

МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 56+(470.55/.58)

Минералого-геохимические особенности пещерной фоссилизации ископаемых костей на примере пещеры Иманай (Южный Урал)**В.И. Силаев^а, М.Н. Паршукова^б, Д.О. Гимранов^с, В.Н. Филиппов^а, Д.В. Киселёва^д, И.В. Смолева^а, Е.М. Тропников^а, А.Ф. Хазов^а**^аИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН

167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^бСыктывкарский государственный университет

167000, Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

^сИнститут экологии растений и животных УрО РАН

620144, Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202

^дИнститут геологии и геохимии УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15

(Статья поступила в редакцию 2 октября 2020 г.)

Впервые получены результаты комплексных минералого-геохимических исследований ископаемых костей плейстоценовых млекопитающих из пещеры Иманай (Южный Урал) с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии, статистического объеметрического метода определения нанопористости, термического, рентгеноструктурного и рентгено-флюоресцентного анализов, газовой хроматографии, ИК, КР и РЛ спектроскопии, ИСП МС, изотопной масс-спектрометрии. Цель исследований – получение экспериментальных данных о характере и степени фоссилизации костных остатков в условиях пещер, оценка возможностей палеоэкологических реконструкций по пещерным ископаемым костям. Обсуждаются данные о микростроении костных останков, нанопористости, химическом составе и концентрации микроэлементов, рентгеноструктурных и термических свойствах, изотопном составе минеральной и органической компонент в костях. Согласно полученным данным, фоссилизация костных остатков в условиях пещер принципиально отличается на всех уровнях строения и состава ископаемых костей от таковой во внепещерных обстановках. В частности, пещерные кости отличаются интенсивной эпигенетической кальцитизацией, в 3–5 раз большим содержанием CO₂ и аномально высокими значениями атомного отношения Ca/P, но многократно уступают по содержанию иллювирированных минеральных загрязнений, обогащению микроэлементами вмещающей геологической среды, содержанию C_{орг} и коллагена. По изотопному составу углерода и кислорода в биоапатите пещерный костный детрит является аномально тяжелым, сближаясь с изотопным составом углерода и кислорода в морских известняках. Приведены некоторые палеоэкологические реконструкции, включая диету пещерных животных, рассмотрены доказательства обитания в пещере Иманай поздних неандертальцев.

Ключевые слова: *неоплейстоцен, Южный Урал, пещера Иманай, пещерные львы и медведи, минералого-геохимические исследования, особенности пещерной фоссилизации ископаемых костей, палеоэкологические реконструкции, поздние неандертальцы.*

DOI: 10.17072/pstu.geol.19.4.323

В настоящее время происходит методическая интервенция в любые природные объекты, где минералогические методы позволяют получить новую полезную информацию. Россия более ста лет является лидером органо-минералогических исследований.

Академик Н. П. Юшкин**Введение**

В современной отечественной палеонтологии при всей ее тотальной аналитической запущенности (Силаев и др., 2016) есть все-

таки область, выделяющаяся даже на таком фоне. И эта область – пещерные ориктоценозы, уровень исследований которых практически не изменился с 18–19 вв., т. е. со вре-

мени первых собирателей ископаемых костей в пещерах (Чикишев, 1973; Горбунова, 1988; Дублинский, Козлова, 1994; Оводов, 2009), на территории, например, Западной Сибири (Ф.И. Страленберг¹, И.Г. Гмелин, И. Пестов, И.С. Боголюбский), Алтае-Саянской области (А.Г. Влангели², И.Ф. Брандт, П.С. Паллас, Ф.Б. Геблер, А.И. Кулибин³), Хакасии (П. С. Паллас), Грузии (Ф. Дюбуа де Монпере⁴), Крыма (К. С. Мережковский⁵). Лишь открытие феноменальной костеносности элювиальных грунтов в пещере Иманай на Южном Урале (Яковлев и др., 2016; Гимранов и др., 2016; Паршукова, 2016; Гимранов и др., 2017; Гимранов и др., 2018; Gimranov et al., 2018) потребовало кардинального пересмотра палеонтолого-археологической традиции поверхностного описания и зоологической систематизации пещерного костного детрита в пользу экспериментального естествознания. Тем более что для этого уже существует вполне адекватная научная база (Смирнов и др., 2009; Вотяков и др., 2009; Силаев и др., 2015).

Следует подчеркнуть, что в настоящее время реализация программы экспериментальных научных исследований костных остатков пещерных животных весьма актуализирована открытием в 2018 г. в Крыму уникальной пещеры Таврида с громадным комплексом костного детрита, датирующегося в диапазоне от миоцена до неоплейстоцена. Очевидно, что без надежных знаний об особенностях пещерной фоссилизации ископаемых костей полноценное изучение ориктоценоза такой пещеры просто невозможно.

Общие сведения

Карстовая пещера Иманай была обнаружена в 2010 г. госинспектором Национального парка Башкирия Р. Р. Альмухаметовым в борту одноименного лога в 7 км к северо-востоку от пос. Нугуш (рис. 1, а). Пещера

длиной до 100 м с гротом размером 5 × 6 м располагается в сероцветных доломитизированных известняках кунгурского яруса нижней перми. У входа в пещеру и внутри нее обнаружен редкий по сложности ориктоценоз плейстоценовых млекопитающих (табл. 1), центральное место в котором занимают костные остатки пещерных львов и медведей. Датирование этих костей было осуществлено в ЦКП «Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» Института географии РАН.

Таблица 1. Иманай-пещерный ориктоценоз плейстоценового возраста (Gimranov, Kosintsev, 2020)

Виды ископаемой фауны	Число идентифицированных образцов
Canis sp.	5
Marmota sp.	13
Castor fiber (Linnaeus, 1758)	2
Pantera ex. gr. Fossilis-spelaea	536
Cuon sp.	2
Canis lupus (Linnaeus, 1758)	42
Canis sp.	1
Vulpes lagopus (Linnaeus, 1758)	2
V. vulpes (Linnaeus, 1758)	3
Vulpes sp.	17
Meles sp.	2
Gulo gulo (Linnaeus, 1758)	24
Mustela ermine (Linnaeus, 1758)	1
M. ex.gr. putorius-eversmanii	6
Mustelidae gen. indet.	1
Ursus «savini» (Andrews, 1922)	9414
Ursus arctos (Linnaeus, 1758)	16
Ursus thibetanus (Cuvier, 1823)	3
Mammunthus primigenius (Blumenbach, 1799)	2
Eguus ferus (Boddaert, 1785)	4
Rhinocerotidae gen. indet	2
Saiga tatarica (Linnaeus, 1766)	22
Ovis ammon (Linnaeus, 1758)	17
Итого	10137

Калиброванные значения возраста составили для львов – 34940 ± 140 , а для медведей – 42410 ± 260 лет назад. Полученные датировки приходятся примерно на середину каргинского (средневалдайского) интерстадиала, а точнее, на разные периоды относительного похолодания в рамках этого времени — более ранний (44–41 тыс. лет назад) для пе-

¹ Первоописатель сибирских пещер.

² Российский географ, геолог и дипломат.

³ Сын легендарного механика И. П. Кулибина, горный инженер.

⁴ Швейцарский археолог и натуралист, ученик энциклопедиста А. фон Гумбольда.

⁵ Ботаник, зоолог, археолог. Провел раскопки 34 пещер в Крыму, обнаружив стоянки неандертальцев, включая стоянку Волчий грот.

щерных львов и более поздний (35–30 тыс. лет назад) для медведей.

Кроме костного детрита в пещерных отложениях археологами найдено множество каменных орудий мустьерской эпохи – среднего палеолита (Гимранов и др., 2016), приписываемых поздним неандертальцам, а также обнаружены очажные пятна, свидетельствующие о непосредственном обитании древних людей в пещере.

Изученный профиль костеносных элювиальных отложений в пещере Иманай имеет мощность около 1 м. Он почти нацело сложен гранулометрически весьма неоднородными грунтами серого цвета с буроватым или розоватым оттенками (рис. 1, б). В направлении сверху вниз профиль был подразделен на 12 горизонтов или (условно) слоев (рис. 1, в), гранулометрический состав которых определяется пятью фракциями: гравийной, песчаной грубозернистой, песчаной крупно-среднезернистой, песчаной мелко-тонкозернистой и алевропелитовой (глинистой). Обобщая полученные нами данные (Силаев и др., 2018), можно прийти к следующей литологической номенклатуре пещерного костеносного элювия.

Слой 1: гравий песчаный, отвечающий по литологическому составу доломитисто-известковому мергелю.

Слой 2: песок гравийный доломитисто-известковый.

Слой 3: песок алевро-гравийный доломитисто-известковый.

Слой 4: песок алевро-гравийный известково-доломитовый.

Слой 5: песок алевро-гравийный, отвечающий по составу известковисто-доломитовому глинистому мергелю.

Слой 6: песок алевро-гравийный доломитово-известковый.

Слой 7: песок алевро-гравийный некарбонатный.

Слой 8: песок алевро-гравийный известковый.

Слой 9: песок алевро-гравийный известково-доломитовый.

Слой 10: песок алевро-гравийный доломитисто-известковый

Слой 11: песок гравийный доломитисто-известковый.

Слой 12: песок гравийный, отвечающий по составу доломитисто-известковому мергелю.

На треугольнике гранулометрического состава костеносных грунтов (рис. 2, а) пробы

почти всех слоев элювиальных отложений в пещере Иманай попали в поле гравийных песков, за исключением образцов песчаного гравия в слое 1 и глинисто-гравийных песков в слое 9. Очевидно также, что основную массу в исследуемых грунтах составляют пески, широко варьирующие по гранулометрии от грубо- до мелко-тонкозернистых. Судя по композиции песчаных фракций, иманайские грунты являются микститовыми (рис. 2, б), т. е. совершенно несортированными, что указывает на их автохтонное (неперетолженное) происхождение.

Таким образом, костеносные грунты в пещере Иманай по гранулометрическому составу являются песчано-гравийными, гравийно-песчаными и глинисто-гравийно-песчаными. При этом в направлении сверху вниз по профилю отложений в интервале до слоя 10 включительно выявляется тенденция к переходу от более крупнообломочных (песчано-гравийных и гравийно-песчаных) осадков к несколько менее крупнообломочным (глинисто-гравийно-песчаным). В самых нижних слоях 11 и 12 пещерные отложения опять становятся гравийно-песчаными. Отсутствие признаков флюидальности, гранулометрической сортировки и механической обработки обломков свидетельствует об их именно элювиальном происхождении. При этом признаков существенных гидролитических изменений (химического выветривания) грунтов тоже не выявлено, что можно рассматривать как благоприятное обстоятельство для перспективных палеонтологических и палеозоологических поисков.

По химическому и минеральному составу элювиальные отложения в пещере являются фосфатно-карбонатно-силикатными. В силикатную компоненту входят кварц, альбит, диоктаэдрические гидрослюда и хлориты. Карбонатная компонента варьирует от известковой до известковисто-доломитовой, что комплементарно составу подвергнувшихся карстованию нижнепермских карбонатных пород. Присутствие фосфатного вещества в грунтах обусловлено, очевидно, дезинтеграцией костных остатков, их частичным растворением и перетолжением растворенного фосфатного вещества.

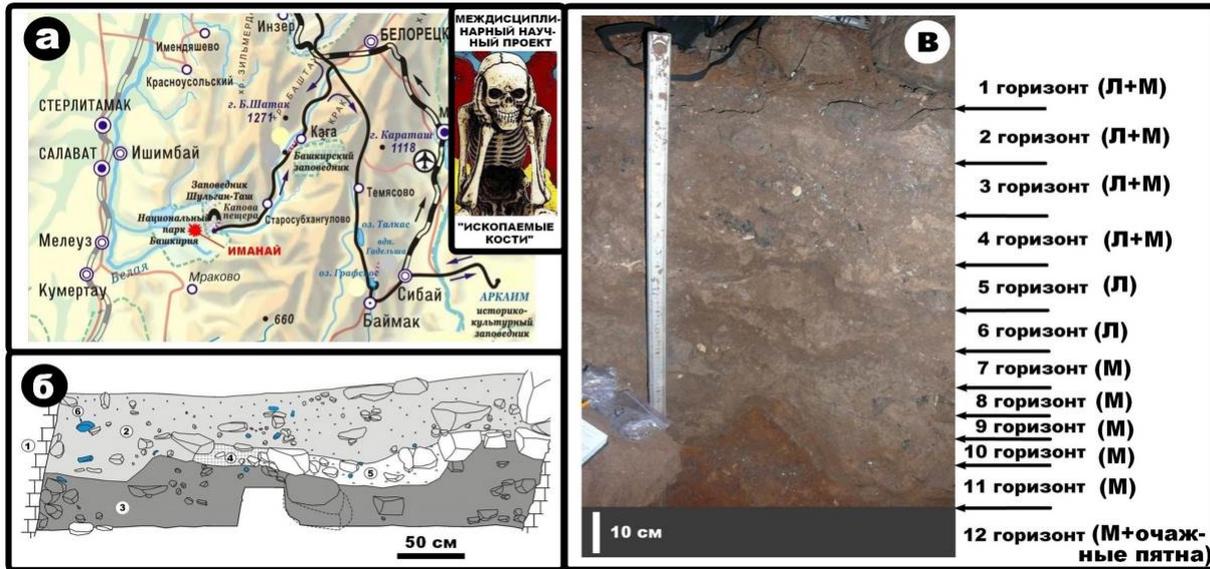


Рис. 1. Географическое положение пещеры Иманай (а), общий вид (б) и строение (в) выявленного в ней профиля костеносных элювиальных грунтов: 1 – стенки карбонатной пещеры; 2–4 – грунты соответственно сероцветные, светло-бурые и серовато-коричневые; 5 – натечки карбонатного туфа; 6 – каменные артефакты, отнесенные к мустьерской эпохе (среднему палеолиту); Л и М – наличие костного детрита соответственно пещерных львов и медведей в слоях элювиальных грунтов



Рис. 2. Общая гранулометрическая характеристика костеносных элювиальных грунтов в пещере Иманай (а) и оценка гранулометрического состава их песчаной компоненты (б). а: 1 – гравий; 2–5 – гравий соответственно песчаный, глинисто-песчаный, песчано-глинистый и глинистый; 6, 7 – пески соответственно гравийные и глинисто-гравийные; 8, 9 – глины соответственно гравийно-песчаные и гравийные; 10 – пески; 11 – пески глинистые; 12 – глины песчаные; 13 – глины. б: пески преимущественно грубозернистые (1), крупно-среднезернистые (2), мелко-тонкозернистые (3); псаммомикститы – несортированная гранулометрическая смесь песков. Точками показаны составы исследованных образцов пещерных грунтов из слоев 1–12

Присутствие в грунтах тонкодисперсного костного материала подтверждается не только повышенным (до 0.33 мас. %) в них содержанием $C_{орг}$, но и результатами термического анализа. Таким образом, почти весь

интервал костеносных элювиальных грунтов в пещере Иманай (выше 12 горизонта) образовался уже после максимума последнего оледенения (LGM), т. е. в период после 15 тыс. лет назад (Кольфсхотен и др., 2008).

Объекты и методы исследований

Важнейшее место в иманайском пещерном ориктоценозе занимают костные остатки пещерных медведя и льва. В обоих случаях мы имеем дело с особенными феноменами – малым пещерным медведем, обитавшим большей частью, как считается, вне пещер, и так называемым гигантским пещерным львом (Сотникова, Гимранов, 2017). Последний факт доказывается анализом размеров зубов. Зубы иманайских львов – и самцов, и самок (рис. 3, а) – значительно превышают таковые у обычных пещерных львов (Вагуска, 2008) и тем более у современных львов (рис. 3, б). При этом обнаруживается, что у современных и ископаемых пещерных львов половой диморфизм в интегральных характеристиках зубов выражается совершенно по-разному. Если у современных львов самцы характеризуются более крупными (примерно на 20–25 %) и при этом более удлиненными (острыми) зубами, то у пещерных львов самцы отличались от самок, хотя и более крупными, но более «тупыми» зубами (рис. 3, в).

