита. Концентрация каолинита снижается до 9–17 мас. % и выше по разрезу в таких количествах этот минерал уже не встречается. Хлорит и/или смешанослойные силикаты фиксируются в этих осадках эпизодически (до 9%). От подошвы к кровле слоя растет количество глыб, щебня и крошки известняков (рис. 1, 4, 5), в результате чего содержание СаО в валовых пробах возрастает на порядок, а количества SiO_2 снижается с 60 до 43 мас. % (рис. 4).

Количество фосфора в отложениях слоя 22А в среднем в 30 раз превышает таковое в слое 22В и растет вверх по разрезу: от 1.4 мас. % P_2O_5 в подошве слоя, до 2.7 мас. % — в его кровле (рис. 5). В валовых пробах, содержащих костный детрит плейстоценовой фауны, метод рентгенофазового анализа фиксирует 1–3 мас. % апатита низкой степени кристалличности. Достаточно высокие валовые содержания фосфора и малые количества кристаллического апатита указывают на преобладание рентгеноаморфных и полуморфных биогенных фосфатов Са, которые главным образом сосредоточены в грубых фракциях. Концентрация $C_{\text{орг.}}$ (0.94–2.95 мас. %) возрастает на этом уровне разреза в среднем в три раза относительно его

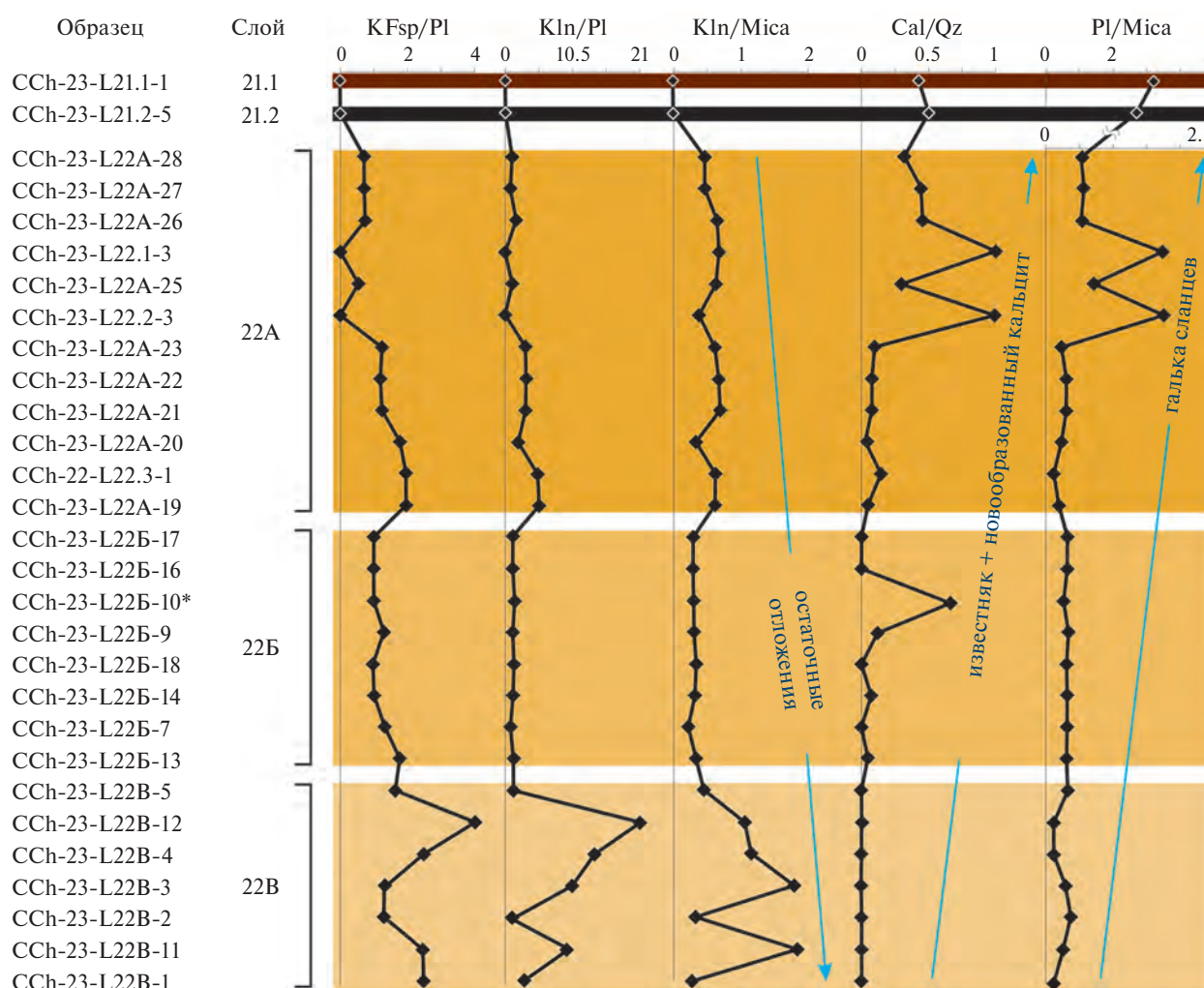


Рис. 4. Профили, иллюстрирующие изменение отношений содержаний минералов в валовых пробах осадков слоев 22А, 22В и 22В.

Cal — кальцит, KF_{sp} — калиевый полево шпат, Kln — каолинит, Mica — слюды (мусковит + биотит), Pl — плагиоклаз, Qz — кварц, * — известковая глина (обр. CCh-23-L22B-10).

Fig. 4. Ratios of mineral contents in the bulk samples of sediments from the 22A, 22B and 22B layers.

Cal — calcite, KF_{sp} — potassium feldspar, Kln — kaolinite, Mica — micas (muscovite + biotite), Pl — plagioclase, Qz — quartz. * — calcareous clay (sample CCh-23-L22B-10).

содержания в слое 22В. Органическое вещество постоянно содержит азот (0.35–0.58 мас.% N), который в осадках слоя 22В не обнаружен.

Натрий впервые проявляет себя как петрогенный компонент в кровле слоя 22А ($X_{\text{ср.}}$ — 0.38 мас.% Na_2O). Его главным концентратором является кислый плагиоклаз — альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, количество которого в подошве слоя составляет 4–5 мас.%, а в кровле — 11–15 мас.%. Основным источником альбита являются мелкие гальки хлорит-сланцевых сланцев, которые постоянно присутствуют в наносах Ануя. В слое 22В они обнаружены не были, в слое 22Б появляются их единичные экземпляры, что еще не сказывается на химическом составе (табл. 2). В кровле слоя 22А, где многочисленны мелкие гальки сланцев красноватого, фиолетового и зеленого цветов присутствуют постоянно, среднее содержание Na_2O

достигает 0.38 мас.% и сопровождается ростом количества фосфора (до 2.53 мас.%) (рис. 5) и $\text{C}_{\text{орг.}}$ (до 2.95 мас.%).

Слой 22Б. Эти отложения отличаются высокой гетерогенностью и представляют собой достаточно редкий тип пещерных образований — глиняную брекчию с кавернозными стяжениями аутигенного кальцита. Существенного различия по фазовому составу между угловатыми фрагментами и комочками более светлых глин и бурым матриксом брекчий не выявлено. Фрагменты чаще обогащены кальцитом (до 21%), а матрикс — железом (7.22 мас.% $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ.}}$).