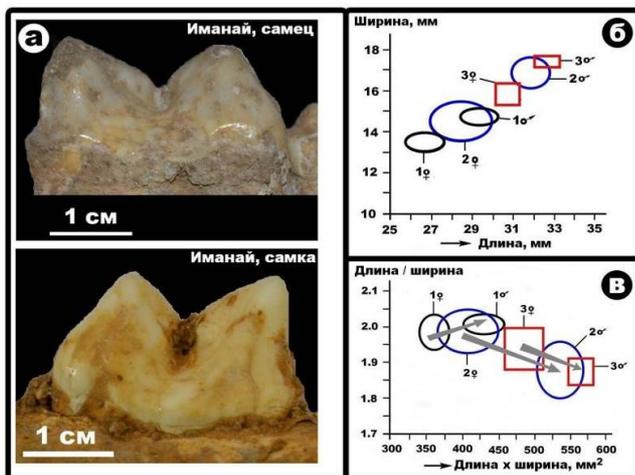


Рис. 3. Форма и размеры нижних хищных (carnassial) зубов иманайских пещерных львов (а) и графики полового диморфизма по зубам (б, в) для современных львов (1), для львов из пещеры Виеховска Гурна (2) и пещеры Иманай (3)

Таким образом, получается, что иманайские львы, судя по зубам, действительно отличались более крупными размерами, чем обычные *Panthera (Leo) spelaea*. Как известно, в период перехода от среднего к поздне-

му плейстоцену в Европе появился *Panthera (Leo) spelaea intermedius*, промежуточный по размерам между архаичным *Panthera (Leo) antrox* и относительно мелким *Panthera (Leo) spelaea* (Argani et al., 2007; Сотникова, Кириллова, 2017). Не исключено, что именно эта промежуточная форма ископаемого пещерного льва, обозначенная в табл. 1 как *Panthera ex. gr. Fossilis-spelaea*, и обнаружена в пещере Иманай (рис. 4).

Непосредственными объектами наших исследований послужили две коллекции остеологически (анатомически) разнообразных костных остатков пещерных львов и медведей (табл. 2). Этот костный детрит не несет признаков механической обработки и варьирует по размерам в львиной и медвежьей группах образцов в сравнительно узких пределах.

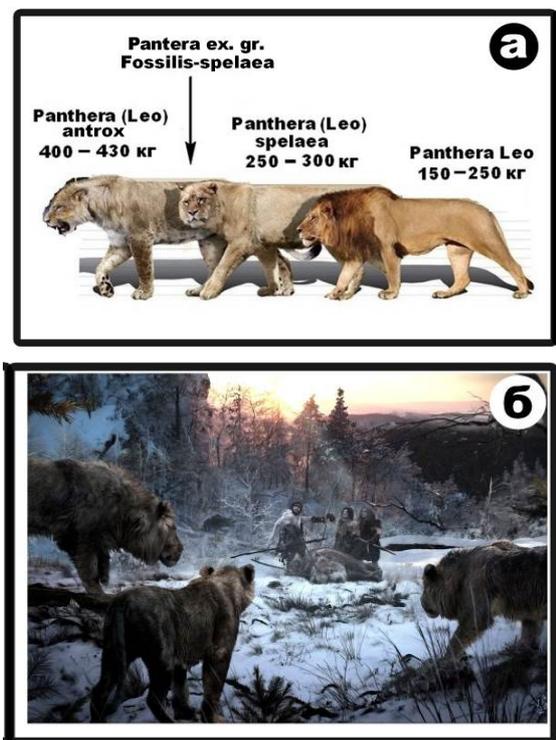


Рис. 4. Размеры пещерных и современных львов (а) на фоне иллюстрации Велизара Семионовски⁶ «Недолгий триумф» вымышленного факта плейстоценовой истории пещеры Иманай (б)

Наибольшим остеологическим разнообразием характеризуются костные остатки пещерного медведя, будучи представленными фрагментами черепа, нижней челюсти, ат-

⁶ Очень талантливый болгаро-американский зоолог, специализирующийся на научной и художественной иллюстрации вымерших млекопитающих и палеоландшафтов.

ланта, бедренной кости, костей метаподия, фаланг конечностей, зубов и клыков (рис. 5), размеры которых составляют соответственно (см): $(11.4 \pm 3.7) \times (5.3 \pm 2.6)$; 17.7×6 ; $(4 \pm 1.9) \times (2.3 \pm 1.7)$; (10.2 ± 7.7) ; $(3.35 \pm 0.7) \times (1.5 \pm 0.2)$; $(1.7 \pm 0.8) \times (1.2 \pm 0.5)$; $(4.8 \pm 3) \times (1.8 \pm 0.9)$. Общая статистика размеров исследованных медвежьих костей определяется как $(5.1 \pm 4.2) \times (2.5 \pm 2)$ см.

Таблица 2. Исследованный костный детрит львов (1–15) и медведей (16–30)

№п/п	№ обр.	Остеология	Горизонт
1	622	Позвонок	2
2	823	«	4
3	2847	«	5
4	492	«	6
5	2869	«	«
6	2803	Ребро	1
7	2411	«	2
8	2870	«	6
9	2871	«	«
10	3111	Сесамовидная кость	1
11	3112	«	«
12	2987	«	2
13	3046	«	4
14	2974	Фаланга № 2	3
15	2975	Клык	«
16	1/1	Фаланга	1
17	1/2	Череп	«
18	2	Метаподий	2
19	3/1	Атлант	3
20	3/2	Ребро	4
21	4/1а	Зубная эмаль	«
22	4/1б	Дентин	«
23	4/2	Моляр нижний	«
24	7	Клык в грунте	7
25	8	Бедро	8
26	9	Фаланга	9
27	(10+11)/1	Челюсть	10 + 11
28	(10+11)/2	Премоляр верхний	«
29	12м	Метаподий	12
30	12ф	Фаланга	«

К костным остаткам иманайского пещерного льва относятся позвонки, ребра, сесамовидная кость и клыки (рис. 6), размеры которых заметно превышают размеры костей пещерного медведя (см): $(10.3 \pm 6.2) \times (7.2 \pm 3.3)$; $(9.2 \pm 3.7) \times (2.1 \pm 0.7)$; $(30 \pm 13.4) \times (13.5 \pm 4.6)$; 13.7×10 . Общая статистическая оценка размеров костного детрита пещерного льва – $(14.9 \pm 10.4) \pm (6.8 \pm 5.5)$ см. В сечениях костей

наблюдается достаточно хорошо сохранившееся внутреннее строение с контрастно различающимися компактным и губчато-ячеистым типами костной ткани (рис. 7).



Рис. 5. Исследованные костные остатки иманайского пещерного медведя



Рис. 6. Исследованные костные остатки иманайского пещерного льва

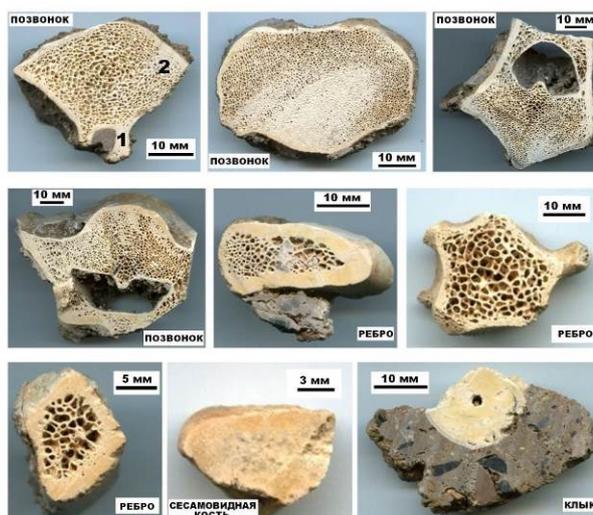


Рис. 7. Типичные сечения костей иманайского пещерного льва: 1, 2 – соответственно компактный и губчато-ячеистый типы костной ткани

Таким образом, проведенные измерения и расчеты приводят к выводу о том, что костные остатки иманайских львов и медведей по размерам статистически сильно различаются: обломки скелетов львов в среднем почти в три раза крупнее, чем обломки скелетов медведей. Интересно, что примерно такое же различие обнаруживается и при отдельном сопоставлении клыков. Из всего этого следует, что причиной выявленных различий являются не только особенности фрагментизации скелетов, но, вероятно, и изначальные расхождения в массивности и, возможно, прочности костей.

Раскопки и палеозоологические исследования костного детрита финансировались за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-74-00041). В ходе исследований иманайских пещерных костей применялся широкий комплекс современных аналитических методов: гранулометрический анализ грунтов ситовым методом (в диапазоне от +2 до -0.06 мм); термический анализ (DTG-60A/60 АН, Shimazu); аналитическая химия (О. В. Кокшарова); определение содержания $C_{орг}$ методом кулонометрического титрования (С. А. Забоева); рентгеновская дифрактометрия (Ю. С. Симакова, XRD-6000); рентгенофлуоресцентный анализ (С. Т. Неверов, XRD-1800, Shimazu); рамановская спектроскопия (Е.А. Васильев, Lab Ram800 Horiba, He-Ne лазер, 632.8 нм); рентгенолюминесцентная спектроскопия (Ю. В. Глухов, установка, состоящая из монохроматора ААС-1, рентгеновского аппарата УРС-1.0, блока электронной регистрации ФЭУ-106 и ртутной лампы ДРК-120 ($\lambda_{возб} = 365$ нм)); оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51); аналитическая растровая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol); определение нанопористости по кинетике адсорбции/десорбции азота (Nova 1200e, Quantachrome Instruments); определение содержания микроэлементов методом ИСП-МС (ELAN 9000 Perkin Elmer, Германия); элементный анализ костного коллагена методом газовой хроматографии (Е. А. Туманова; EA 1110 (CHNS-O), CE Instruments, Италия); инфракрасная спектроскопия (М. Ф. Самоitolкова; ФТ-2 Инфралюм); анализ изотопного состава С, О в биоапатите и С, N

в костном коллагене (проточный масс-спектрометр Delta V. Avantage и аналитический комплекс Thermo Fisher, Германия).

ИСП-МС анализы выполнены в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при поддержке грантом РФФИ № 16-17-10283, КР спектры получены в Санкт-Петербургском горном университете. Все остальные аналитические работы осуществлены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

Микростроение и ультрапористость органоминерального костного композита

Внутреннее строение костных остатков иманайских львов и медведей исследовалось методом оптической поляризационной микроскопии. Полученные результаты свидетельствуют в целом о значительной степени деградации биоапатита костей, но различной для пещерных медведей и львов. Исследованы фрагменты атланта, костей метаподия, черепа и фаланги пещерных медведей (рис. 8).

Атлант (шейный позвонок) — проанализирована плотная костная ткань, характеризующаяся минимальной степенью коллофанализации (аморфизации) биоапатита и умеренной сохранностью его волокнистости и остеон-структуры.

Размеры сечений остеонов варьируют в пределах $(269 \pm 69) \times (204 \pm 41)$ мкм, коэффициент их изометричности оценивается в (0.78 ± 0.15) . Остеоциты почти не наблюдаются.

Метаподий (кости конечностей) — плотная костная ткань с умеренной степенью коллофанализации биоапатита и сохранности волокнистости и остеон-структуры. Остеоциты не наблюдаются. Размеры сечений остеонов колеблются в пределах $(476 \pm 152) \times (224 \pm 81)$ мкм, коэффициент изометричности составляет (0.49 ± 0.18) .

Череп — плотная ткань со значительной степенью коллофанализации биоапатита и лишь фрагментарно сохранившейся остеон-структурой. Размер сечений остеонов изменяется в пределах $(448 \pm 103) \times (261 \pm 106)$ мкм, коэффициент изометричности сечений — (0.58 ± 0.14) . Многие каналы заполнены микрокристаллическим карбонатом.

Фаланги (пальцы конечностей) – наблюдается плотный и губчатый типы костной ткани с сильно коллофанализованным биоапатитом. В плотной ткани остеон-структура сильно затушевана и практически не наблюдается. В губчатой ткани трабекулы нарушены, размер ячеек варьируется в пределах $(722 \pm 218) \times (389 \pm 77)$ мкм, коэффициент изометричности оценивается в (0.59 ± 0.25) .

Оптикомикроскопическим методом были исследованы фрагменты ребер, позвонки, сесамовидные кости, фаланги и клыки пещерных львов (рис. 9).

Ребра – исследована плотная ткань, сложенная практически нацело коллофанализованным и потому оптически непрозрачным биоапатитом. Наблюдается теневая волокнистая текстура сильно измененной кости.

Позвонки – плотная и губчатая ткани. За редким исключением ткани сложены totally коллофанализованным оптически непрозрачным биоапатитом. Тем не менее в плотной ткани улавливается теневая остеон-структура. Видимые размеры сечений остеонов колеблются в пределах $(389 \pm 154) \times (243 \pm 102)$, коэффициент изометричности составляет (0.66 ± 0.17) . В редких случаях в костной ткани позвонков наблюдаются участки, не затронутые коллофанализацией с хорошо сохранившейся первичной структурой. Губчатая ткань – плохо сохранившаяся, с сильно деградированными трабекулами, в ячейках наблюдается переотложенный карбонат.

Сесамовидная кость – плотная и губчатая костные ткани. Большинство образцов ткани сложены totally коллофанализованным оптически непрозрачным биоапатитом. Остеон-структура едва различается, видимые размеры сечений остеонов оцениваются в $(291 \pm 50) \times (226 \pm 63)$ мкм, коэффициент изометричности – (0.78 ± 0.19) . Кроме того, в плотной ткани наблюдаются каверны выщелачивания и микротрещины, инкрустированные микрокристаллическим карбонатом.

Размер каверн составляет $(291 \pm 176) \times (143 \pm 90)$ мкм, коэффициент изометричности – (0.54 ± 0.23) . Ячеи в губчатой ткани также минерализованы переотложенным карбонатом. В единичных случаях обнаружены фрагменты сесамовидной кости с хо-

рошей сохранностью губчатой ткани, сложенной биоапатитом с незначительной степенью коллофанализации. В трабекулах наблюдается волокнистое строение, их толщина варьируется в пределах (276 ± 118) мкм. Ячеи – неминерализованные с размером $(468 \pm 157) \times (294 \pm 80)$ мкм, коэффициент изометричности составляет (0.66 ± 0.2) .

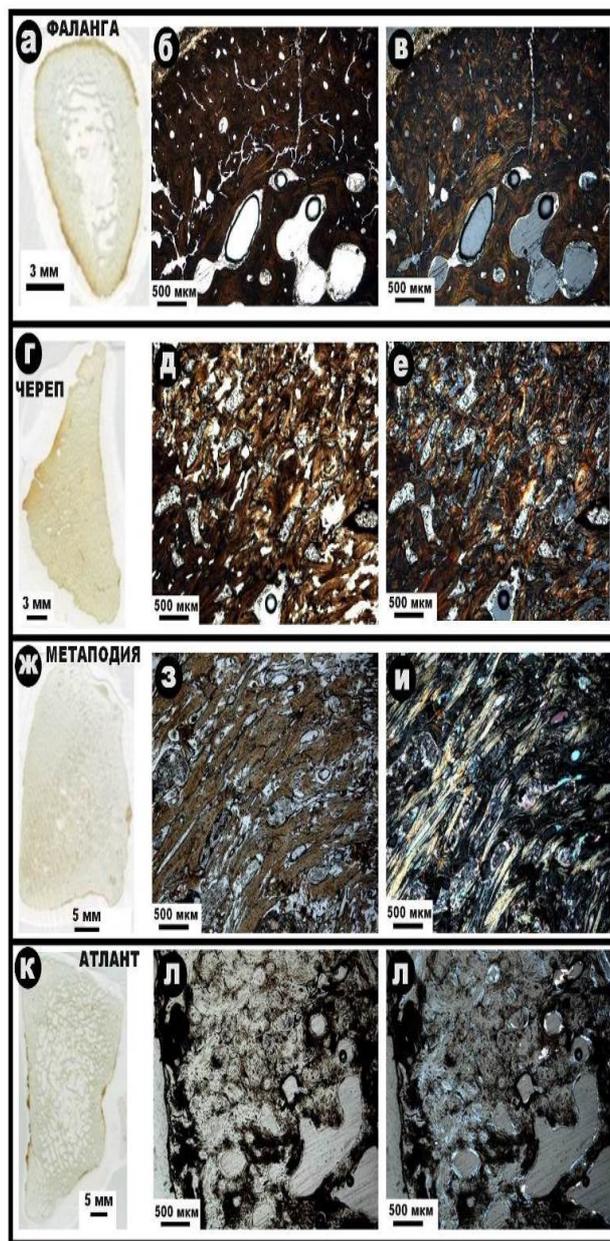


Рис. 8. Микростроение костного детрита иманайских пещерных медведей под оптическим микроскопом: а, г, ж, к – сканы шлифов; б, д, з, л – изображения в режиме параллельных николей; в, е, и, м – изображения в режиме скрещенных николей

Фаланги – плотная и губчатая костные ткани с оптически непрозрачным нацело коллофанализированным биоапатитом. Остеон-структура проступает очень нечетко, видимый размер сечений остеонов колеблется в пределах $(341 \pm 172) \times (235 \pm 121)$ мкм, коэффициент изометричности – (0.71 ± 0.15) . Трабекулы в губчатой ткани сильно деградированы, размер ячеек составляет $(657 \pm 313) \times (333 \pm 146)$ мкм, коэффициент изометричности – (0.55 ± 0.2) .

Клык – сложен нацело коллофанализированным биоапатитом, разбитым сетью тонких трещин. Разделение на дентин и эмаль

не наблюдается.

Обобщение результатов оптикомикроскопических исследований приводит к следующему выводу. Иманайский костный детрит в целом обнаруживает степень вторичных изменений, значительно превышающую степень изменения близких по возрасту ископаемых костей животных, захороненных во внепещерных условиях, например, плейстоценовых лошадей на открытой П. Ю. Павловым западно-уральской стоянке Заозерье (Силаев и др., 2019).

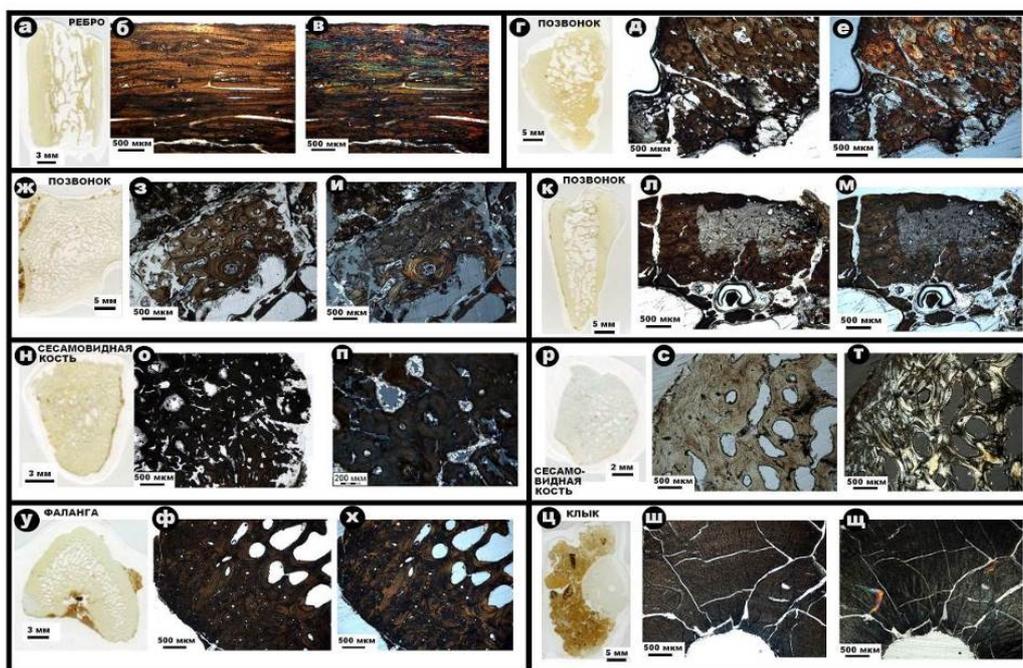


Рис. 9. Микростроение костного детрита иманайских пещерных львов под оптическим микроскопом: а, г, ж, к, н, р, у, ц – сканы шлифов; б, д, з, л, о, с, ф, ш – изображения в режиме параллельных николей; в, е, и, м, п, т, х, щ – изображения в режиме скрещенных николей

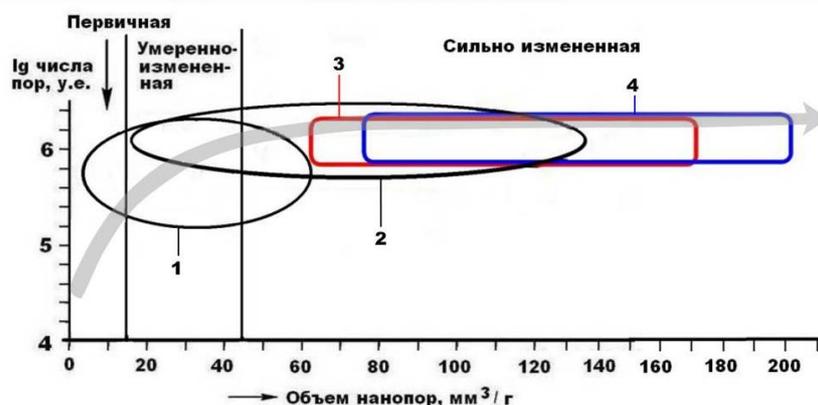


Рис. 10. Нанопористость ископаемых костей плейстоценовых мегамлекопитающих: 1, 2 – мамонтовая фауна соответственно с Печорского Приуралья (Silaev et al., 2017) и Омского Прииртышья (коллекция А. А. Бондарева); 3, 4 – иманайские соответственно пещерные львы и медведи

Таблица 3. Характеристика нанопористости в костных остатках иманайских пещерных львов (1–12) и медведей (13–26)

№ п/п	№ обр.	Объект	$S_0, \text{м}^2/\text{г}$	$V_0, \text{мм}^3/\text{г}$	$R_0, \text{нм}$	$V_0^1, \text{нм}^3$	N_0	$\lg N_0$
1	492	Позвонок	88.97	168	2.402	58.07	2893.06	6.46
2	622	«	75.61	181.7	4.81	465.41	390.41	5.59
3	823	«	79.63	94.4	2.372	55.92	1688.13	6.23
4	2847	«	101.3	165.6	3.271	146.64	1129.3	6.05
5	2411	Ребро	77.87	94.6	2.429	60.05	1575.35	6.23
6	2803	«	62.57	83.2	2.661	78.95	1053.83	6.02
7	2871	«	45.92	51.6	2.246	47.47	1087.0	6.04
8	2987	Сесамовидная кость	75.98	157.5	4.146	298.61	527.75	5.72
9	3046	«	55.31	66.1	2.39	57.2	1155.59	6.06
10	3111	«	46.19	53.3	2.307	51.45	1035.96	6.01
11	2974	Фаланга	82.18	102.7	2.499	65.39	1570.58	6.2
12	2975	Клык	122.7	220.7	3.597	195	1131.79	6.05
Среднее			75.5	116.77	2.88	125.66	1285.27	6.06
СКО			21.45	55.01	0.82	126.38	615.17	0.22
Коэффициент вариации, %			28.4	41.1	28.5	3.6	47.9	3.6
13	1/2	Череп	82.02	152.4	3.717	215.17	708.28	5.85
14	(10+11)/1	Челюсть	99.35	120.7	2.43	60.12	2024.28	6.3
15	3/1	Атлант	121	269.2	4.45	369.23	729.08	5.86
16	3/2	Ребро	67.8	84.3	2.448	64.32	1310.63	6.12
17	8	Бедро	61.34	63.6	2.074	37.38	1701.44	6.23
18	2	Кость метаподия	89.95	165.9	3.689	210.35	788.68	5.9
19	12м	«	98.7	129.3	2.62	75.36	1715.76	6.23
20	1/1	Фаланга	82.02	152.4	3.717	215.17	708.28	5.85
21	9	«	111.3	201.1	3.631	200.6	1002.49	6.0
22	12ф	«	102.3	115.7	2.262	48.49	2447.93	6.38
23	4/1б	Премоляр	51.97	83.5	3.215	139.24	599.68	5.78
24	4/2	Моляр	34.39	39	2.268	48.88	797.87	5.9
25	7	Клык нижний	111.3	171.2	3.075	121.83	1405.24	6.15
26	(10+11)/2	Премоляр нижний	130.4	305.4	3.15	131.34	2325.26	6.19
Среднее			88.36	140.01	3.09	145.03	1304.64	6.04
СКО			27.61	62.25	0.76	103.34	641.94	0.21
Коэффициент вариации, %			31.2	44.5	24.6	71.2	49.2	3.5

Примечание. $S_0, \text{м}^2/\text{г}$ – удельная поверхность нанометровых пор; $V_0, \text{мм}^3/\text{г}$ – совокупный объем пор; $R_0, \text{нм}$ – средний размер пор; $V_0^1, \text{нм}^3$ – объем единичной поры; N_0 – условное количество пор на удельный объем.

Степень фоссилизации костей в изученной коллекции различна. Кости пещерных львов демонстрируют большую измененность, чем кости медведей, что проявляется в степени коллофанизации костного биоапата.

Важнейшей структурной характеристикой костного композита является ультрапористость в нанометровом диапазоне, которая сильно деградирует в ходе фоссилизации, характеризуя степень вторичного изменения и относительный возраст ископаемых костей. Пещерные кости отличаются более раз-

рушенной наноструктурой (табл. 3), чем того же возраста кости млекопитающих, захороненных во внепещерных обстановках (рис. 10). Костный детрит пещерных медведей статистически демонстрирует большую степень деградации наноструктуры, чем кости львов. Выявляется однотипная для львов и медведей последовательность увеличения степени изменения анатомических разностей костей в направлении от зубов к ребрам, бедренным и сесамовидным костям и далее к черепным и челюстным фрагментам, костям метаподия, атланту и фалангам.

Химический и нормативно-минеральный составы

На валовый химический состав анализировались смывы грунтовых загрязнений с костей и сами кости пещерных животных. Полученные результаты пересчитывались на нормативно-минеральный состав.

По химическому составу смывы с костей (табл. 4, 5) оказались довольно близкими к составу пещерных грунтов, что свидетельствует об автохтонности исследуемого костного детрита по отношению к костеносному пещерному элювию. В нормативно-минеральный состав смывов входят кварц, полевые шпаты, филлосиликаты (слюды и хлориты), а в львиных костях еще и пирит. Тем не менее в составе смывов от 50 до 65 % приходится на апатит и карбонаты. Появление этих минералов в смывах отражает, очевидно, результат гидролитического разложения костного биоапатита в условиях карстовых пещер. Принципиальное уравнение соответствующей химической реакции может быть представлено в следующем виде: $Ca_{10}[(P_{6-x}C_xO_{24})(OH)_{2-x} + 10HCO_3^- + xCa^{2+} + (2-x)H^+] = (10+x)Ca[CO_3] + (6-x)HPO_3 + (8-x)OH$.

Костные остатки пещерных львов и медведей по валовому химическому составу (табл. 6) в целом близки, за исключением некоторых компонентов. Так, в костях медведей обнаруживается в два раза больше SiO₂, в три раза больше Fe₂O₃ и раз в 30 больше MnO. Пересчет этих данных на нормативно-минеральный состав показывает, что содержание иллювирированных в кость минеральных загрязнений колеблется в пределах 1–7 мол. % у львов и 0.8–17 мол. % у медведей (табл. 7). Этот результат разительно отличается от данных по костям, фоссилизированным во внепещерных обстановках. В последних содержание иллювирированной минеральной примеси может достигать 50 мол. % и даже более (Silaev et al., 2017; Силаев и др., 2019).

По содержанию нормативных минералов в иллювирированных загрязнениях исследованные кости несколько различаются: в медвежьих костях больше кварца и слюды, раза в 4 больше Fe–Mn оксигидроксидов, но в 3.5–4 раза меньше хлоритов и почти нет пирита.

Таблица 4. Химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) составы смыва грунтов с костей иманайских пещерных львов

Компоненты	492	622	823	2411	2847	2974	2975	Статистика
SiO ₂	35.7	28.78	31.77	31.19	33.56	36.07	28.83	32.27 ± 2.98
TiO ₂	0.35	0.56	0.67	0.41	0.34	0.35	0.33	0.43 ± 0.13
Al ₂ O ₃	7.75	6.21	6.87	9.43	7.6	8.13	7.27	7.51 ± 1.02
Fe ₂ O ₃	2.23	4.99	5.29	3.21	2.5	2.42	2.24	3.27 ± 1.32
Cr ₂ O ₃	Н. о.	0.09	Н. о.	Н. о.	0.03	0.03	Н. о.	0.02 ± 0.03
NiO	«	0.05	«	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02 ± 0.02
ZnO	0.08	0.25	0.24	0.12	0.17	0.09	0.11	0.15 ± 0.07
MnO	0.08	0.16	0.15	0.14	0.09	0.09	0.1	0.12 ± 0.03
MgO	1.94	1.29	1.22	3.1	1.94	2.09	1.81	1.91 ± 0.62
CaO	36.2	43.83	39.18	37.27	34.79	32.68	41.18	37.88 ± 3.82
SrO	Н. о.	0.05	0.03	Н. о.	0.02	0.02	0.01	0.02 ± 0.02
Na ₂ O	0.2	0.18	Н. о.	0.16	0.21	0.25	0.18	0.17 ± 0.08
K ₂ O	0.98	1.16	1.2	1.37	0.99	1.05	0.95	1.1 ± 0.15
P ₂ O ₅	14.34	12.21	13.25	7.77	14.42	13.59	12.72	12.61 ± 2.28
SO ₃	0.15	0.19	0.13	5.8	3.32	3.12	4.25	2.42 ± 2.29
Ca/P _{ат}	3.2	4.55	3.75	6.15	3.32	3.12	4.25	4.05 ± 1.07
Апатит	35.19	29.91	35.41	18.13	36.54	34.56	26.12	30.84 ± 6.72
Кальцит	14.72	34.53	19.18	40.44	30.25	16.8	39.58	27.93 ± 10.92
Кварц	25.39	16.93	22.53	14.1	23.51	28.68	15.05	20.88 ± 5.57
Полевые шпаты	1.71	1.43	Не опр.	1.17	1.78	2.18	1.37	1.38 ± 0.69
Слюда	7.64	8.54	11.0	9.38	7.73	8.78	6.67	8.53 ± 1.4
Хлориты	15.2	8.42	11.73	16.69	0.08	8.83	11.1	10.29 ± 5.44
Пирит	0.15	0.24	0.15	0.09	0.11	0.17	0.11	0.15 ± 0.05

Таблица 5. Химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) состав смыва грунтов с костей иманайских пещерных медведей

Компоненты	1/1	2	3/1	4/1	7	8	9	(10+11)/1	12	Статистика
SiO ₂	37.08	32.0	33.9	34.52	35.37	37.83	39.83	42.03	50.97	38.17 ± 7.7
TiO ₂	0.38	0.32	0.37	0.38	0.43	0.46	0.47	0.59	0.77	0.46 ± 0.14
ZrO ₂	Н. о.	Н. о.	0.02	Н. о.	Н. о.	0.02	0.02	0.02	Н. о.	0.01 ± 0.01
Al ₂ O ₃	8.9	7.17	8.24	8.1	8.18	8.83	9.43	10.43	13.9	9.24 ± 1.97
Fe ₂ O ₃	2.66	1.92	2.49	2.54	2.51	2.74	2.85	3.34	4.13	2.8 ± 0.62
Cr ₂ O ₃	0.04	Н. о.	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		0.03 ± 0.01
NiO	0.02	«	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02 ± 0.01
CuO	0.01	«	0.01	Н. о.	Н. о.	0.002 ± 0.004				
ZnO	0.08	0.09	0.08	0.06	0.07	0.05	0.09	0.05	0.05	0.07 ± 0.02
MnO	0.08	0.06	0.09	0.06	0.09	0.18	0.13	0.12	0.15	0.11 ± 0.04
MgO	2.48	2.12	1.51	2.29	1.97	1.59	2.11	2.0	2.24	2.03 ± 0.32
CaO	32.73	39.66	36.57	38.72	38.51	32.63	30.08	31.4	20.62	33.44 ± 5.95
SrO	0.02	Н. о.	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	Н. о.	0.01 ± 0.01
Na ₂ O	0.21	0.29	0.2	0.17	0.16	0.2	0.19	0.14	0.1	0.18 ± 0.05
K ₂ O	1.15	0.99	0.95	0.99	0.97	1.0	1.14	1.17	1.53	1.1 ± 0.18
P ₂ O ₅	13.99	15.24	15.4	12.01	11.6	14.27	13.49	8.58	5.44	12.22 ± 3.31
SO ₃	0.17	0.14	0.11	0.09	0.08	0.13	0.1	0.06	0.07	0.11 ± 0.04
Ca/P _{ат}	2.97	3.3	3.01	4.09	4.21	2.9	2.83	4.64	4.81	3.64 ± 0.79
Апатит	34.72	37.76	38.42	29.67	28.68	35.72	33.60	21.2	13.49	30.36 ± 8.29
Кальцит	11.21	16.37	12.95	20.63	21.12	10.72	9.25	18.67	12.64	14.84 ± 4.47
Кварц	22.5	19.93	20.26	21.06	21.78	23.31	24.39	24.81	29.33	23.04 ± 2.91
Полевые шпаты	2.0	2.76	1.92	1.61	1.52	1.89	1.8	1.32	0.94	1.75 ± 0.51
Слюда	10.07	8.66	8.35	8.63	8.44	8.83	10.03	10.2	13.32	9.61 ± 1.58
Хлориты	19.5	14.52	18.1	18.4	18.46	19.53	20.93	23.8	30.28	20.39 ± 4.45

Примечание. Н.о. – не обнаружен.