Граница между слоями 22В и 22Б уверенно проводится по смене цвета и текстуры осадка, а также по их фазовому и химическому составу (рис. 2–5). Выше этой границы в валовых пробах резко (до 6–9 мас.%) падает содержание каолинита,

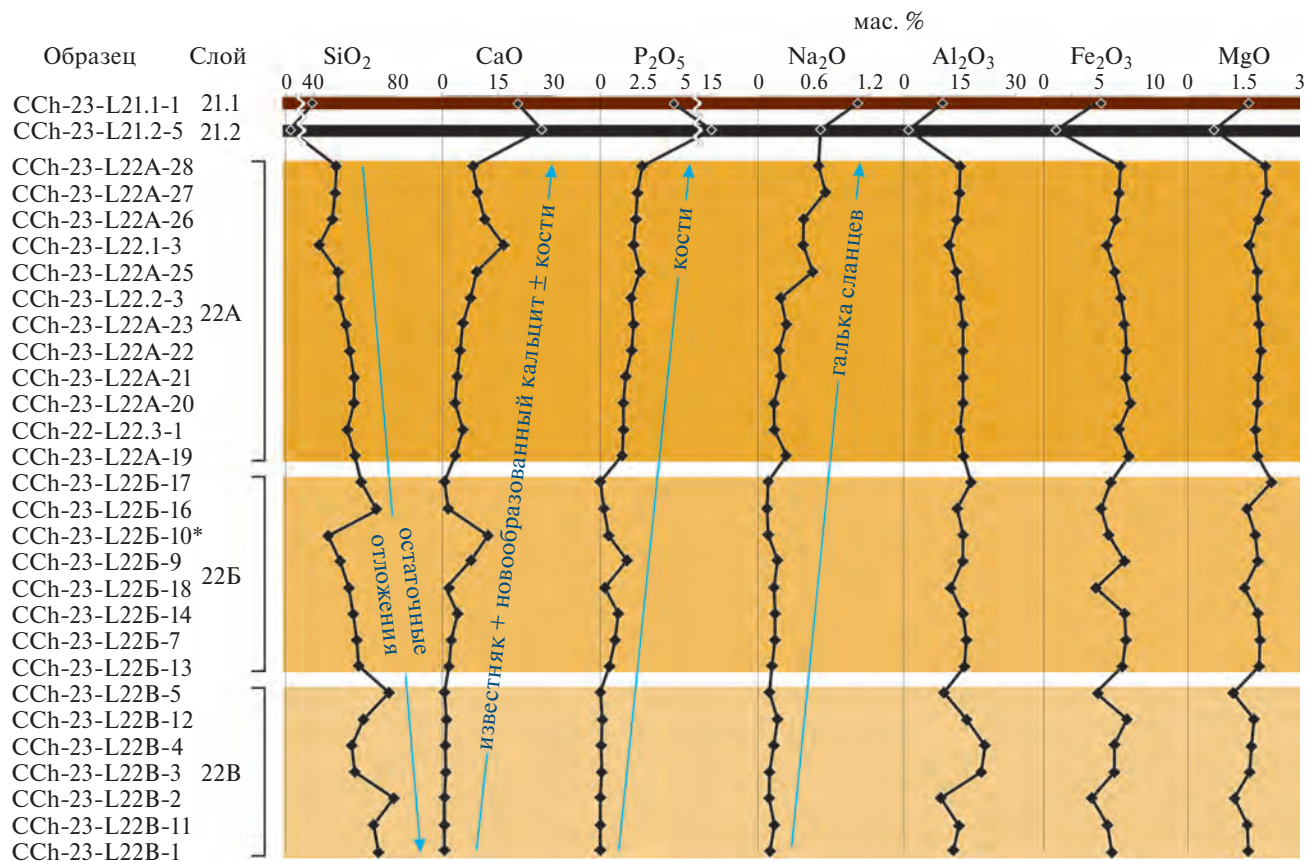


Рис. 5. Концентрационные профили распределения петрогенных элементов в валовых пробах осадков слоев 22А, 22Б и 22В (мас. %).

Ар — апатит, Cal — кальцит, Chl — хлорит, Fe-(oxhd) — (окси)гидроксиды Fe, KF_{sp} — калиевый полевой шпат, Kln — каолинит, Mica — слюды (мусковит + биотит), Pl — плагиоклаз, Qz — кварц, * — известковая глина (обр. CCh-23-L22Б-10).

Fig. 5. Major element contents (wt%) in the bulk samples of sediments from the 22A, 22B and 22B layers.

Ar — apatite, Cal — calcite, Chl — chlorite, Fe-(oxhd) — (oxy)hydroxides Fe, KF_{sp} — potassium feldspar, Kln — kaolinite, Mica — micas (muscovite + biotite), Pl — plagioclase, Qz — quartz, * — calcareous clay (sample CCh-23-L22Б-10).

возрастает количество слюды (26–29 мас.%) и кальцита (от 3–5 до 21 мас.%). В целом порода может быть охарактеризована как суглинок (кварц — 31–49 мас.%) с устойчиво высоким содержанием слюд, главным образом мусковита, при практически постоянных количествах каолинита и кислого плагиоклаза (5–6 мас.%). В нижней половине слоя 22Б калиевый полевой шпат преобладает над плагиоклазом, тогда как в его верхней части и в низах слоя 22А их количества сопоставимы (рис. 4). В осадках слоя 22Б впервые появляются крупные фрагменты костей животных, а в валовых пробах постоянно фиксируется апатит (до 4 мас.%). В соответствии с минеральным составом изменяется и валовый химический состав породы: относительно слоя 22В снижается содержание Si и при этом возрастают количества Mg, Ca, P и Mn (табл. 2). Содержания $C_{орг.}$ в этом слое достоверно выше, чем в слое 22В ($X_{cr.}$ — 2.43 мас.%).

4.3. Микроэлементная специфика древнейших отложений в центральном зале

Песчано-глинистые отложения слоя 22В обеднены в сравнении с региональным фоном Sr, Rb, ΣREE и Th. Повышенные относительно лёссов содержания Ti, Li, Ga и Zr обусловлены присутствием слоистых алюмосиликатов, а также микроиндивидов ильменита и циркона. Распределение халькофильных элементов (Co, As, Mo, Zn, Cu) воспроизводит PAAS-нормализованный спектр лёссов на уровне более низких концентраций. Все типы отложений слоя 22В наследуют положительную никелевую аномалию силурийских известняков (рис. 3).

В слое 22Б вариативность индивидуальных мультиэлементных спектров минимальна для литофильных элементов (Ti, Li, Ga, Rb, Nb, Zr, REE, Th, U), связанных с силицикlastической компонентой осадка. Спектр в этой области в целом воспроизводит таковой PAAS на уровне более низких содержаний и подобен спектру отложений слоя 22В, что указывает на общность источников материала, поступавшего в пещеру во время формирования осадочного интервала 22В–22Б. В слое 22Б резко возрастают концентрации Zn и Mo (в среднем $K_{PAAS} = 1.5$ и 1.2 соответственно), а количество Cu приближается к уровню PAAS (в среднем $K_{PAAS} = 0.9$) (рис. 3). Наиболее богат этими элементами материал глиняных брекчий.