Следовательно, получается, что кости пещерных львов и медведей фоссилизируются в нетождественных Eh-условиях – кости львов в какой-то период пребывали в более восстановительных условиях (образование пирита), а кости медведей, напротив, в более окислительных (оксигидроксидное омарганцевание).

Важнейшей особенностью фоссильзации исследуемых костей является их кальцитизация, т. е. замещение исходного биоапатита карбонатами. Это коррелируется с отмеченной выше фосфатизацией пещерно-элювиальных грунтов, обусловленной привнесением в них замещенной в костях части фосфатного вещества. Такая картина вполне закономерна, поскольку костный детрит иманайских плейстоценовых млекопитающих был захоронен в карстогенной пещере. Прямое определение карбонатности костей осуществлялось химико-аналитическим методом. Анализ показал, что в костном детрите пещерных львов содержание CO₂ варьируется в пределах 6.5–17.5 мас. %, возрастая в последовательности: (зубы, клыки) < сеса-

мовидные кости < позвонки < (рёбра, фаланги). В среднем это составляет 12.29 ± 3.41 мас. %. В костном детрите пещерных медведей содержание CO₂ колеблется в пределах 6–17.5 мас. %, увеличиваясь в направлении от зубов и клыков к фрагментам черепа, челюсти, атланта, далее к бедренной кости, фалангам и костям метаподия. Средние данные составляют (10.66 ± 4.24) мас. %. Согласно расчетам, содержания CO₂ в пещерных костях прямо и очень сильно (r = 0.82–0.88) коррелируются с атомным отношением Ca/P, из чего следует, что кальцитизация пещерных костей имеет наложенный, эпигенетический характер.

Из результатов сравнительного анализа видно, что иманайские пещерные кости по содержанию CO₂ значительно преобладают над примерно одновозрастными костями плейстоценовых млекопитающих, фоссильзованными во внепещерных обстановках (рис. 11), что, очевидно, обусловлено нетронутостью последних эпигенетической кальцитизацией.

Таблица 6. Химический состав костей пещерных львов (1–14) и медведей (15–29), мас. %

№ п/п	№ обр	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SrO	ZnO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Ca/P _{ат}
1	622	1.42	н. о.	0.44	0.22	н. о.	0.79	64.12	0.04	0.07	н. о.	0.49	0.07	32.26	0.08	2.52
2	823	0.90	«	0.44	0.13	«	0.76	60.20	0.04	0.07	«	0.58	0.05	36.70	0.13	2.08
3	2847	0.56	«	0.17	0.11	«	0.75	63.10	0.04	0.08	«	0.55	н. о.	34.52	0.12	2.32
4	492	1.01	«	0.28	0.13	«	0.72	62.27	0.03	0.04	«	0.59	0.03	34.78	0.12	2.27
5	2869	1.73	«	0.59	0.20	«	0.80	62.25	0.05	0.10	«	0.35	0.06	33.75	0.12	2.33
6	2803	1.87	«	0.57	0.19	«	0.81	60.69	0.05	0.06	«	0.30	0.06	35.28	0.12	2.18
7	2411	0.60	«	0.28	0.14	«	0.83	63.57	0.03	0.06	«	0.53	0.04	33.82	0.10	2.38
8	2871	2.43	«	0.68	0.36	0.04	0.80	62.97	0.04	0.10	«	0.49	0.08	31.93	0.08	2.50
9	3111	1.16	«	0.47	0.17	н. о.	0.93	63.55	0.05	0.09	«	0.57	0.05	32.78	0.18	2.45
10	2987	1.33	«	0.49	0.18	«	0.69	58.93	0.04	0.05	«	0.45	0.07	37.57	0.20	1.99
11	3046	0.45	«	0.18	0.11	н. о.	0.78	61.82	0.03	0.09	«	0.51	н. о.	35.87	0.16	2.18
12	2974	3.50	0.07	1.05	0.42	0.02	0.94	61.48	0.05	0.10	«	0.54	0.13	31.57	0.13	2.47
13	2975	0.33	н. о.	0.12	0.06	н. о.	0.81	59.94	0.05	0.08	«	0.34	0.02	38.13	0.12	1.99
14	3038	0.54	«	0.20	0.08	«	0.75	61.13	0.05	0.13	«	0.55	0.02	36.41	0.13	2.13
Среднее		1.27	0.01	0.43	0.18	0.004	0.8	61.86	0.04	0.08	0	0.49	0.05	34.67	0.13	2.27
СКО		0.88	0.02	0.25	0.1	0.01	0.07	1.55	0.01	0.02	0	0.09	0.03	2.10	0.03	0.18
Коэф.вариации, %		69	200	58	56	250	9	2.5	25	25	0	18	60	6	23	8
15	ИМ-1/1	1.76	н. о.	0.53	1.95	0.77	1.06	57.03	н. о.	н. о.	н. о.	0.12	0.08	36.32	0.38	1.99
16	ИМ-1/2	4.2	0.06	1.20	0.45	0.04	0.98	57.26	0.05	0.08	«	0.39	0.15	35.03	0.11	2.33
17	ИМ-2	1.26	н.о.	0.38	0.16	0.01	0.92	63.33	0.03	0.09	«	0.56	0.05	33.07	0.14	2.43
18	ИМ-3/1	1.89	«	0.50	0.22	0.02	0.79	57.98	0.02	0.08	«	0.66	0.07	37.70	0.07	1.95
19	ИМ-3/2	11.21	0.15	2.99	0.96	0.05	1.14	55.25	0.03	0.10	«	0.41	0.34	27.25	0.12	2.57
20	ИМ-4/1а	1.56	н. о.	0.44	0.26	0.01	0.65	58.58	0.03	0.08	«	0.64	0.07	37.57	0.11	2.02
21	ИМ-4/1б	1.53	«	0.48	0.14	0.01	0.76	56.69	0.04	0.03	«	0.65	0.06	39.46	0.15	1.82
22	ИМ-4/2	1.15	«	н. о.	0.24	0.01	0.79	59.83	0.06	0.09	«	0.48	0.05	37.19	0.11	2.07
23	ИМ-8	6.42	«	0.08	0.53	0.11	0.88	58.56	0.05	0.05	«	0.46	0.18	32.57	0.11	2.28
24	ИМ-9	0.57	«	н. о.	0.46	0.05	0.77	58.44	0.04	0.11	«	0.44	0.02	39.02	0.08	1.90
25	ИМ-10	8.58	«	0.17	1.02	0.01	1.35	58.69	0.05	0.08	«	0.42	0.23	29.30	0.10	2.52
26	ИМ-(10+11)/1	0.44	«	н. о.	0.09	0.03	0.75	60.84	0.05	0.11	«	0.47	0.01	37.14	0.07	2.08
27	ИМ-(10+11)/2	1.04	«	«	0.13	0.01	0.80	58.98	0.05	0.07	«	0.43	0.03	38.37	0.09	1.95
28	ИМ-12м	1.65	«	0.50	0.17	0.20	0.81	60.39	0.05	0.09	0.02	0.41	0.05	35.58	0.10	2.15
29	ИМ-12ф	0.79	«	0.32	0.12	0.40	0.77	60.69	0.05	0.05	н. о.	0.43	0.04	36.23	0.11	2.12
Среднее		2.94	0.01	0.51	0.46	0.12	0.88	58.84	0.04	0.07	0.005	0.46	0.1	35.45	0.12	2.14
СКО		3.25	0.04	0.76	0.51	0.21	0.18	1.99	0.02	0.03	0.02	0.13	0.09	3.52	0.07	0.23
Коэф.вариации, %		110	400	149	111	175	20	3	50	43	400	28	90	10	58	11

Таблица 7. Нормативно-минеральный состав костей пещерных львов (1–14) и медведей (15–29), мол. %

№ п/п	№ обр.	Апатит + кальцит	Кварц	Полевые шпаты	Слюда	Хлориты	Пирит	Fe-Mn оксид-гидроксиды
1	622	96.58	0.95	Не опр.	0.54	1.51	0.13	0.29
2	823	97.62	0.35	«	0.35	1.42	0.2	0.06
3	2847	98.28	0.31	«	Не опр.	1.18	0.18	0.05
4	492	97.7	0.64	«	0.21	1.2	0.18	0.07
5	2869	96.49	0.94	«	0.42	1.83	0.18	0.14
6	2803	96.37	1.11	«	0.42	1.79	0.18	0.13
7	2411	98.0	0.24	«	0.28	1.24	0.15	0.09
8	2871	95.78	1.82	«	0.35	1.61	0.12	0.32
9	3111	97.03	0.53	«	0.35	1.74	0.27	0.08
10	2987	97.08	0.7	«	0.49	1.4	0.30	0.08
11	3046	98.31	0.18	«	Не опр.	1.24	0.24	0.03
12	2974	93.27	1.31	2.71	0.91	1.24	0.2	0.36
13	2975	99.05	0.18	Не опр.	0.14	0.45	0.18	Не опр.
14	3038	98.31	0.27	«	0.1	1.11	0.19	0.02
Среднее		97.13	0.68	0.19	0.35	1.35	0.19	0.12

Окончание табл. 7

№ п/п	№ обр.	Апатит + кальцит	Кварц	Полевые шпаты	Слюда	Хлориты	Пирит	Fe-Mn оксигидроксиды
СКО		1.45	0.49	0.72	0.23	0.35	0.12	0.12
Кэф. вариации, %		1.5	72	379	66	26	63	100
15	1/1	94.59	0.64	1.21	0.65	0.65	Не опр.	2.26
16	1/2	92.75	1.26	3.85	1.37	0.4	«	0.37
17	2	97.38	Не опр.	2.15	0.34	Не опр.	«	0.13
18	3/1	96.66	0.13	2.56	0.46	«	«	0.19
19	3/2	83.12	5.45	4.0	3.06	3.61	«	0.77
20	4/1а	97.31	0.57	1.26	0.65	Не опр.	«	0.21
21	4/б	96.98	Не опр.	2.5	0.4	«	«	0.12
22	4/2	99.7	«	Не опр.	Не опр.	«	0.13	0.17
23	8	93.13	5.95	«	0.46	«	Не опр.	0.47
24	9	99.01	0.59	«	Не опр.	«	«	0.4
25	10	89.91	8.19	1.11	«	«	«	0.79
26	(10+11)/1	99.46	0.45	Не опр.	«	«	«	0.09
27	(10+11)/2	98.82	1.07	«	«	«	«	0.11
28	12м	96.94	0.29	1.99	0.47	«	«	0.31
29	12ф	99.19	Не опр.	0.34	0.28	«	«	0.19
Среднее		95.66	1.64	1.4	0.54	0.31	0.01	0.44
СКО		4.48	2.62	1.4	0.79	0.93	0.03	0.55
Кэф. вариации, %		5	160	100	146	300	300	125

Непосредственное фазовое присутствие в исследуемых костях новообразованного карбоната доказывается методом рентгенолюминесцентной спектроскопии. Проведенные предварительные исследования показали, что для ископаемых костей, захороненных во внепещерных обстановках, рентгенолюминесценция не характерна. В пещерном же костном детрите она, напротив, всегда возбуждается, достигая значительной интенсивности в полосе с максимумом 630 нм.

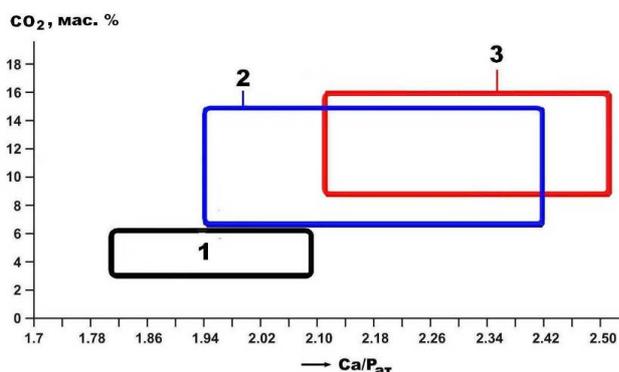


Рис. 11. Содержание CO_2 в ископаемых костях как критерий степени их кальцитизации в процессе фоссилизации: 1 – мамонтовая фауна, фоссилизированная во внепещерных обстановках (Печорское Приуралье, Омское Прииртышье); 2, 3 – кости из пещеры Иманай, соответственно медвежьих и львиных

Последнее соответствует излучению на ионах-люминофорах Mn^{2+} в структуре кальцита.

Среднестатистическая нормализованная интенсивность марганцевой рентгенолюминесценции костей иманайских пещерных львов и медведей составляет соответственно (7.88 ± 5.15) и (10.12 ± 5.44) отн. ед. Обобщенный анализ особенностей нормативно-минерального состава костеносных грунтов, смылов с костей и иллювирированных в кости минеральных загрязнений приводит к следующим выводам (рис. 12).

Собственно пещерные грунты характеризуются промежуточным кварц-полевошпат-слюдисто-хлоритовым составом. Смыв с костей львов практически совпадает по нормативно-минеральному составу с грунтами, а смыв с костей медведей заметно обогащен относительно грунтов кварцем и полевыми шпатами. Иллювирированная в кости минеральная примесь заметно отклоняется от состава грунтов, причем для львиных и медвежьих костей разнонаправленно. В львиных костях она сильно обогащена хлоритами за счет кварца и полевых шпатов, а в медвежьих, напротив, – кварцем и полевыми шпатами за счет хлоритов. Примечательно выглядит существенное и разнонаправленное расхождение по нормативно-минеральному со-

ставу собственно костей и смывов с них. Так, смыв с костей львов демонстрирует обогащение кварцем и полевыми шпатами, а кости содержат филлосиликаты. Анализ медвежьих костей, наоборот, показывает, что смывы имеют существенно слюдисто-хлоритовый состав, а кости – преимущественно кварц-полевошпатовый.

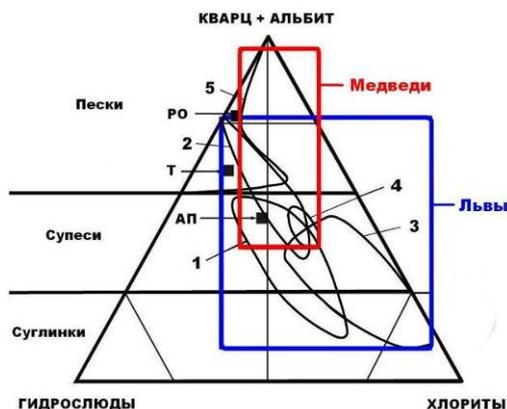


Рис. 12. Нормативно-минеральный состав костеносных грунтов, смывов с пещерных костей и иллювирированных в кости минеральных загрязнений: 1 – грунты; 2, 3 – соответственно смывы и кости львов; 4, 5 – соответственно смывы и кости медведей. Черные квадраты – средние составы речных отложений (РО), тиллов (Т) и псаммоалевропелитовых осадков (АП)

Получается, что минеральный состав иллювирированных загрязнений выявляет различие костей львов и медведей по характеру их проницаемости для микроминеральных примесей. В целом результаты проведенных исследований указывают на автохтонность пещерных костей по отношению к костеносным грунтам и выявляют при этом нетождественность костей пещерных львов и медведей по этим свойствам и, следовательно, разную степень фоссилизации.

Микроэлементы

В составе исследуемых пещерных костей обнаружены 50 микроэлементов (табл. 8, 9), в том числе (в скобках доля в %, первые цифры – львы, вторые – медведи) 10 элементов-эссенциалов – Э (36.9 ± 3.9 и 34.6 ± 9.1), 19 физиологически-активных элементов – ФА (60.9 ± 5.6 и 63.6 ± 9.4) и 21 элемент-антибионтов – АБ (2.2 ± 4.6 и 1.8 ± 3.0). Элементы первой группы в костях наследу-

ются от живого организма, в котором они, как известно, отвечают за перенос кислорода, фиксацию азота, стимулируют метаболизм железа, углеводородный обмен, способствуют образованию ферментов, формированию структуры клеток, дифференциации и стабилизации клеточных мембран (Войнар, 1960). Вторая группа объединяет элементы, которые могут быть по происхождению как унаследованными от организма, так и ксеногенными. Третья группа включает элементы, которые по происхождению являются практически нацело ксеногенно-абиотическими, будучи заимствованными из среды захоронения. Обогащение такими элементами костей происходит не только вследствие иллювирирования в кости вещества грунтов, но и по ионообменному механизму, когда кристаллохимически активные элементы из окружающей среды замещают в костном биоапатите кальций и фосфор.

Отношение групповых содержаний элементов Э/АБ можно рассматривать как критерий оценки степени фоссилизации ископаемых костей. Так, в живом, например, бактериальном веществе вследствие громадного превосходства элементов-эссенциалов над антибионтами величина упомянутого отношения лежит в пределах 110–300 (Кокин и др., 2020).

В костном детрите плейстоценовых животных, захороненных во внепещерных обстановках, значение такого отношения колеблется в интервале 0.5–2. В иманайских же костях рассматриваемая Э/АБ-пропорция имеет промежуточные, но сильно сдвинутые в сторону живого вещества значения, варьируясь у костей львов и медведей в интервалах соответственно 20–158 (61.39 ± 40.15) и 17–79 (40.83 ± 19.51).

Очевидно, что полученные по иманайским костям результаты обусловлены, прежде всего, очень низким содержанием в них АБ-элементов. Следовательно, фоссилизация костей в пещерных условиях принципиально отличается от таковой во внепещерных обстановках крайне низкой степенью эпигенетического обогащения микроэлементами вмещающей геологической среды. На это указывают и значения индикаторных геохимических модулей, которые для внепещерных костей и костей иманайских львов и ме-

Таблица 8. Микроэлементы в костном детрите иманайских пещерных львов, г/т

Элементы	2803	3046	3111	2987	2975	491	622	823	2847	2869	2871	2411
Элементы-эссенциалы (Э)												
Ag	0.04	0.047	0.109	0.075	0.02	0.029	0.025	0.034	0.031	0.021	0.032	0.053
As	1.242	1.308	0.915	1.015	1.539	1.522	1.289	1.366	1.265	0.889	1.381	1.198
Bi	He обн.	He обн.	0.011	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.				
Cd	1.013	1.142	2.254	1.662	1.293	0.815	1.379	2.448	1.516	1.694	2.439	2.152
Mo	0.314	0.125	0.185	0.431	0.309	0.18	0.159	0.425	0.093	0.147	0.17	0.402
Se	4.446	1.737	1.968	1.88	1.963	2.164	1.327	2.183	2.053	1.827	1.454	89.501
Rb	1.138	0.176	0.511	0.988	0.212	0.705	1.374	0.485	0.683	1.069	2.011	0.948
Pb	0.761	0.449	0.709	1.016	0.212	0.417	0.52	0.575	0.35	0.606	1.076	0.513
Th	0.158	0.038	0.053	0.055	0.019	0.082	0.153	0.087	0.08	0.068	0.268	0.106
Zn	237.794	306.255	308.027	306.932	307.708	267.367	271.816	359.712	306.29	381.38	324.385	287.60
Сумма Э	246.906	311.277	314.742	314.054	313.275	273.281	278.042	367.315	312.361	387.701	333.216	382.473
Элементы физиологически-активные (ФА)												
Ba	167.204	128.802	155.683	150.31	132.745	159.802	146.98	180.742	119.331	130.435	150.599	147.425
V	12.077	9.356	6.228	8.562	10.786	8.302	8.44	8.116	8.551	8.331	10.761	9.049
Ga	0.796	0.613	0.596	0.836	0.762	0.685	0.705	0.726	0.667	0.695	0.775	0.687
Hf	0.061	0.039	0.045	0.044	0.02	0.042	0.047	0.073	0.046	0.061	0.088	0.07
Y	1.596	0.451	0.969	1.238	0.194	0.575	1.419	0.718	0.678	1.227	1.519	1.66
Co	0.82	0.88	0.681	1.02	1.013	0.962	1.26	0.847	0.825	1.476	2.98	0.852
Cu	33.124	37.699	28.029	21.302	34.241	15.723	30.97	87.723	35.27	29.338	31.529	34.522
Li	1.084	0.685	0.533	0.872	1.65	1.194	1.191	1.243	1.004	1.049	1.469	0.894
Mn	37.477	70.234	27.742	87.631	28.404	39.572	59.926	51.908	16.884	39.687	111.211	24.966
Ni	23.085	25.301	23.283	25.62	20.752	19.453	26.685	22.736	25.966	23.238	30.338	22.672
Sb	0.403	0.372	0.376	0.441	0.309	0.378	0.433	0.404	0.328	0.238	0.407	0.294
Sn	0.056	0.022	0.011	0.006	0.02	0.086	0.047	0.095	0.131	0.015	0.053	0.031
Sr	228.767	211.015	10.426	216.86	232.45	226.727	210.053	245.053	209.115	226.741	190.194	199.268
Ti	3.435	32.778	8.922	13.112	4.773	11.655	15.296	11.768	9.382	11.545	24.1	10.441
Cs	0.084	0.012	0.043	0.077	0.015	0.049	0.095	0.032	0.047	0.073	0.131	0.072
Zr	3.183	2.252	3.359	3.448	0.979	2.037	2.875	5.321	2.665	3.642	5.267	5.807
Cr	9.689	9.504	7.17	9.247	17.92	5.757	9.156	6.25	9.341	6.276	6.965	9.973
U	20.754	24.62	16.999	16.446	28.298	49.631	14.731	7.304	12.741	12.577	4.863	17.959
Сумма ФА	543.695	554.635	291.095	557.072	515.331	542.63	530.309	631.059	452.972	496.644	573.249	486.642
Элементы-антибионты (АБ)												
B	3.576	He обн.	He обн.	3.997	2.558	3.445	4.625	3.535	4.191	3.373	3.835	2.973
Nb	0.042	0.066	0.042	0.046	0.025	0.04	0.04	0.034	0.025	0.031	0.077	0.032
Sc	0.296	0.116	0.154	0.221	0.066	0.246	0.405	0.25	0.195	0.281	0.461	0.361
Ta	He обн.	0.011	0.01	He обн.	0.025	0.009	He обн.	0.014	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
Te	0.043	0.031	0.039	0.026	0.033	0.065	0.071	0.053	0.026	0.01	0.044	0.028
Tl	3.891	0.655	0.825	0.911	0.277	1.210	1.293	0.576	0.943	2.612	1.166	1.17
W	0.092	0.129	0.051	0.069	0.065	0.054	0.072	0.071	0.047	0.055	0.078	0.044
La	0.888	0.199	0.36	0.624	0.134	0.396	0.835	0.397	0.43	0.725	1.181	0.611
Ce	1.386	0.293	0.572	0.984	0.212	0.706	1.324	0.621	0.647	1.097	2.178	0.928
Pr	0.207	0.042	0.086	0.14	0.03	0.086	0.191	0.081	0.094	0.162	0.272	0.138
Nd	0.876	0.18	0.372	0.627	0.124	0.377	0.787	0.338	0.366	0.641	1.077	0.58
Sm	0.188	0.034	0.096	0.126	0.026	0.077	0.168	0.075	0.067	0.151	0.238	0.133
Eu	0.057	0.025	0.037	0.05	0.022	0.036	0.057	0.035	0.037	0.046	0.067	0.049
Gd	0.215	0.05	0.105	0.169	0.031	0.094	0.204	0.098	0.094	0.168	0.265	0.174
Tb	0.03	0.008	0.018	0.023	0.006	0.013	0.029	0.013	0.014	0.023	0.037	0.024
Dy	0.21	0.047	0.114	0.189	0.023	0.073	0.184	0.086	0.085	0.145	0.214	0.181
Ho	0.044	0.01	0.026	0.036	0.006	0.015	0.043	0.019	0.02	0.033	0.044	0.042
Er	0.124	0.04	0.083	0.103	0.021	0.047	0.126	0.058	0.055	0.097	0.133	0.142
Tm	0.02	0.005	0.011	0.015	0.002	0.006	0.017	0.008	0.007	0.014	0.017	0.017
Yb	0.112	0.032	0.078	0.093	0.013	0.047	0.101	0.046	0.051	0.086	0.116	0.129
Lu	0.016	0.006	0.014	0.016	0.003	0.006	0.013	0.008	0.007	0.013	0.016	0.021
Сумма Ln	4.373	0.971	1.972	3.195	0.653	1.979	4.079	1.883	1.974	3.401	5.855	3.169
Сумма АБ	12.313	1.979	3.093	3.465	3.702	7.048	10.585	6.416	7.401	9.763	11.516	7.777
Итого	802.914	867.891	608.93	874.591	832.308	822.959	818.936	1004.734	772.734	894.108	917.981	876.892
Э/АБ	20.05	157.29	101.76	90.64	84.62	38.77	26.27	57.25	42.21	39.71	28.94	49.18

Таблица 9. Микроэлементы в костном детрите иманайских пещерных медведей, г/т

Элементы	1/1	1/2	2	3/1	3/2	4/1a	4/1б	4/2	8	9	10	(10+11)/1	(10+11)/2	12м	12ф
Элементы-эссенциалы (Э)															
Ag	0.043	0.047	0.042	0.027	0.037	0.087	0.039	0.049	0.021	0.022	0.049	0.039	0.04	0.049	0.041
As	1.476	0.965	1.289	1.162	2.103	1.15	0.868	1.147	2.149	2.18	2.361	1.51	1.613	2.165	1.611
Bi	0.014	0.02	Н. о.	Н. о.	0.019	0.006	Н. о.	Н. о.	0.007	0.006	0.028	Н. о.	0.055	0.013	0.016
Cd	2.338	1.832	1.065	0.858	1.579	1.678	0.859	1.485	3.321	2.273	3.063	1.668	1.348	3.069	3.413
Mo	0.42	0.539	0.131	0.269	0.411	0.224	0.232	0.259	0.291	0.394	0.511	0.143	0.122	0.857	0.255
Se	1.849	1.386	1.44	1.055	1.285	1.275	1.14	1.337	1.654	1.451	1.207	0.971	1.29	45.03	3.103
Rb	3.656	0.791	0.958	0.995	5.602	0.672	0.427	0.493	2.804	0.35	3.461	0.441	0.608	1.215	0.571
Pb	1.42	0.724	0.487	0.729	2.23	0.989	0.413	0.71	1.232	0.45	2.477	0.33	0.839	3.079	2.171
Th	0.292	0.084	0.078	0.141	0.717	0.09	0.041	0.099	0.276	0.035	0.696	0.057	0.078	0.246	0.104
Zn	550.443	484.058	358.474	335.176	374.701	353.533	223.565	375.791	332.128	475.612	403.26	389.483	315.205	363.45	241.553
Сумма	561.951	490.946	363.964	340.412	388.684	359.704	227.584	381.37	343.883	482.773	417.113	394.642	321.198	419.173	252.838
Элементы физиологически-активные (ФА)															
Va	159.5	11.764	147.315	199.972	54.96	130.802	130.039	144.114	229.862	187.347	178.396	174.31	169.524	295.912	235.386
V	13.332	10.475	7.976	9.581	19.302	1.403	8.052	8.365	16.237	16.237	18.825	11.011	11.239	16.857	14.067
Ga	1.044	0.786	0.605	0.785	1.393	0.765	0.754	0.751	1.2	0.82	1.11	0.766	0.771	0.865	0.742
Ge	0.034	0.02	0.037	Н. о.	0.041	0.017	0.018	0.019	0.061	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Hf	0.065	0.035	0.027	0.027	0.06	0.049	0.02	0.07	0.129	0.042	0.519	0.074	0.051	0.323	0.088
Y	4.587	1.643	0.973	1.227	5.881	0.91	0.451	0.736	1.555	0.585	4.064	0.342	0.624	4.869	2.403
Co	2.191	1.03	0.931	1.71	3.294	0.84	0.758	0.78	5.832	1.918	2.936	3.961	1.502	12.518	12.887
Cu	25.519	30.541	27.839	16.747	23.395	20.76	21.125	24.821	25.065	32.086	30.043	21.335	22.612	30.57	34.585
Li	3.737	3.677	2.71	2.881	4.503	2.659	3.158	2.602	4.225	2.92	3.001	2.472	2.972	3.495	2.166
Mn	198.074	100.236	50.194	91.621	188.957	45.745	28.742	42.1	293.125	162.767	148.016	167.816	53.338	677.266	329.564
Ni	31.789	22.103	22.44	24.746	36.634	17.262	17.271	18.759	52.807	28.158	38.126	31.38	20.381	96.042	55.789
Sb	0.214	0.167	0.321	0.228	0.3	0.283	0.269	0.248	0.79	0.344	0.237	0.452	0.446	0.963	0.737
Sn	0.029	0.051	0.06	0.049	0.08	0.023	0.099	0.038	0.063	0.02	0.062	0.024	0.028	0.048	0.075
Sr	278.925	243.35	247.024	366.316	18.111	255.276	256.276	241.619	344.15	303.972	235.859	313.226	296.911	396.18	333.559
Ti	31.561	11.841	11.338	15.814	51.185	14.956	8.526	13.539	34.241	11.007	84.18	12.93	12.312	21.025	106.948
Cs	0.212	0.046	0.051	0.061	0.304	0.036	0.023	0.028	0.169	0.022	0.288	0.027	0.042	0.082	0.039
Zr	3.11	1.981	1.673	1.635	4.975	2.813	1.25	4.295	10.133	2.674	33.325	4.315	3.238	25.631	8.679
Cr	9.793	7.994	12.057	5.245	14.064	6.83	7.182	7.16	11.157	17.204	18.891	10.619	12.946	9.419	10.661
U	25.787	11.677	19.708	11.768	29.489	17.146	19.351	20.391	4.956	27.883	11.938	37.689	42.906	31.332	32.602
Сумма	789.417	459.279	553.279	750.413	456.928	518.575	503.364	530.435	1035.76	796.006	809.816	792.749	651.843	1623.39	1180.97
Элементы-антибиоты (АБ)															
B	7.412	4.334	5.016	3.837	6.044	3.375	4.187	4.283	5.39	3.055	4.104	3.158	4.078	4.183	4.297
Nb	0.107	0.034	0.036	0.053	0.117	0.04	0.026	0.048	0.102	0.073	0.243	0.067	0.046	0.065	0.147
Sc	0.749	0.306	0.394	0.321	1.371	0.195	0.143	0.256	0.905	0.245	1.261	0.251	0.229	1.156	0.553
Ta	0.006	0.011	0.013				0.008	0.008	0.008					0.01	0.02
Te	0.057	0.028	0.024	0.037	0.051	0.02	0.025	0.043	0.044	0.047	0.054	0.019	0.047	0.041	0.041
Tl	1.169	0.518	1.348	0.447	1.05	0.408	0.272	0.408	1.159	0.965	1.091	0.703	0.488	2.087	1.073
W	0.113	0.064	0.041	0.112	0.127	0.051	0.048	0.057	0.132	0.136	0.37	0.134	0.061	0.437	0.27
La	2.625	0.826	0.514	0.819	3.67	0.555	0.289	0.418	1.314	0.361	3.102	0.218	0.445	0.09	2.263
Ce	3.895	1.089	0.783	1.416	6.412	0.992	0.542	0.735	2.858	0.53	5.499	0.389	0.727	0.108	2.743
Pr	0.601	0.171	0.115	0.185	0.884	0.125	0.066	0.086	0.303	0.069	0.775	0.05	0.095	1.134	0.36
Nd	2.556	0.727	0.494	0.766	3.581	0.482	0.267	0.376	1.193	0.3	3.298	0.206	0.37	0.116	1.381
Sm	0.559	0.156	0.107	0.17	0.783	0.109	0.056	0.084	0.247	0.06	0.669	0.044	0.086	0.075	0.278
Eu	0.135	0.045	0.036	0.05	0.185	0.032	0.024	0.027	0.077	0.025	0.164	0.017	0.032	0.134	0.082
Gd	0.625	0.182	0.137	0.183	0.875	0.123	0.069	0.097	0.274	0.073	0.744	0.046	0.097	0.096	0.321
Tb	0.087	0.027	0.018	0.028	0.12	0.02	0.01	0.013	0.037	0.011	0.099	0.008	0.013	0.088	0.04
Dy	0.548	0.168	0.114	0.149	0.712	0.104	0.055	0.082	0.211	0.058	0.601	0.037	0.073	0.114	0.234
Ho	0.115	0.036	0.023	0.032	0.145	0.02	0.012	0.018	0.043	0.013	0.114	0.009	0.017	0.122	0.057
Er	0.318	0.113	0.068	0.093	0.415	0.072	0.034	0.052	0.117	0.042	0.323	0.029	0.049	0.144	0.156
Tm	0.04	0.014	0.009	0.012	0.055	0.009	0.004	0.007	0.017	0.005	0.043	0.003	0.006	0.204	0.021
Yb	0.248	0.077	0.052	0.067	0.326	0.061	0.033	0.04	0.098	0.03	0.234	0.023	0.045	0.11	0.139
Lu	0.037	0.01	0.008	0.011	0.048	0.009	0.004	0.007	0.015	0.005	0.035	0.003	0.006	0.076	0.025
Сумма АБ	12.389	3.641	2.478	3.981	18.211	2.713	1.465	2.042	6.804	1.582	15.70	1.082	2.062	2.611	8.10
Сумма ЭАБ	22.002	8.936	9.35	8.788	26.971	6.802	6.174	7.145	14.544	6.103	22.823	5.414	7.01	10.59	14.501
Итого	1373.37	959.161	926.593	1099.61	872.583	885.081	737.122	918.95	1394.18	1284.88	1249.75	1192.805	980.051	2053.16	1448.31
Э/АБ	25.54	54.94	38.93	38.74	14.41	52.88	36.86	53.38	23.64	79.1	18.28	72.89	45.82	39.58	17.43