Микроэлементные характеристики отложений слоя 22А продолжают тренд, наметившийся при переходе от древнейших остаточных пород (слой 22В) к отложениям смешанного типа (слой 22Б). Индивидуальные пробы обладают однотипным рас-

пределением Ti, Li, Ga, Rb, Nb, Zr, REE, Th и U. Спектр в этой области воспроизводит характеристики PAAS и местных лёссов на уровне близких или совпадающих концентраций (рис. 3).

Содержания биофильных Zn, Cu и Mo достигают максимума в слое 22А, где количества Zn и Cu превышают характеристики PAAS вдвое, а средний уровень накопления Mo — втрое. Значимая положительная корреляция в парах Mo–Zn ($R = 0.57$) и Mo–Cu ($R = 0.69$) позволяет предполагать преимущественно биогенный источник молибдена. Однако, его аномальные уровни аккумуляции характерны для образцов со стяжениями Mn-(окси)гидроксидов, где, вероятнее всего, обеспечивались процессами сорбции (Greaney et al., 2018).

Распределение марганца — индикатора режима влажности в пещерах (White, 2007) — целесообразно рассмотреть отдельно. В осадках слоя 22В его содержание минимально вне зависимости от литологии и растет скачком при переходе на уровень вышележащих слоев (табл. 2). В слое 22Б марганец преимущественно сосредоточен в глиняных брекчиях (до 1298 ppm), тогда как линзы перемытого песчано-глинистого материала обеднены им ($K_{PAAS} = 0.3$). Стяжений (окси)гидроксидов Mn в этих отложениях не обнаружено, однако дендриты Mn иногда появляются на костных фрагментах. В слое 22А содержание Mn превышает фоновое и достигает аномальных величин (5910 ppm) на участках развития стяжений Mn-(окси)гидроксидов, дополнительно аккумулирующих Co (до 37.3 ppm), Ni (до 62.5 ppm) и Mo (до 12.4 ppm).

4.4. Редкоземельные характеристики древнейших отложений в центральном зале

Известняки ануйской долины аккумулируют минимальные количества ΣREE ($X_{cr.}$ — 2.41 ppm) и обладают конфигурацией REE+Y спектров типичной для морских органогенных карбонатов (Smrzka et al., 2019). Они характеризуется умеренным обогащением HREE относительно LREE ($Yb_N/La_N = 1.41$ в среднем), а также сильными положительными аномалиями Eu^* и Y^* (рис. 3). Среднее содержание ΣREE в хлорит-слюдяных сланцах составляет 79.9 ppm, они умеренно обогащены HREE (в среднем $Yb_N/La_N = 1.27$) и характеризуются отчетливым европиевым максимумом. Грунты и лёссы из разрезов Усть-Каракол и Чёрный Ануй обладают практически идентичными PAAS-нормализованными спектрами распределения REE+Y со слабо выраженным плоским экстремумом в области MREE и отсутствием отчетливых аномалий (рис. 3, табл. 2).

Отложения слоя 22В в 1.5–2 раза беднее редкоземельными элементами, чем PAAS, что объясня-

ется высоким содержанием кварца. Их индивидуальными особенностями является обогащение HREE относительно LREE ($Yb_N/La_N = 1.12–2.24$) и отчетливая положительная аномалия Eu^* , обеспеченная присутствием полевых шпатов. Глины и суглинки этого слоя обладают дополнительной отрицательной аномалией Y^* , которая практически исчезает в отложениях богатых песком (рис. 3).

В образцах слоя 22Б содержание ΣREE возрастает примерно вдвое (92.4–155 ppm), главным образом за счет средних и тяжелых REE, исчезает Y^* аномалия, но появляется достаточно отчетливая аномалия Se^* . При этом сохраняется обеднение проб LREE (в среднем $Yb_N/La_N = 1.32$) и аномалия Eu^* фактически той же интенсивности, что и в отложениях слоя 22В (рис. 3).

В отложениях слоя 22А тенденции, зафиксированные в веществе слоя 22Б, проявлены ярче (рис. 3): ΣREE приближается к таковой в PAAS (120–153 ppm); спектр распределения REE+Y в области HREE становится плоским; менее отчетливыми становятся аномалия Eu^* и обеднение LREE (в среднем $Yb_N/La_N = 1.27$). В целом вверх по разрезу заметно снижается выраженность эффекта обогащения отложений HREE относительно LREE: среднее отношение Yb_N/La_N изменяется от 1.55 (слой 22В) до 1.32 (слой 22Б) и 1.27 (слой 22А) при соответствующей величине для позднечетвертичных почв и лёссов 1.00.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Седиментогенез в Денисовой пещере во второй половине среднего плейстоцена: типы отложений и источники материала

В общем случае для пещерных осадков характерно совмещение остаточных отложений с материалом, поступавшим в пещеру извне. В данном случае понятие “остаточный” отражает только источник вещества, тогда как по форме транспортировки и способу аккумуляции это тонко- и мелкозернистые водно-механические осадки. Остаточные отложения формируются за счет накопления и переотложения нерастворимого материала карстующихся пород. Как правило, около половины их объема составляет микрозернистый SiO_2 , который может преобладать не только в валовых пробах, но и во фракциях глинистой размерности (Osborne, 1995; White, 2007; Матреничев, Климова, 2015).

В Денисовой пещере остаточные отложения обнаружены в основании разреза центрального зала. В отличие от местных лёссов и почв, а также от отложений пещер Крыма, Кавказа и Урала (Матреничев, Климова, 2015), материал слоя 22В

беден смешанно-слоистыми силикатами (иллит-смектитом), хлоритом и полевыми шпатами. Преобладание кварца определяет низкие содержания в них не только микро-, но и петрогенных элементов (рис. 3). Тем не менее, они наследуют набор геохимических меток, присущих силурийским известнякам: обеднение Rb, Nb, Zr, REE, Th и обогащение U и Ni. Элементы-индикаторы биотической активности — фосфор (~0.1 мас. % P_2O_5) и органический углерод (~1.0 мас. %) — присутствуют здесь в следовых количествах. Эти факты позволяют сделать вывод, что в период формирования слоя 22В центральный зал представлял собой замкнутое пространство и не сообщался с внешней средой.

Однотипность спектров распределения макро- и микрокомпонентов в различных отложениях слоя 22В свидетельствует о том, что песчаный и глинистый материал происходили из единого источника, и представляют собой нерастворимый остаток карстующихся известняков. По мере развития карста этот материал приобрел, как минимум, две специфические метки, — обеднение стронцием (6-крат относительно известняков) и преобладание HREE над LREE ($Yb_N/La_N = 1.55$) (рис. 3). В ходе длительного взаимодействия пород с гидрокарбонатными водами легкие REE образуют растворимые карбонатные комплексы, становятся подвижны и удаляются из силикатного материала, тогда как HREE остаются в твердой фазе (Choi et al., 2009). Низкие концентрации Mn (214–404 ppm) в осадках слоя 22В указывают на их депонирование во влажной среде (White, 2007).