двудей составляют соответственно: La/Sc – (8–35), (2.24 ± 0.51) , (2.15 ± 0.94) ; La/Th – (1–2), (6.47 ± 2.3) , (7 ± 4.79) ; Th/Sc – (0.07–0.15), (0.36 ± 0.1) , (0.33 ± 0.13) ; Th/U – (0.02–0.05), (0.005 ± 0.004) , (0.01 ± 0.02) ; Co/Th – (4.7–8.7), (16.16 ± 12.95) , (28.52 ± 33.18) . Из приведенных данных следует, что по всем геохимическим модулям костный детрит иманайских пещерных животных кардинально отличается от ископаемых костей плейстоценовых млекопитающих, захороненных во внепещерных обстановках.

Особое место среди микроэлементов в костях занимают лантаноиды, которые приобрели в настоящее время большую популярность в качестве геохимических критериев степени фоссилизации и относительного возраста ископаемого костного детрита (Herwartz et al., 2013). В нашем случае суммарное содержание лантаноидов в костях львов и медведей составляет соответственно 2.792 ± 1.505 и 5.657 ± 5.52 г/т, что в среднем в 70–140 раз уступает содержанию лантаноидов во внепещерных костях плейстоценовых животных, но в 10–20 тыс. раз превосходит содержание лантаноидов в живых организмах. Последовательность обогащения костей иманайских львов лантаноидами имеет следующий вид: (клык, сесамовидные кости) < позвонки < (ребра, фаланги). Аналогичная последовательность для медвежьих костей: (зубы, клыки, челюсть) < кости метаподия < (череп, бедро, атлант) < (ребро, фаланги).

Тренд нормированных на PAAS (средний постархейский австралийский сланец) концентраций лантаноидов в исследованных костях (рис. 13) демонстрирует их относительное обогащение средними лантаноидами (Sm, Eu, Gd) с проявлением, хотя и в несколько завуалированной форме, так называемого тетрадного эффекта (McLennan, 1994). Суть этого эффекта состоит в том, что в цериевой и иттриевой подгруппах лантаноидов в ходе фоссилизации костей сокращается содержание относительно легких элементов, склонных к выщелачиванию, но растет содержание относительно тяжелых элементов, склонных к образованию немигрирующих комплексных соединений. В результате возникает ступенчатая неоднородность распределения элементов с более или менее выраженными скачками концентраций на грани-

цах так называемых тетрад: La–Nd (относительный минимум) → Pm–Gd (максимум) → Tb–Ho (минимум) → Er–Lu (максимум). Считается, что степень реализации тетрадного эффекта зависит от активности грунтовых вод и возраста ископаемых костей — в более древних и более фоссилизированных в условиях обводненных грунтов костях он выражен более отчетливо (Иванова, Никольский, 2015). Анализируя с этих позиций исследуемые пещерные кости, нельзя не прийти к выводу, что кости пещерных животных, несмотря на существенно более низкие концентрации лантаноидов, чем во внепещерных костях, демонстрируют тем не менее отчетливую тенденцию к обогащению средними лантаноидами и некоторые признаки тетрадного эффекта. Причем в львиных костях все это выражено отчетливее.

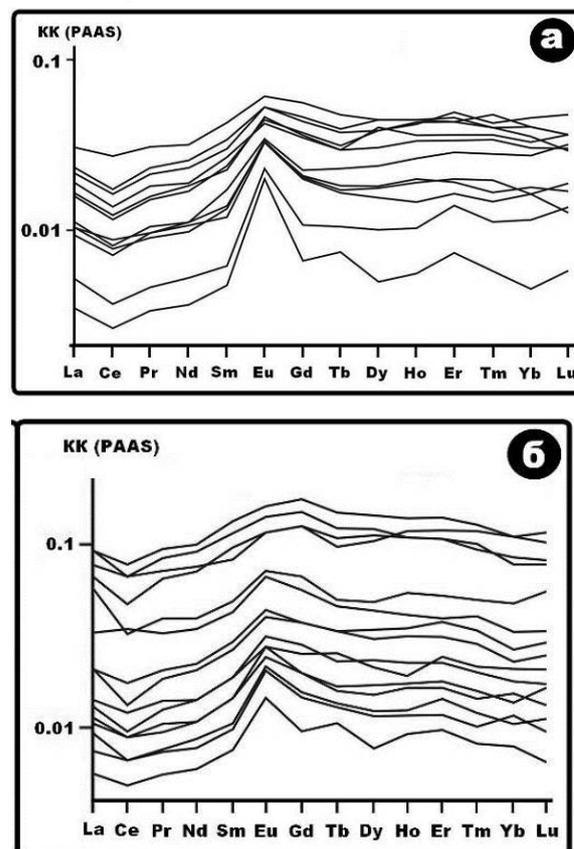


Рис. 13. Тренды нормированных концентраций лантаноидов в иманайском костном детрите пещерных львов (а) и медведей (б)

Суммарная концентрация микроэлементов в исследуемых образцах пещерных костей варьируется для львов в диапазоне 0.841 ± 0.095 , а для медведей в диапазоне 0.984 ± 0.509 г/т. Последовательности возрастания

валовых концентраций элементов в анатомических разностях иманайских костей: кости львов – сесамовидные кости < клык < позвонки < ребро; кости медведей – (зубы, череп, ребро) < (клык, челюсть, атлант) < (бедро, кости метаподия, фаланги). На генеральной диаграмме обогащения микроэлементами (рис. 14) данные состава костей иманайских львов и медведей накладываются на область состава лишь минимально обогащенных микроэлементами зубов и бивней плейстоценовых животных, захороненных в условиях внепещерных обстановок. Все остальные внепещерные кости в 2–3 раза богаче микроэлементами. Таким образом, обнаруживается, что пещерные ископаемые кости характеризуются значительно меньшим валовым обогащением микроэлементами, чем внепещерные.



Рис. 14. Суммарное содержание микроэлементов в костном детрите плейстоценовых млекопитающих из местонахождений в Печорском Приуралье (1–12), со стоянки Заозерье на Среднем Урале (13–17) и из пещеры Иманай на Южном Урале (ИЛ – львы, ИМ – медведи): 1 – мамонт, моляр; 2 – лошадь, резец; 3 – медведь пещерный, череп; 4, 5 – мамонт, зубы; 6, 7, 9 – мамонт, бивень; 8 – носорог шерстистый; 10 – мамонт, череп; 11 – мамонт, лопатка; 12 – северный олень, берцовая кость; 13–17 – костный детрит лошадей со стоянки Заозерье, соответственно моляры (13, 14), тазовая кость, ребро, пяточная кость

Костный биоапатит

Кости млекопитающих представляют собой органоминеральный композит, состоящий из органической матрицы (коллагенового белка) и производимого ею минерального вещества, которое в силу происхождения называется биоапатитом. Известно, что в ходе фоссилизации погребенных костей биоапатит подвергается вторичным изменениям, которые могут быть источником важной генетической информации.

На рентгеновских дифрактограммах биоапатита (рис. 15, 16) исследуемых костных образцов регистрируются все важнейшие отражения, характерные для этого минерала, но с разной степенью разрешения, возрастающей в направлении от костей скелета к дентину (зубной кости) и далее зубной эмали.

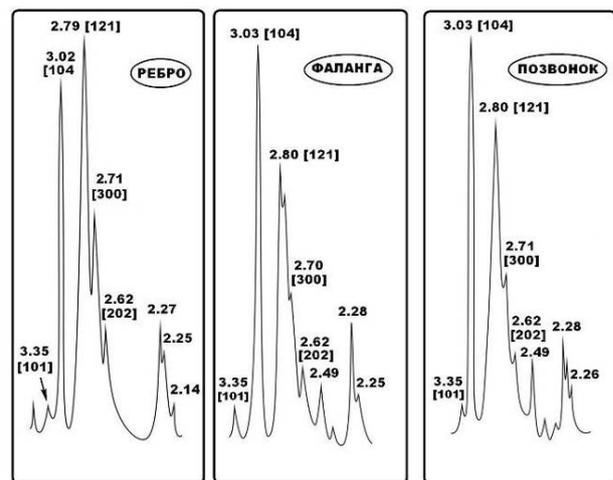


Рис. 15. Типичные рентгеновские дифрактограммы для биоапатита в костях иманайских пещерных львов

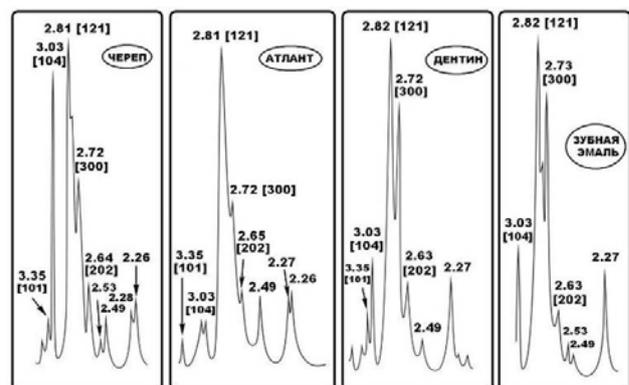


Рис. 16. Типичные рентгеновские дифрактограммы, полученные для биоапатита костей иманайских пещерных медведей

В нашем случае индекс кристалличности (СІ) биоапатита оценивался по отношению интенсивностей $(I_{300}+I_{202})/I_{121}$. Рост значений этого индекса свидетельствует об увеличении степени расщепления основного рентгеновского отражения в структуре апатита, а следовательно, указывает на возрастание степени окристаллизованности последнего.

Согласно полученным результатам, средние значения СІ для биоапатита в костях львов и медведей составляют соответственно 0.74 ± 0.05 и 0.81 ± 0.17 . В анатомических разностях костей львов эти значения увеличиваются в последовательности: сесамовидные кости (0.71 ± 0.04) < позвонки (0.72 ± 0.06) < ребра (0.76 ± 0.04) < клык (0.8). Аналогичный ряд для костей медведей имеет вид: ребро (0.51) < атлант (0.62) < фаланги (0.71 ± 0.01) < бедро (0.75) < череп (0.78) < зубы и клыки (0.96 ± 0.1). Эти данные в среднем близки к аналогичным результатам для внепещерных костей плейстоценовых животных, но раза в 1.5 уступают им по зубам и клыкам (Силаев и др., 2019).

Содержание основных ксеноминеральных примесей в исследуемых костях оценивалось по отношению главных отражений в кварце (101) и кальците (104) к основному отражению в биоапатите (121). Для костей пещерных львов и медведей значения «кварцевого» отношения I_{101}/I_{121} составляют соответственно 0.02 ± 0.04 и 0.13 ± 0.2 , а значения «кальцитового» – 0.77 ± 0.45 и 0.76 ± 0.65 . Следовательно, костный детрит львов и медведей по-разному обогащен упомянутыми примесями – в костях львов многократно меньше примеси кварца, но больше примеси кальцита.

В ИК спектрах исследуемых костей (рис. 17, 18) отчетливо регистрируются основные полосы ν_3 и ν_4 поглощения на PO_4 -группах, а также полосы ν_2 – ν_4 поглощения на группах CO_3 , изоморфно замещающих фосфатные анионы в биоапатите. Признаков поглощения на группах CO_3 , замещающих OH -группы (валентные анионы), не обнаружено. Следовательно, биоапатит в костях иманайских животных, несмотря на кальцитизацию, является практически нацело карбонатапатитом В-типа.

Степень карбонизации биоапатита в рамках ИКС метода можно оценить отношением

интенсивностей поглощения в основных полосах фосфатных и карбонатных групп – $I_{\nu_3[\text{PO}_4]} / I_{\nu_3[\text{CO}_3]}$. Величина этого отношения для исследованных костей пещерных львов и медведей составила соответственно 2.19 ± 0.83 и 2.55 ± 0.96 , из чего следует, что костный биоапатит иманайских львов карбонизирован на 15–20 % сильнее, чем медвежий. Из приведенных данных следует также, что по степени карбонизации исследованные кости оказались неоднородными. В группе львиных костей степень карбонизации возрастает в последовательности: клык (3.49) < сесамовидные кости (3.19 ± 0.63) < позвонки (1.75 ± 0.54) < ребра (1.59 ± 0.4) < фаланги (1.58). Аналогичная последовательность для медвежьих костей имеет вид: зубы, клыки (3.47 ± 0.64) < череп (3.32) < бедро (2.76) < атлант (2.72) < челюсть (2.56) < кости метаподия ($1.88 < 0.49$) < фаланги (1.62 ± 1.04) < ребро (1.36).