В отложениях слоя 22А на присутствие остаточного материала указывают значимые содержания каолинита и мусковита. Однако эти отложения уже обладают «метками» местных лёссов: в них появляются заметные количества хлорита и иллит-смектита, а концентрации части петрогенных (Si, Ti, Al, Fe, Mg) и литофильных элементов (Li, Ga, Rb, Nb, Zr, Th, REE) приближаются к региональному фону (рис. 3). Следовательно, в период формирования отложений слоя 22А в пещеру в заметных количествах начал поступать материал местных грунтов, наиболее вероятно вследствие ветрового заноса и смыва с поверхности. За счет обильных фрагментов известняков эти отложения обогащены Ca и Sr и пропорционально обеднены SiO_2 (рис. 5). Это самые древние отложения в разрезе центрального зала, где обнаружена устойчивая положительная аномалия содержания Mn (рис. 3, 5) и впервые появляются стяжения Mn (окси)гидроксидов, что позволяет интерпретировать условия их формирования как преимущественно сухие. В сравнении со стерильными отложениями

слоя 22В, вещество слоя 22А резко обогащено биофильными элементами: органическим углеродом (от 2- до 4-крат), фосфором (11-крат), цинком и медью (2-крат). Источником Р, Zn и Cu главным образом являются костные фрагменты.

Вещественные характеристики отложений слоя 22Б позволяют квалифицировать его как “переходную зону” между древними отложениями преимущественно остаточной природы (слой 22В) и более молодым слоем 22А с существенным вкладом занесенного снаружи материала и последовательно растущим биогенным вкладом. Значимым компонентом в слое 22Б остается нерастворимый алюмосиликатный материал, позднейшее перераспределение которого завершилось образованием глиняных брекчий. Для отложений слоя 22Б РААС-нормированный спектр распределения микроэлементов в области Ti-U воспроизводит характеристики местных лёссов на уровне близких или совпадающих концентраций, что выявляет поступление в пещеру силикатного материала извне — ветровой занос и смыл грунтов и лёссов. Начиная с подошвы слоя 22Б, в отложениях появляются крупные фрагменты костей (рис. 1) и сопряженно растут количества Р, $S_{орг.}$, Zn, Mo и Cu.

В слое 22Б значительную долю составляют глиняные брекчии. Обнаружение этого редкого в природе типа отложений характеризует локальные условия пещерной седиментации данного этапа. Увлажненные пластичные глины не испытывают хрупких деформаций, поэтому брекчия с угловатыми или слегка заглаженными обломками глины может возникнуть только при их полном высыхании (обезвоживании), растрескивании и механической дезинтеграции с последующим включением обломков в состав более молодых отложений. Возникновение обломков глиняной брекчии фиксирует рубеж стабильного осушения пещерного пространства. Подобные отложения недавно были описаны Дж. Вирсма с соавторами (2020) в пещере Восходящей Звезды (Rising Star cave) в Южной Африке, где обнаружены останки *Homo naledi*. Процесс образования глиняной брекчии рассматривается ими как многостадийный и автохтонный. Поскольку в Денисовой пещере разрозненные фрагменты глины без цементации не обнаружены, эти глиняные брекчии, согласно (Wiersma et al., 2020), следует отнести к категории литифицированных. Условия их формирования могут быть реконструированы следующим образом.

В центральном зале режим отложения тонкозернистых осадков водотоков с малым дебитом (слой 22В) сменился их полным осушением, которое сопровождалось растрескиванием глинисто-песчаных осадков и удалением части мелкой

крошки. Угловатая или сглаженная форма фрагментов указывает на то, что при литификации они не испытали заметного перемещения, а процесс контакта с водной средой, вероятно, был импульсным и чередовался с интервалами повторного осушения. Отсутствие на палеоповерхности скоплений обломков известняка позволяет сделать вывод, что на этом этапе процесс осушения центрального зала, вероятно, не был длительным. Такой режим осадконакопления типичен для пещер, где есть закрытые камеры, трещины, слепые ходы и отсутствует полноценный сквозной поток вещества.

5.2. Седиментогенез в Денисовой пещере во второй половине среднего плейстоцена: обстановки и их минералого-геохимические индикаторы

Древнейшие отложения слоя 22В (нижняя часть слоя 22.3) представляют собой богатый кварцем алюмосиликатный материал, оставшийся после растворения известняков. Минимальные содержания Mn подтверждают их формирование во влажной среде, а литология и гранулометрия свидетельствуют об участии в их образовании временных водных потоков малого дебита. В пещерах такие отложения формируются в отсутствие полноценного сквозного потока вещества при ограниченном латеральном перемещении и слабой сортировке материала (Bosch, White, 2004; White, 2007). Отсутствие биогенной компоненты кайнозойского возраста позволяет квалифицировать слой 22В как стерильный и в сопоставлении с ним рассматривать дальнейшую историю седиментогенеза в пещере.

В отложениях слоя 22Б (верхняя часть слоя 22.3) совмещен материал трех источников (в порядке убывания): материал известняков карстующегося массива, силицикластический материал, поступивший в пещеру извне, и материал биогенной природы. Появление на этом стратиграфическом уровне специфического типа пещерных образований — глиняных брекчий, стяжений аутигенного кальцита и вариативность содержаний Mn указывают на чередование эпизодов осушения и увлажнения осадков. Образование карбонатных стяжений происходило в условиях умеренной влажности и затрудненного газообмена с внешней атмосферой. Отсутствие в Денисовой пещере развитых спелеотем согласуется с этим заключением. Уровень пересыщения влаги, пропитывающей осадок, необходимыми для кристаллизации в нем $CaCO_3$ компонентами, вероятнее всего, обеспечивало высокое давление CO_2 в атмосфере пещерной полости. Процесс садки карбонатов Ca

находит объяснение с позиций особенностей геометрии пещерной системы этого периода. Обычно в далеких от входа частях пещер концентрация CO_2 в воздухе на порядок выше, чем вблизи отверстий, где идет активный воздухообмен (White, 2007). Резонно предположить, что в период формирования отложений слоя 22Б еще не существовало достаточно крупных сквозных отверстий, способных обеспечить эффективную вентиляцию всего пространства центрального зала. Тем не менее, находки костного материала и геохимические индикаторы указывают на то, что, на этом временном рубеже в пещеру открылся ограниченный доступ и начали проникать живые существа.

Отложения слоя 22А (слои 22.2 и 22.1) также имеют смешанную природу, однако доля в них остаточного материала резко снижается. Значительный вклад биогенной составляющей, в частности, костного детрита, и максимальные содержания Мп в осадках не оставляют сомнений в том, что на этом временном интервале пещера была сухой и свободно сообщалась с внешним пространством.

В отложениях слоев 22А и 22Б концентрации фосфора и натрия устойчиво растут вверх по разрезу, не будучи сопряженными между собой (рис. 6). Главной фазой-концентратором Na в отложениях Денисовой пещеры является минерал альбит, присутствующий в гальках хлорит-сланцев — повсеместно распространенных на рассматриваемом участке долины Ануя. Вероятнее всего, этот посторонний материал был занесен в пещеру животными и человеком — на шкурах, подошвах и с добычей. Таким образом, в отложениях Денисовой пещеры натрий, наряду с фосфором и органическим углеродом, также выступает индикатором активности ее обитателей. В данном случае количества фосфора и углерода отражают суммарный вклад биогенной компоненты, тогда как натрий является показателем интенсивности посещения пещеры крупными млекопитающими.

Время формирования слоя 22А представляет древнейший рубеж активного биотического освоения Денисовой пещеры и ее заселения. Палинологические данные свидетельствуют, что в этот период основными растительными формациями были долинныя леса из ольхи и ели и смешанные леса с преобладанием березы и участием широколиственных пород (лещины, вяза и липы). Условия увлажнения реконструируются как близкие к современной влагообеспеченности горного лесостепного пояса со среднегодовым количеством осадков около 650 мм (Природная среда ..., 2003). Состав сообщества микротереофауны из этой ча-

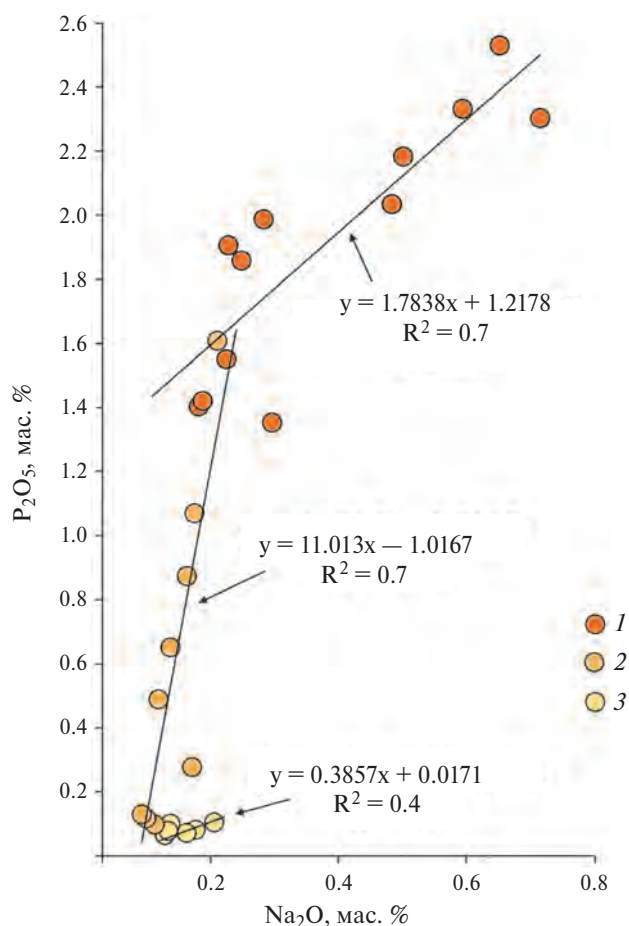


Рис. 6. Точки составов валовых проб осадков слоев 22А, 22Б и 22В в координатах Na_2O – P_2O_5 . 1 — слой 22А; 2 — слой 22Б; 3 — слой 22В.

Fig. 6. $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio in the bulk samples of sediments from the 22А, 22Б and 22В layers.

1 — layer 22А; 2 — layer 22Б; 3 — layer 22В.

сти разреза также указывает на максимальное количество обитателей леса.

Влияние человека на формирование тафоценозов из основания разреза в центральном зале пещеры ярче всего иллюстрирует динамика видового состава и количественного соотношения остатков летучих мышей (Rosina, 2006) и медведей (Природная среда ..., 2003). В тафоценозе фауны крупных млекопитающих из слоя 22А костные останки медведей доминируют (около 49% от всех определимых костей и 71% всех медвежьих останков, обнаруженных в пещере), а выше по разрезу их количество резко сокращается. Аналогичным образом изменяется и численность костных останков Chiroptera. В коллекции микротериофауны из слоя 22А их доля превышает 60%, тогда как во всей вышележащей толще она составляет

не более 3–6% определимых образцов. По всей видимости, активное посещение пещеры человеком и регулярное использование огня стало фактором беспокойства и привело к резкому сокращению численности летучих мышей в их естественном убежище, равно как и популяции медведей, использовавших карстовую полость во время спячки.

Наиболее ранние археологические свидетельства посещения пещеры человеком связаны со средней частью слоя 22А, где обнаружены единичные каменные артефакты. Находки из верхней части слоя насчитывают уже более 300 экз. Такую динамику в полной мере подтверждают результаты проведенных минералогических и геохимических исследований осадков, что позволяет использовать этот подход как надежный инструмент анализа интенсивности заселения пещерных убежищ человеком и животными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне признательны профессору Н.В. Сенникову (ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск) и анонимным рецензентам, за высказанные замечания, предложения по модернизации рукописи и плодотворное участие в дискуссии. Мы также выражаем свою благодарность заместителю главного редактора журнала “Геоморфология и палеогеография” к.г.н. А.Н. Маккавееву (Институт географии РАН, Москва) за большие усилия по редакции рукописи. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-78-10006, <https://rscf.ru/project/24-78-10006/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агаджанян А.К., Шуньков М.В. (2009) Развитие природных сообществ Северо-Западного Алтая в антропогене. *Археология, этнография и антропология Евразии*. № 2 (38). С. 2–18.
- Болиховская Н.С., Шуньков М.В. (2014) Палеогеографические особенности развития растительности и климата Северо-Западного Алтая в плейстоцене. *Археология, этнография и антропология Евразии*. № 2 (58). С. 2–17.
- Вистингаузен В.К. (2019) Спелеологическое районирование Алтая. *Известия Алтайского отделения Русского географического общества*. Т. 1. № 52. С. 17–27. <https://doi.org/10.24411/2410-1192-2019-15202>
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Издание второе. Масштаб: 1:200000. Серия Алтайская. Лист М-45-I (Солонешное). Объяснительная записка (2001) Под ред. С.П. Шокальского. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 183 с.
- Деревянко А.П., Молодин В.И. (1994) Денисова пещера. Часть 1. Новосибирск: Наука. 260 с.
- Деревянко А.П., Шуньков М.В., Козликин М.Б. (2020) Кто такие денисовцы? *Археология, этнография и антропология Евразии*. Т. 48. № 3. С. 3–32. <https://doi.org/10.17746/1563-0102.2020.48.3.003-032>
- Интерпретация геохимических данных: Учебное пособие (2001) Под ред. Складорова Е.В. М.: Интермет Инжиниринг. 228 с.
- Кулик Н.А., Деев Е.В., Ульянов В.А. и др. (2023) Проявления неотектоники в карстовых полостях: опыт идентификации на примере Денисовой пещеры в Горном Алтае. *Теория и практика археологических исследований*. Т. 35. № 4. С. 193–211. [https://doi.org/10.14258/tpai\(2023\)35\(4\).-11](https://doi.org/10.14258/tpai(2023)35(4).-11)
- Кулькова Т.Ф., Любин В.П. (1980) Результаты изучения отложений пещер Кударо I и Кударо III методом фосфатного анализа. В сб.: *Кударские пещерные палеолитические стоянки в Юго-Осетии (вопросы стратиграфии, экологии, хронологии)*. М.: Наука. С. 45–50.
- Любин В.П. (1998) Ашельская эпоха на Кавказе. СПб.: Центр “Петербургское востоковедение”. 192 с.
- Любин В.П., Беляева Е.В. (2004) Стоянка *Homo erectus* на Центральном Кавказе в пещере Кударо 1. СПб.: Центр “Петербургское востоковедение”. 269 с.
- Маринин А.М. (1990) Карст и пещеры Алтая. Новосибирск: Горно-Алтайский государственный университет. 148 с.
- Матреничев В.А., Климова Е.В. (2015) Глинистые отложения пещер. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География*. № 4. С. 65–82.
- Поспелова Г.А., Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Цельмович В.А. (2011) Магнитные и минералогические характеристики пород палеолитической стоянки в Мезмайской пещере (Северный Кавказ). *Физика Земли*. Т. 47. № 7. С. 86–96.
- Природная среда и человек в палеолите Горного Алтая (2003) А.П. Деревянко, М.В. Шуньков, А.К. Агаджанян и др. Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН. 448 с.
- Ренгартен Н.В., Черняховский А.Г. (1980) Состав и условия образования осадочных отложений, выполняющих пещеру Кударо I. В сб.: *Кударские пещерные палеолитические стоянки в Юго-Осетии (вопросы стратиграфии, экологии, хронологии)*. М.: Наука. С. 33–38.
- Селиванова Н.Б. (1980) Материалы исследования грубообломочной части рыхлых отложений пещеры Кударо III. В сб.: *Кударские пещерные палеолитические стоянки в Юго-Осетии (вопросы стратиграфии, экологии, хронологии)*. М.: Наука. С. 39–44.
- Сенников Н.В., Обут О.Т., Хабибулина Р.А. и др. (2023). Рифовые комплексы алтайского позднеордовикско-раннесилурийского бассейна — строение, классификация, палеобиоты и палеогеографическое положение. *Геология и геофизика*. Т. 64. № 3. С. 352–369. <https://doi.org/10.15372/GiG2022112>
- Сокол Э.В., Некипелова А.В., Козликин М.Б. и др. (2024) Природа биогенных горизонтов в плейстоценовой толще Денисовой пещеры: минералого-геохимические маркеры и реконструкция источников вещества. *Археология, этнография и антропология Евразии*. Т. 52. № 1. С. 35–46. <https://doi.org/10.17746/1563-0102.2024.52.1.035-046>