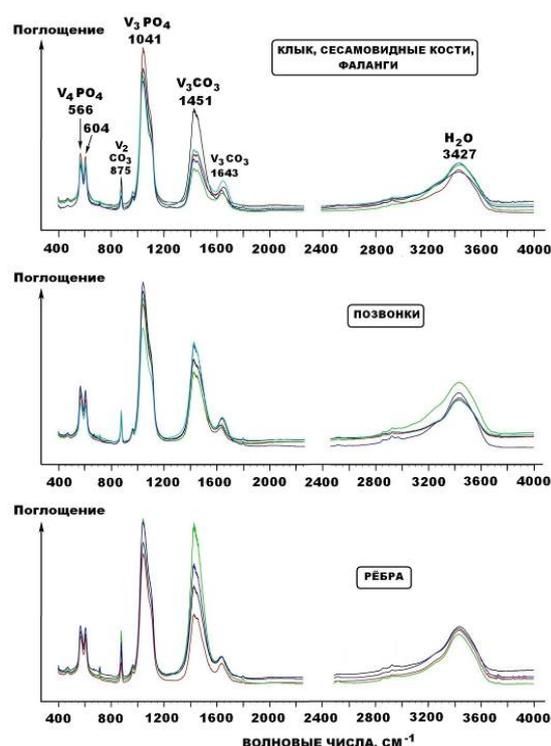


Рис. 17. ИК спектры костей иманайских пещерных львов

Химический состав биоапатита в исследуемых костях определялся рентгеноспектральным микрозондовым методом. Согласно полученным данным, этот минерал характеризуется сложным и притом разным для львов и медведей составом как в катионной, так и

анионной подрешетках, что хорошо отражают соответствующие эмпирические формулы: кости львов – $(Ca_{9.77-10}Zn_{0-0.14}Fe_{0-0.12})_{10}[(P_{5.19-5.56}C_{0.44-0.81})_6O_{24}](OH)_{0.83-1.09}Cl_{0.36-0.47}$; кости медведей – $(Ca_{9.88-10}Sr_{0-0.12})_{10}[(P_{5.14-5.55}S_{0-0.26}C_{0.45-0.80})_6O_{24}](OH)_{1.29-1.56}Cl_{0-0.4}$. Из приведенных формул следует, что иманайские пещерные кости в целом характеризуются аномально высокими значениями атомного отношения Ca/P, чем они радикально отличаются от костей внепещерных плейстоценовых животных (рис. 19).

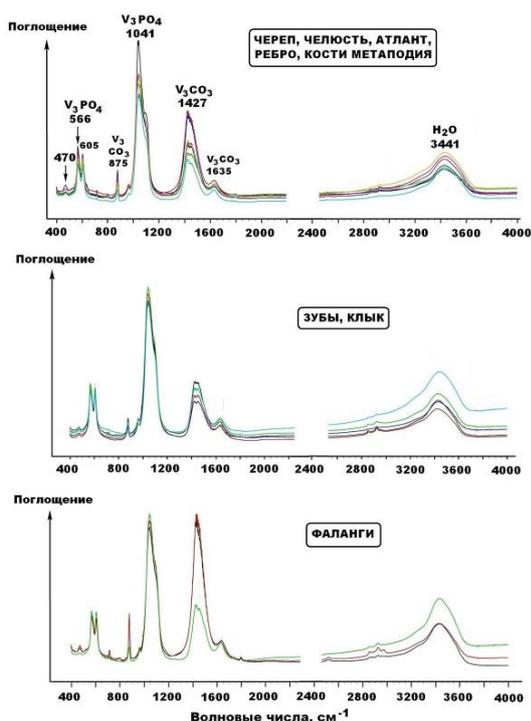


Рис. 18. ИК спектры костей иманайских пещерных медведей

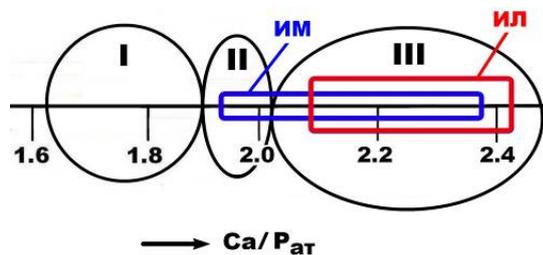


Рис. 19. Вариации коэффициента атомного отношения Ca/P в первичных и слабоизмененных голоценовых костях внепещерного захоронения (I), в измененных плейстоценовых костях внепещерного захоронения (II) и в пещерных кальцинированных костях (III). ИМ и ИЛ – поля значений для костного детрита соответственно медведей и львов из пещеры Иманай

Кроме того, установлено, что биоапатит в костях иманайских львов и медведей системно отличается по структурным примесям: в первых примеси представлены Zn и Fe, а во вторых – Sr и S. Получается, что фоссилизация костей животных происходила не тождественно. Проведенные СЭМ исследования показали, что в биоапатите иманайских костей имеется множество микрометровых включений разнообразных ксеногенных минералов. При этом «львиные» и «медвежьи» парагенезисы таких минералов оказались весьма различными. В костях пещерных львов установлены кварц, циркон, рутил состава $(Ti_{0.98}V_{0.02})O_2$, ильменит $(Fe_{0.89-0.99}Mn_{0-0.11}Cu_{0-0.02})_{1-1.02}(Ti_{0.95-0.98}Al_{0-0.03}V_{0.01-0.02})O_3$, редкоземельные ортофосфаты $(Ce_{0.21-0.47}La_{0.1-0.27}Nd_{0.06-0.1}Al_{0-0.53}Fe_{0-0.12}Ca_{0-0.07}Cu_{0.03-0.1}Zn_{0-0.07})[PO_4]_{0.93-0.96}$ и необычно поликомпонентные шпинелиды $(Fe_{0.61-0.94}Mg_{0-0.31}Mn_{0.02-0.06}Cu_{0-0.04}Zn_{0-0.05})(Fe_{0.89-2}Ti_{0-0.6}Al_{0-0.49}V_{0-0.02})_2O_4$ (миналы, мол. %: магнетит 15–88, ульвит 0–60, герцинит 0–18, магноферрит 0–31, кулсонит 0–1, яковсит 0–3, галаксит 0–6, ганит 0–3, купрошпинель 0–4, франклинит 0–5).

В костях пещерных медведей состав микроминерального парагенезиса гораздо более сложный: кварц, циркон, ортоклаз, титанит состава $Ca_{0.99-1.01}(Ti_{0.72-0.96}Al_{0.04-0.25}Fe_{0-0.02}V_{0-0.01})_{0.99-1}[SiO_{4.72-4.96}(OH)_{0.04-0.28}]$ (миналы, мол. %: титанит 71.65–96.47, вьюаньяит 3.53–28.35), клиноцоизит $(Ca_{1.97}Cu_{0.06})_{2.03}(Al_{2.26}Fe_{0.75})_{3.01}[Si_3O_{11}](OH)_{1.09}$, гранаты $(Ca_{2.7-3.01}Mg_{0-0.37}Mn_{0-0.05})_{2.99-3.03}(Fe_{0.06-0.46}Al_{1.46-1.88}Ti_{0.04-0.08})_2[Si_3O_{12}]$ (миналы, мол. %: гроссуляр 65.26–84.03, андрадит 5.93–27.11, пироп 0–12.25, спессартин 0–1.66), шпинелиды $(Fe_{0.58-1}Mn_{0-0.02}Cu_{0-0.04})(Fe_{1.65-1.79}Cr_{0-0.35}Ti_{0-0.15}Al_{0-0.06})_2O_4$ (миналы, мол. %: магнетит 43.5–82.5, хромит 0–17.5, ульвит 0–15, герцинит 0–3, яковсит 0–2, купрошпинель 0–4, франклинит 0–36), поликомпонентные сульфатокarbonаты (бариевые $(Ba_{0.57-0.96}Zn_{0-0.36}Cu_{0-0.06}Ca_{0-0.23}Sr_{0-0.04}Fe_{0-0.03})[SO_4]_{0.56-1.03}[CO_3]_{0-0.44}$, кальциевые $(Ca_{0.81}Na_{0.27}K_{0.11})_{1.19}[SO_4]$, стронциевые $(Sr_{0.51}Zn_{0.43}Cu_{0.03}Ca_{0.01}K_{0.02})[SO_4]_{0.44}[CO_3]_{0.55}$), оксигидроксиды $(Mn_{0.79-0.88}Fe_{0-0.21}Ni_{0-0.06}Cu_{0-0.03}Zn_{0-0.03}Ba_{0-0.05}Ca_{0-0.07})O(OH)_{0.86-1}$ и металлические сплавы (железоникелевые $Ni_{0.87-0.99}Fe_{0.01-0.13}S_{0-0.02}$, медно-хромово-свин-

цовые $Pb_{0.39-0.46}Sr_{0.38-0.39}Zn_{0.08-0.11}Cu_{0.08-0.12}$ и свинцово-оловянные $Sn_{0.69}Pb_{0.31}$).

Таким образом, костный детрит пещерных львов и медведей принципиально различается. В костях львов выявлено 6 минералов и минеральных твердых растворов, относящихся к оксидам, кислородным солям (фосфатам), силикатам, а в костях медведей установлены 13 минералов гораздо более широкого ассортимента: самородные металлы, оксиды, кислородные соли (карбонат-сульфаты), силикаты, алюмосиликаты, титаносиликаты.

Органический матрикс

Исследуемые кости характеризуются аномально низким содержанием $C_{орг}$ – для пещерных львов оно составляет 1.05 ± 0.94 , а для медведей 3.57 ± 2.87 мас.%. Это примерно на порядок меньше, чем в живых костях, и в 1.5 – 6 раз уступает внепещерным костям плейстоценовых животных. Столь низкое содержание органического углерода в пещерных костях вполне объяснимо. Как известно, при фоссилизации в захороненных костях органический матрикс подвергается не только бактериальному выеданию, но и в еще большей степени окислению и гидролизу (Lindahl, 2000). Понятно, что в условиях пещерных захоронений процесс гидролитического разложения костного коллагена идет особенно быстро вследствие повышенной кислотности внутрипещерных вод.

Физическое присутствие органического вещества в иманайских костях выявлено термическим методом – на кривых нагревания наблюдаются характерные для выгорания органического вещества экзотермические пики. На термограммах львиных костей, как правило, регистрируется единственный экстремум с максимумом при $314-330^{\circ}C$, а на термограммах костей медведей часто встречаются двухвершинные кривые нагревания с максимумами при $183-332$ и $372-415^{\circ}C$. В этом случае экстремумы по своему положению примерно отвечают соответственно «углеводно-липидному» и «аминокислотно-белковому» пикам на кривых нагревания относительно хорошо сохранившегося костного коллагена (Смирнов и др., 2009). Кроме того, на кривых нагревания

отчетливо проявляется эндотермический пик с максимумом при $739-785^{\circ}C$, отвечающий диссоциации карбонатов.

Выделение коллагена из исследуемых костей осуществлялось химическим методом деминерализации. Его выход из костных остатков пещерных львов и медведей составил соответственно $0.03-2.9$ и $0.5-10.77$ мас.%. Полученное органическое вещество варьирует по окраске от светло- до темно-бурого, сохраняя признаки первично-волокнутой текстуры, но львиный коллаген оказался в среднем несколько светлее (рис. 20).

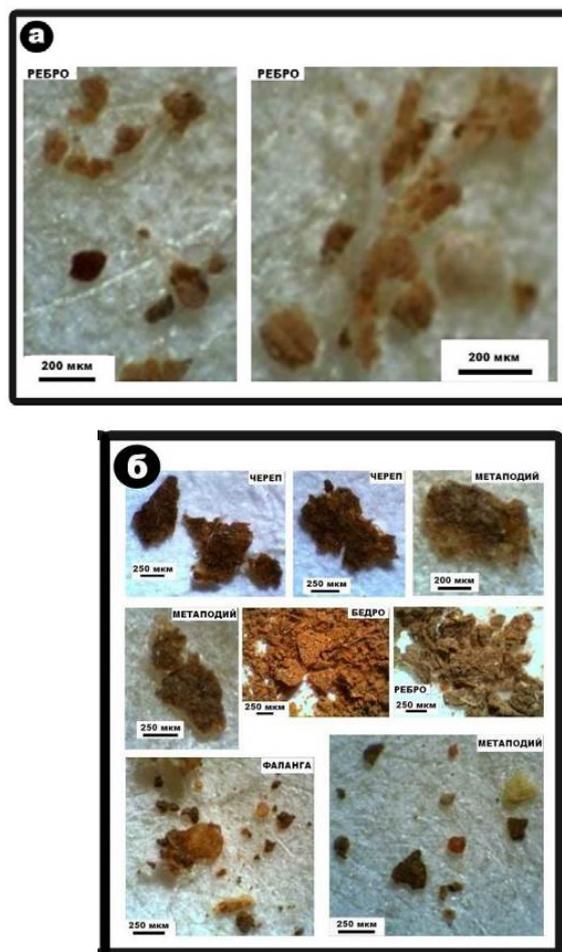


Рис. 20. Внешний вид коллагена, выделенного из иманайских пещерных костей

По валовому химическому составу (табл. 10) костный коллаген львов и медведей в целом аналогичен, хотя в некоторых деталях не совпадает. Так, львиный костный коллаген в отличие от медвежьего содержит примесь Cu и Zn , но не содержит примеси Ti и Mn . Кроме того, в львином коллагене в два раза

меньше железа, в три раза меньше калия и в 6–7 раз меньше хлора.

Элементный состав коллагена, определенный методом газовой хроматографии, у львов и медведей несколько различается, коррелируя с отмеченной выше степенью его сохранности в ископаемых костях (мас. %): львы – С = 35.9–28.4 (32.13 ± 5.3), N = 9.3–12.5 (10.5 ± 2.26); медведи – С = 40.1–44.3 (42.23 ± 2.1), N = 14.3–15.9 (15.29 ± 0.8).

Тем не менее атомное отношение C/N в коллагене всех образцов оказалось вполне на уровне приемлемости для изотопных исследований (Ambrose, 1990): львы – 3.71 ± 0.16; медведи – 3.49 ± 0.02.

Изотопно-геохимическая информация и палеоэкологические реконструкции

Изотопный состав анализировался во всех образцах последовательно, сначала в костном биоapatите, а затем в выделенном из того же образца коллагене. Полученные результаты (табл. 11) сопоставлялись с аналогичными данными по костным остаткам, захороненным как в пещерных, так и внепещерных обстановках на территории Западной Европы, Европейской части России и Северной Евразии.

По изотопному составу углерода и кисло-

рода в биоapatите костный детрит иманайских пещерных львов и медведей в сравнении с внепещерными костными остатками плейстоценовых животных является аномальным, отличаясь сильным изотопным утяжелением по обоим элементам (рис. 21).

При этом кости иманайских животных характеризуются изотопной неоднородностью в ряду остеологических разностей. Так, в ряду львиных костей относительное утяжеление изотопного состава углерода и кислорода происходит в последовательности: ребро ↔ позвонки → сесамовидные кости. Утяжеление изотопного состава углерода и кислорода в биоapatите медведей усиливается в последовательности: (челюсть, зубы, фаланги) → (череп, атлант) → (кости метаподия, ребро) → бедро.

Проведенный сравнительный анализ показал, что иманайские кости по изотопному составу биоapatита, хотя и являются особенными, но при этом по степени изотопного утяжеления не лидируют среди пещерных ориктоценозов.

Например, кости пещерного медведя из Печорского Приуралья и костные остатки западно-европейских пещерных львов и медведей характеризуются гораздо большим изотопным утяжелением как по углероду, так и кислороду.