- Цельмович В.А., Корзинова А.С., Дороницева Е.В., Голованова Л.В. и др. (2019) Вулканизм и заселение северного склона Центрального Кавказа в среднем палеолите: новые данные из грота Сарадж-Чуко. *Геофизические процессы и биосфера*. Т. 18. № 4. С. 95–109. <https://doi.org/10.21455/gpb2019.4-9>
- Шуныков М.В., Кулик Н.А., Козликин М.Б. и др. (2018) Фосфатная минерализация плейстоцен-голоценовых отложений восточной галереи Денисовой пещер. *Доклады Академии наук*. Т. 478. № 3. С. 318–322. <https://doi.org/10.7868/S0869565218030155>
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S. et al. (2004) Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 222. No. 1. P. 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bosch R.F., White W.B. (2004) Lithofacies and transport of clastic sediments in karstic aquifers. In: *Studies of cave sediments: Physical and chemical records of paleoclimate*. New York: Kluwer Academic (Publ.). P. 1–22.
- Campbell J.W., Waters M.N., Rich F. (2017) Guano core evidence of palaeoenvironmental change and Woodland Indian inhabitation in Fern Cave, Alabama, USA, from the mid-Holocene to present. *Boreas*. Vol. 46. No. 3. P. 462–469. <https://doi.org/10.1111/bor.12228>
- Choi H.S., Yun S.T., Koh Y.K. et al. (2009) Geochemical behavior of rare earth elements during the evolution of CO₂-rich groundwater: A study from the Kangwon district, South Korea. *Chem. Geol.* Vol. 262. No. 3–4. P. 318–327. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.031>
- Dandurand G., Maire R., Ortega R. et al. (2011). X-ray fluorescence microchemical analysis and autoradiography applied to cave deposits: speleothems, detrital rhythmites, ice and prehistoric paintings. *Géomorphologie: relief, processus, environnement*. Vol. 4. P. 407–426. <https://doi.org/10.4000/geomorphologie.9623>
- Farrant A.R., Smart P.L. (2011) Role of sediment in speleogenesis; sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*. Vol. 134. No. 1–2. P. 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.06.006>
- Forray F.L., Onac B.P., Tanțău I. et al. (2015) A Late Holocene environmental history of a bat guano deposit from Romania: an isotopic, pollen and microcharcoal study. *Quat. Sci. Rev.* Vol. 127. P. 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.05.022>
- Greaney A.T., Rudnick R.L., Gaschnig R.M. et al. (2018) Geochemistry of molybdenum in the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 238. P. 36–54. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.039>
- Jacobs Z., Li B., Shunkov M.V. et al. (2019) Timing of archaic hominin occupation of Denisova Cave in southern Siberia. *Nature*. Vol. 565. P. 594–599. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0843-2>
- Karkanias P., Kyriakou-Apostolika N., Bar-Yosef O. et al. (1999) Mineral assemblages in Theopetra, Greece: a framework for understanding diagenesis in a prehistoric cave. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 26. No. 9. P. 1171–1180. <https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0354>
- Karkanias P., Bar-Yosef O., Goldberg P. et al. (2000) Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 27. No. 10. P. 915–929. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0506>
- Karkanias P., Rigaud J.-P., Simek J.F. et al. (2002) Ash, bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 29. No. 7. P. 721–732. <https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0742>
- Martini I. (2011) Cave clastic sediments and implications for speleogenesis: new insights from the Mugnano Cave (Montagnola Senese, Northern Apennines, Italy). *Geomorphology*. Vol. 134. No. 3–4. P. 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.07.024>
- Monge G., Jimenez-Espejo F.J., García-Alix, A. et al. (2015) Earliest evidence of pollution by heavy metals in archaeological sites. *Sci. Rep.* Vol. 5. No 1. 14252. <https://doi.org/10.1038/srep14252>
- Osborne R.A.L. (1995) Transactions of the British Cave Research Association Evidence for two phases of Late Palaeozoic karstification, cave development and sediment filling in southeastern Australia. *Cave and Karst Science*. Vol. 22. No. 1. P. 39–44.
- Rosina V.V. (2006) Bats as an indicator of human activity in the Paleolithic using the example of Denisova Cave, Northwestern Altai. *Paleontological J.* Vol. 40. Suppl. 4. P. 494–500. <https://doi.org/10.1134/S0031030106100091>
- Smrčka D., Zwicker J., Bach W. et al. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies*. Vol. 65. P. 1–47. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>
- Sokol E.V., Kozlikin M.B., Kokh S.N. et al. (2022) Phosphate record in pleistocene-holocene sediments from Denisova Cave: formation mechanisms and archaeological implications. *Minerals*. Vol. 12. No. 5. 553. <https://doi.org/10.3390/min12050553>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell (Publ.). 315 p.
- Warr L.N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* Vol. 85. No. 3. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- White W.B. (2007) Cave sediments and paleoclimate. *J. Cave Karst Stud.* Vol. 69. No. 1. P. 76–93.
- Wiersma J.P., Roberts E.M., Dirks P.H. (2020) Formation of mud clast breccias and the process of sedimentary autobrecciation in the hominin-bearing (*Homo naledi*) Rising Star Cave system, South Africa. *Sedimentology*. Vol. 67. No. 2. P. 897–919. <https://doi.org/10.1111/sed.12666>
- Yang J., Torres M., McManus J. et al. (2017) Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases. *Chem. Geol.* Vol. 466. P. 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.003>

GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF SEDIMENTS AS TOOLS FOR ASSESSMENT OF THE CAVE BIOTIC OCCUPATION: A CASE STUDY OF THE DENISOVA CAVE¹

E. V. Sokol^a, A. V. Nekipelova^{a,b,#}, M. B. Kozlikin^b, M. V. Shunkov^b, D. V. Kiseleva^c,
P. V. Khvorov^d, K. A. Filippova^d, and V. D. Tikhova^f

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^b Institute of Archaeology and Ethnography, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^c Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^d Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, Ilmen Nature Reserve territory, Miass, Russia

^f Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

[#] E-mail: nekipelova@igm.nsc.ru

The Denisova Cave, formed during the second half of the Middle Pleistocene in Altai is a key site representing some of the earliest and well-studied examples of hominid habitation and cultural traditions in the Northern and Central Asia. The Middle Pleistocene sedimentary sequence of the cave (the oldest layers 22C, 22B, and 22A of the Central chamber) was studied for the first time using the suite of chemical and mineralogical techniques, including profiling. The background values of major and trace elements were determined for modern soil, alluvium, and loess-soil profile sampled at the sites adjacent to the cave. Compositional difference of the oldest cave sediments as well as high degree of organic preservation allowed us to obtain a set of high-resolution profiles (mineralogical, major-, and trace-element ones). The study substantiates the utility of geochemical and mineralogical features of bulk sediments and their individual components for the purposes of reconstruction of both cave sedimentation regimes and sediment provenance. Combination of compositional characteristic and lack of biogenic component in sediments allowed to characterize the oldest layer 22C as sterile. This type of sediments is typical for caves with closed chambers, cracks, blind passages, and lacking a full through-flow of material. During the time of formation of the layer 22B the cave's Central hall was poorly ventilated due to the lack of opening cracks. Rare findings of bones and geochemical indicators jointly suggest that from this temporal boundary, limited access to the cave appeared. The layer 22A marks the earliest boundary of active biotic adaptation and habitation of the Denisova Cave by different species. The results of geochemical and mineralogical profiling are strongly supported by paleontological and archaeological records, which allows one to use this approach as a reliable tool for analyzing the intensity of occupation of cave shelters by humans and animals.

Keywords: Denisova Cave; geochemical and mineralogical markers; sediment record; Pleistocene; cave sedimentation; habitation fingerprints

ACKNOWLEDGMENTS

The manuscript benefited much from the encouraging support of Professor N.V. Sennikov (IPGG SB RAS, Novosibirsk) and the thoughtful criticism of anonymous reviewers. We would also like to express our gratitude to the Deputy editor-in-Chief of the journal "Geomorphology and Paleogeography", PhD A.N. Makkaveev (Institute of Geography RAS, Moscow) for his great efforts in editing the manuscript. This study was supported by the Russian Science Foundation, Grant No. 24-78-10006, <https://rscf.ru/project/24-78-10006>.

REFERENCES

- Agadjanian A.K., Shunkov M.V. (2009) Evolution of the Quaternary Environment in the Northwestern Altai. *Archaeology, Ethnology & Anthropology of Eurasia*. Vol. 37. No. 2. P. 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.aeae.2009.08.015>
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S. et al. (2004) Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 222. No. 1. P. 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bolikhovskaya N.S., Shunkov M.V. (2014) Pleistocene Environments of the Northwestern Altai: Vegetation

¹ For citation: Sokol E.V., Nekipelova A.V., Kozlikin M.B., Shunkov M.V., Kiseleva D.V., Khvorov P.V., Filippova K.A., and Tikhova V.D. (2025) Geochemistry and mineralogy of sediments as tools for assessment of the cave biotic occupation: a case study of the Denisova Cave. *Geomorfologiya i Paleogeografiya*. Vol. 56. No. 3. P. 527–548 (in Russ). <https://doi.org/10.31857/S2949178925030116>

- and Climate. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. Vol. 42. No. 2. P. 2–17.
<https://doi.org/10.1016/j.aecae.2015.01.001>
- Bosch R.F., White W.B. (2004) Lithofacies and transport of clastic sediments in karstic aquifers. In: *Studies of cave sediments: Physical and chemical records of paleoclimate*. New York: Kluwer Academic (Publ.). P. 1–22.
- Campbell J.W., Waters M.N., Rich F. (2017) Guano core evidence of palaeoenvironmental change and Woodland Indian inhabitation in Fern Cave, Alabama, USA, from the mid-Holocene to present. *Boreas*. Vol. 46. No. 3. P. 462–469.
<https://doi.org/10.1111/bor.12228>
- Choi H.S., Yun S.T., Koh Y.K. et al. (2009) Geochemical behavior of rare earth elements during the evolution of CO₂-rich groundwater: A study from the Kangwon district, South Korea. *Chem. Geol.* Vol. 262. No. 3–4. P. 318–327.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.031>
- Dandurand G., Maire R., Ortega R. et al. (2011) X-ray fluorescence microchemical analysis and autoradiography applied to cave deposits: speleothems, detrital rhythmites, ice and prehistoric paintings. *Géomorphologie: relief, processus, environnement*. Vol. 4. P. 407–426.
<https://doi.org/10.4000/geomorphologie.9623>
- Derevianko A.P., Molodin V.I. (1994) Denisova peshchera. Chast' 1 (Denisova Cave. Part 1). Novosibirsk: Nauka (Publ.). 260 p (in Russ).
- Derevianko A.P., Shunkov M.V., Agadjanian A.K. et al. (2003) Prirodnaya sreda i chelovek v paleolite Gornogo Altaya (Paleoenvironment and Paleolithic human occupation of Gorny Altai). Novosibirsk: IAET SO RAN (Publ.). 448 p (in Russ).
- Derevianko A.P., Shunkov M.V., Kozlikin M.B. (2020) Who Were the Denisovans? *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. Vol. 48. No. 3. P. 3–32.
<https://doi.org/10.17746/1563-0110.2020.48.3.003-032>
- Farrant A.R., Smart P.L. (2011) Role of sediment in speleogenesis; sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*. Vol. 134. No. 1–2. P. 79–93.
<https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.06.006>
- Forray F.L., Onac B.P., Tanțău I. et al. (2015) A Late Holocene environmental history of a bat guano deposit from Romania: an isotopic, pollen and microcharcoal study. *Quat. Sci. Rev.* Vol. 127. P. 141–154.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.05.022>
- Greaney A.T., Rudnick R.L., Gaschnig R.M. et al. (2018). Geochemistry of molybdenum in the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 238. P. 36–54.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.039>
- Jacobs Z., Li B., Shunkov M.V. et al. (2019) Timing of archaic hominin occupation of Denisova Cave in southern Siberia. *Nature*. Vol. 565. P. 594–599.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0843-2>
- Karkanias P., Bar-Yosef O., Goldberg P. et al. (2000) Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 27. No. 10. P. 915–929.
<https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0506>
- Karkanias P., Kyriakou-Apostolika N., Bar-Yosef O. et al. (1999) Mineral assemblages in Theopetra, Greece: a framework for understanding diagenesis in a prehistoric cave. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 26. No. 9. P. 1171–1180.
<https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0354>
- Karkanias P., Rigaud J.-P., Simek J.F. et al. (2002) Ash, bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France. *J. Archaeol. Sci.* Vol. 29 No. 7. P. 721–732.
<https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0742>
- Kulik N.A., Deev E.V., Ulianov V.A. et al. (2023) Manifestations of neotectonics in karst cavities: identification experience on the example of Denisova Cave in Gorny Altai. In: *Teoriya i praktika arheologicheskikh issledovaniy*. Vol. 35. No. 4. P. 193–211 (in Russ).
[https://doi.org/10.14258/tpai\(2023\)35\(4\).-11](https://doi.org/10.14258/tpai(2023)35(4).-11)
- Kulkova T.F., Lyubin V.P. (1980) The sediments study results of the Kudaro I and Kudaro III caves using the phosphate analysis method. In: *Kudarskie peshchernye paleoliticheskie stoyanki v Jugo-Osetii (voprosy stratigrafii, jekologii, khronologii)*. Moscow: Nauka (Publ.). P. 45–50 (in Russ).
- Lioubine V.P. (1998) Ashel'skaya epokha na Kavkaze (The Acheulean epoch in the Caucasus). Saint Petersburg: Peterburgskoe vostokovedenie (Publ.). 192 p (in Russ).
- Lioubine V.P., Beliaeva E.V. (2004) Stoyanka *Homo erectus* na Central'nom Kavkaze v peshchere Kudaro I (A site *Homo erectus* in the Kudaro I Cave (Central Caucasus)). Saint Petersburg: Peterburgskoe vostokovedenie (Publ.). 269 p (in Russ).
- Marinin A.M. (1990). Karst i peshchery Altaya (Caves and Karst of Altai). Novosibirsk: Gorno-Altayskii gosudarstvennyi universitet (Publ.). 148 p (in Russ).
- Martini I. (2011) Cave clastic sediments and implications for speleogenesis: new insights from the Mugnano Cave (Montagnola Senese, Northern Apennines, Italy). *Geomorphology*. Vol. 134. No. 3–4. P. 452–460.
<https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.07.024>
- Matrenichev V.A., Klimova E.V. (2015) Clay-rich sediments of caves. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 7. Geologiya. Geografiya*. No 4. P. 65–82 (in Russ).
- Monge G., Jimenez-Espejo F.J., García-Alix, A. et al. (2015) Earliest evidence of pollution by heavy metals in archaeological sites. *Sci. Rep.* Vol. 5 No. 1. 14252.
<https://doi.org/10.1038/srep14252>
- Osborne R.A.L. (1995) Transactions of the British Cave Research Association Evidence for two phases of Late Palaeozoic karstification, cave development and sediment filling in southeastern Australia. *Cave and Karst Science*. Vol. 22. No. 1. P. 39–44.
- Pospelova G.A., Golovanova L.V., Dronochev V.B., Tselmovich V.A. (2011) Magnetic and mineralogical characteristics of rocks at the Mezmaiskaya cave paleolithic site (Northern Caucasus). *Izv. Acad. Sci. Phys. Solid Earth (Engl. Transl.)*. Vol. 47. No. 7. P. 641–651.
<https://doi.org/10.1134/S1069351311060048>
- Rengarten N.V., Chernjakhovskii A.G. (1980) Composition and conditions of the sedimentary deposits formation filling the Kudaro I Cave. In: *Kudarskie peshchernye paleoliticheskie stoyanki v Jugo-Osetii (voprosy stratigrafii, jekologii, khronologii)*. Moscow: Nauka (Publ.). P. 33–38 (in Russ).

- Rosina V.V. (2006) Bats as an indicator of human activity in the Paleolithic using the example of Denisova Cave, Northwestern Altai. *Paleontological J.* Vol. 40. Suppl. 4. P. 494–500.
<https://doi.org/10.1134/S0031030106100091>
- Selivanova N.B. (1980) Materials of the coarse fragmental part study of loose deposits in the Kudaro III Cave. In: *Kudarskie peshchernye paleoliticheskie stoyanki v Jugoslovii (voprosy stratigrafii, ekologii, khronologii)*. Moscow: Nauka (Publ.). P. 39–44 (in Russ).
- Sennikov N.V., Obut O.T., Khabibulina R.A. et al. (2023) Reef complexes of the Late Ordovician–Early Silurian Altai Basin: classification, structure, paleobiota, and paleogeography. *Russian Geology and Geophysics*. Vol. 64. No. 3. P. 292–305.
<https://doi.org/10.2113/RGG20224458>
- Shokalsky S.P. (Ed.) (2001) Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii. Izdanie vtoroe. Masshtab: 1:200000. Seriya Altaiskaya. List M-45-I (Soloneshnoe). Ob'yasnitel'naya zapiska (State Geological Map of the Russian Federation. Second edition. Scale 1:200,000. Ser. Altaisk. Sheet M-45-I (Soloneshnoe). Explanatory Note). Sankt Peterburg.: Kartograficheskaya fabrika VSEGEI. (in Russ).
- Sklyarov E.V. (Ed.) (2001) Interpretatsiya geokhimicheskikh dannikh (Interpretation of geochemistry data). Moscow: Internet Inzhiniring (Publ.). 228 p (in Russ).
- Smrzka D., Zwicker J., Bach W. et al. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies*. Vol. 65. P. 1–47.
<https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>
- Sokol E.V., Kozlikin M.B., Kokh S.N. et al. (2022) Phosphate record in pleistocene-holocene sediments from Denisova Cave: formation mechanisms and archaeological implications. *Minerals*. Vol. 12. No. 5. 553.
<https://doi.org/10.3390/min12050553>
- Sokol E.V., Nekipelova A.V., Kozlikin M.B. et al. (2024) The origin of biogenic horizons in the pleistocene strata of Denisova Cave: mineralogical and geochemical markers help to reconstruct the sources of matter. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. Vol. 51. No. 1. P. 35–46.
<https://doi.org/10.17746/1563-0110.2024.52.1.035-046>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell (Publ.). 315 p.
- Tselmovich V.A., Korzinova A.S., Doronicheva E.V. et al. (2019) Volcanism and settlement of the northern slope of the Central Caucasus in The Middle Paleolith: new data from the Saraj-Chuko Grotto. *Geofizicheskie protsessy i biosfera*. Vol. 18. No. 4. P. 95–109 (in Russ).
<https://doi.org/10.21455/gpb2019.4-9>
- Vistingauzen V.K. (2019) Speleological zoning of Altai. *Izvestiya Altaiskogo otdeleniya Russkogo geograficheskogo obshchestva*. Vol. 1. No 52. P. 17–27 (in Russ).
<https://doi.org/10.24411/2410-1192-2019-15202>
- Warr L.N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* Vol. 85. No. 3. P. 291–320.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- White W.B. (2007) Cave sediments and paleoclimate. *J. Cave Karst Stud.* Vol. 69. No. 1. P. 76–93.
- Wiersma J.P., Roberts E.M., Dirks P.H. (2020) Formation of mud clast breccias and the process of sedimentary auto-brecciation in the hominin-bearing (*Homo naledi*) Rising Star Cave system, South Africa. *Sedimentology*. Vol. 67. No. 2. P. 897–919.
<https://doi.org/10.1111/sed.12666>
- Yang J., Torres M., McManus J. et al. (2017) Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases. *Chem. Geol.* Vol. 466. P. 533–544.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.003>