Таблица 10. Валовый химический состав коллагена, выделенного из костей иманайских пещерных львов (1–4) и медведей (5–16), мас. %

№п/п	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	ZnO	CaO	BaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	Сумма
1	492	6.62	Н. о.	0.78	0.75	Н. о.	0.83	0.89	0.18	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.03	Не обн	11.08
2	«	6.63	«	1.07	0.55	«	0.62	0.61	0.53	«	«	«	1.92	0.26	12.19
3	2871	0.35	«	Н. о.	Н. о.	«	Н. о.	Н. о.	Н. о.	«	«	«	«	Н. о.	0.35
4	2879	3.59	«	0.76	«	«	«	«	«	«	0.31	«	«	0.17	4.83
Среднее		4.3	0	0.65	0.33	0	0.36	0.38	0.18	0	0.08	0	0.74	0.11	7.11
СКО		2.99		0.46	0.38		0.43	0.45	0.25		0.15		0.93	0.13	5.55
5	1/2	0.36	«	Н. о.	0.75	«	«	«	«	«	Н. о.	«	«	Н. о.	1.11
6	«	3.76	«	0.74	0.78	«	«	«	«	«	0.36	«	0.67		6.31
7	2	Н. о.	0.33	Н. о.	Н. о.	«	«	«	«	«	0.55	«	1.29	0.35	2.52
8	«	0.49	Н. о.	«	«	«	«	«	«	«	Н. о.	«	0.4	0.84	1.73
9	«	0.94	«	«	0.52	«	«	«	«	«	«	«	Н. о.	0.94	2.4
10	(10+11)/1	2.38	«	0.5	Н. о.	«	«	«	0.71	«	1.08	0.69	1.43	0.18	6.97
11	«	2.68	«	0.47	0.34	«	«	«	0.64	«	Н. о.	0.46	1.41	0.15	6.15
12	«	3.08	«	0.58	Н. о.	«	«	«	0.54	«	«	0.67	1.91	0.18	6.96
13	«	0.31	«	Н. о.	«	«	«	«	Н. о.	«	«	Н. о.	0.79	1.01	2.11
14	«	9.46	«	0.99	1.95	0.41	«	«	«	«	0.5	«	Н. о.	0.77	14.08
15	«	6.59	«	1.37	1.19	Н. о.	«	«	0.96	«	Н. о.	0.53	0.96	2.77	14.37
16	«	10.75	«	2.2	2.17	«	«	«	0.46	«	0.61	Н. о.	0.46	1.18	17.83
Среднее		3.4	0.03	0.57	0.64	0.03	0	0	0.28	0	0.26	0.2	0.78	0.7	6.88
СКО		3.66	0.09	0.68	0.77	0.12			0.36		0.36	0.29	0.64	0.78	5.64

Таблица 11. Изотопные характеристики костного детрита иманайских пещерных львов (1–13) и медведей (14–37), ‰

№ п/п	№ обр.	Остеология	Биоапатит		Коллаген	
			$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$
1	492	Позвонок	-7.11	21.25	-24.51	9.1
2	622	«	-8.86	20.65	-20.7	6.1
3	823	«	-7.98	21.14	-20.0	7.5
4	2847	«	-7.69	22.62	-22.42	6.8
5	2869	«	-6.96	21.62	-24.09	8.3
6	2875	«	-7.52	19.74	-25.6	7.7
7	2411	Ребро	-8.36	21.43	-19.9	7.1
8	2803	«	-7.51	20.08	-19.5	8.2
9	2871	«	-8.24	21.46	-25.73	8.1
10	2987	Сесамовидная кость	-6.95	19.84	-22.7	6.6
11	3111	«	-6.14	21.06	-19.9	7.1
12	3046	«	-8.87	19.57	-22.36	9.6
13	2974	Фаланга	-8.11	20.68	-20.8	10.1
Статистика			-7.8 ± 0.82	20.77 ± 0.91	-22.12 ± 2.28	7.87 ± 1.19
14	7	Премоляр	-6.66	21.77	Не опр.	
15	(10+11)/2	Зуб	-8.65	20.6		
16	11	Премоляр	-7.12	21.35		
17	4/1a	Дентин	-9.41	19.94	-19.6	4.5
18	4/1б	Зубная эмаль	-9.78	20.32	Не опр.	
19	4/2	Клык	-9.48	17.98	-19.6	3.6
20	9	«	-9.3	16.88	Не опр.	
21	8	Бедренная кость	-5.07	22.02	-20.8	4.3
22	9	«	-3.38	28.01	-20.2	5.6
23	8+9	«	-8.64	21.41	-28.72	2.9
24	2	Кость метаподия	-6.64	21.77	-25.61	7.2
25	2	«	-6.64	21.78	-22.68	8.12
26	5	«	0.02	32.41	-21.1	4.8
27	12м	«	-8.65	20.6	-24.92	6.6
28	12м	«	-8.95	19.97	-20.4	4.9
29	1/1	Фаланга	-10.84	19.07	-23.66	5.7
30	10	«	-8.67	22.43	-23.3	3.3
31	10	«	-7.67	21.01	-22.8	3.9
32	12ф	«	-8.95	19.97	-20.4	4.9
33	12ф	«	-8.67	22.43	-23.1	5.9
34	1/2	Череп	-7.36	20.07	-23.13	5.9
35	(10+11)/1	Челюсть	-9.34	19.89	-24.92	5.2
36	3/1	Атлант	-7.97	20.73	-19.3	3.2
37	3/2	Ребро	-6.17	22.39	-20.84	6.1
Статистика			-7.62 ± 2.36	21.5 ± 3.01	-22.51 ± 2.41	5.14 ± 1.42

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлен факт системного изотопного утяжеления углерода и кислорода в биоапатите пещерного костного детрита в сравнении с биоапатитом во внепещерных костных остатках. Очевидно, что такая изотопно-геохимическая особенность пещерных костей обусловлена их кальцитизацией под воздействием углекислотных вод, образующихся за счет карстуемых морских карбонатных пород. Именно возрастанию степени эпигенетической кальцитизации костей за

счет вещества осадочных карбонатных пород и соответствует показанный стрелкой генеральный тренд согласованного изотопного утяжеления углерода и кислорода в пещерных костях на рис. 21. Схематическое уравнение такого диспропорционирования имеет следующий вид: $2\text{H}^{12,13}\text{CO}_3^- + \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}^{13}\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + {}^{12}\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Изотопный состав коллагена в костях иманайских пещерных львов и медведей рассмотрен на фоне аналогичных данных по костному коллагену, волосам и коже плей-

стоценовых и современных млекопитающих. На соответствующей диаграмме (рис. 22) поля данных по иманайским животным занимают вполне закономерные места. Поле данных по иманайским львам совмещается с полями хищников, а поле для иманайских медведей тяготеет к полям преимущественно растительных животных, в частности современных бурых медведей.

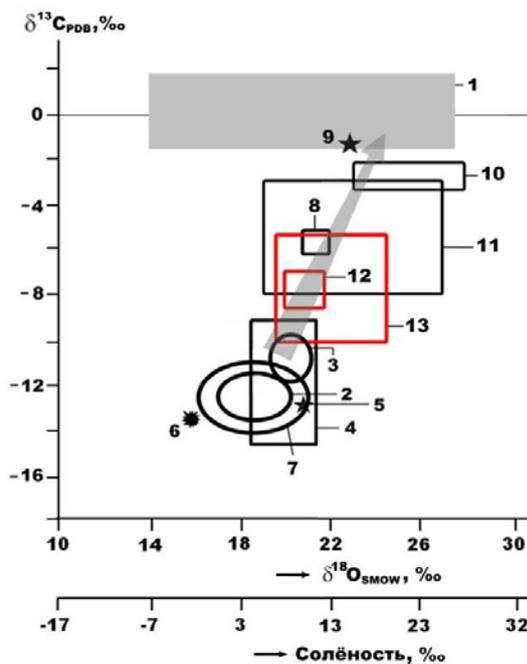


Рис. 21. Изотопный состав биоапатита в ископаемых костях плейстоценовых млекопитающих на фоне морских карбонатных пород: 1 – карбонаты; 2 – мамонтовая фауна Западной Европы (Tutken et al., 2007); 3 – мамонтовая фауна Печорского Приуралья (Silaev et al., 2017); 4, 5 – соответственно мамонтовая фауна и неоплейстоценовый бурый медведь Омского Прииртышья (коллекция А. А. Бондарева); 6 – пещерная гиена с Южного Прибайкалья (обр. от Д. В. Кобылкина); 7 – предголоценовые таймырские мамонты (обр. от Г. В. Шнейдера и Д. Н. Костина); 8, 9 – кости пещерного медведя с Печорского Приуралья с разной степенью кальцитизации; 10, 11 – соответственно пещерные львы и медведи Западной Европы (Tutken et al., 2007); 12, 13 – костный детрит соответственно львов и медведей из пещеры Иманай. Шкала солёности воды построена по данным, вычисленным по уравнению В. Н. Кулешова (Кулешов, Гаврилов, 2001). Стрелкой показан генеральный тренд изотопного утяжеления углерода и кислорода при переходе от ископаемых костей внепещерного захоронения к пещерным костным остаткам

При этом полученные по коллагену иманайских костей изотопные данные свидетельствуют об обитании и львов, и медведей в условиях ландшафтов, переходных от лесов к лесостепям с преобладанием растений с C₃-типом фотосинтеза⁷ (большинство растений в зоне прохладного и умеренно влажного климата). Все это вполне соответствует геологическим палеоландшафтным реконструкциям на территорию Южного Урала в конце неоплейстоцена.

Особое значение имеет сравнение полученных нами «коллагеновых» изотопных данных по иманайским костным остаткам с данными Г. Бошрена с соавторами для до-LGM (50—25 тыс. лет назад) и пост-LGM пещерных львов и медведей Западной Европы (Bocherens et al., 2011). На рис. 22 эти данные показаны после проведенной нами их статистической обработки. В сравнении с результатами по иманайской пещере все поля изотопного состава костного коллагена западно-европейских пещерных львов и медведей сдвинуты в область более изотопно-тяжелого углерода, что отвечает переходу от лесостепных и лугово-степных ландшафтов преимущественно с растениями C₃-типа к саваннам с растениями САМ-типа⁸. При этом обнаруживается, что качество диеты до-LGM популяции западно-европейских пещерных львов вполне сопоставимо с качеством питания иманайских пещерных львов, а вот качество диеты пост-LGM популяции пещерных львов в Западной Европе резко снизилось. Последнее выглядит вполне объяснимо, если учесть постледниковое вымирание мегафауны, служившей пищевой базой для крупных хищников в течение почти всего плейстоцена.

Значительный интерес представляет изотопная реконструкция пищевой цепи пещерных львов. Как известно, в основе таких реконструкций лежат уже хорошо обоснованные сдвиги в изотопном составе углерода и азота при переходе по трофическим цепям от растительных животных к хищникам (De Niro, 1985; Bocherens, Drucker, 2003).

⁷ Тип фиксации углерода в рамках цикла Мелвина Кельвина: большинство растений в условиях холодного и умеренно-тёплого влажного климата.

⁸ Фотосинтез по типу толстянковых растений: умеренно-теплые, засушливые области.

Согласно выводу Г. Бошрена, основной пищевой жертвой до-LGM популяции западноевропейских пещерных львов был молодой пещерных медведей. Проведенные нами расчеты на основании данных Г. Бошрена вполне подтвердили этот вывод (правая стрелка на рис. 22). Аналогичные расчеты с использованием изотопных данных по иманайским пещерным львам показывают, что их пищевой жертвой являлись не пещерные медведи, а с достаточно большой вероятностью шерстистые носороги (левая стрелка на рис. 22). Такой вывод не является особенно оригинальным для неоплейстоцена. Молодь шерстистых носорогов и даже шерстистых мамонтов достаточно часто рассматривается в качестве типичной пищевой жертвы пещерных львов, в частности на территориях Аляски и Северной Евразии (Guthrie, 1968; Turner, 2009; Stuart, Lister, 2011). Хотя, конечно, в случае с иманайскими львами нельзя исключать и таких пищевых жертв, как северный олень и лошади.

В целом, судя по изотопному составу коллагенового углерода и азота, неоплейстоценовые пещерные медведи как в Западной Европе, так и на Южном Урале, были растительноядными животными и вполне могли оказаться (по версии Г. Бошрена) пищей для хищных пещерных львов, если бы, конечно, пересекались с ними по жизни. Однако при этом львы вовсе не были «ужасными хищниками» ни во времена своего существования, ни в проекции на современность. Например, для неоплейстоцена Западной Европы трофическая цепь реконструирована в следующем виде: (растительноядные животные, включая пещерного медведя) → бурый медведь → рысь → лисица → **пещерный лев** → волк → россомаха → пещерная гиена (Bocherens et al., 2011; Bocherens, 2019).

В рамках этой реконструкции пещерный лев находится лишь в середине пищевой цепи, чему соответствуют конкретные изотопные данные как по Западной Европе, так и Евразии (рис. 22). Например, пещерная гиена из Южного Прибайкалья, судя по ее исследованному нами костному коллагену, была более продвинутым хищником, чем евразийские пещерные львы, практически ничем в этом смысле не отличаясь от западноевропейских пещерных гиен.

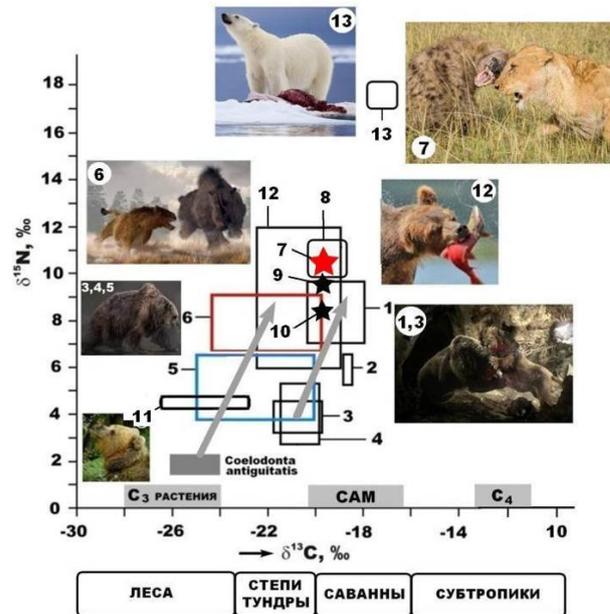


Рис. 22. Изотопный состав костного коллагена, волос и кожи плейстоценовых и современных млекопитающих: 1, 3 и 2, 4 – соответственно до-LGM и пост-LGM популяции пещерных львов и медведей Западной Европы (Bocherens et al., 2011); 5, 6 – соответственно львы и медведи из пещеры Иманай; 7 – пещерная гиена с Южного Прибайкалья (обр. от Д. В. Кобылкина); 8–10 – соответственно пещерная гиена, ископаемые волк и россомаха Западной Европы (Bocherens, 2019); 11 – современные таежные бурые медведи (волосы и кожа); 12 – современные камчатские бурые медведи (волосы и кожа); 13 – современные белые медведи (волосы и кожа). Шкала ландшафтов показана по Г. Бошрену и Д. Дракер (Bocherens, Drucker, 2003)

Как показали проведенные нами исследования, пещерные львы по изотопной диете статистически уступали даже некоторым современным бурым медведям, а именно камчатским, не говоря уже о белом медведе, вероятно, величайшем хищнике кайнозоя. Правда, следует учесть, что значительную долю пищи камчатского бурого медведя составляет тихоокеанская рыба, а рацион питания белого медведя и вовсе состоит из океанской рыбы и зверя, что весьма значительно утяжеляет изотопный состав органического азота. Потреблением рыбы, кстати, можно объяснить и недавно выявленные факты изотопного утяжеления азота в костном коллагене некоторых плейстоценовых пещерных медведей в Западной Европе (Bocherens, Drucker, 2019).

Присутствие древних людей в пещере Иманай

В ходе раскопок в пещере Иманай были обнаружены многочисленные артефакты, диагностированные археологами как каменная индустрия мустьерской эпохи (среднего палеолита), приписываемая поздним неандертальцам. Кроме того, в черном материале из базального горизонта № 12 нами были обнаружены частицы, очень похожие на частицы древесного угля, который может иметь отношение к древним кострищам. Как известно, в настоящее время в качестве признаков таких кострищ археологами рассматриваются «красные глины», «обгоревшие камни или породы», «обугленные кости», «кремни со следами обработки огнем», «зольные пятна», «древесный уголь» (James, 1989; Амирханов и др., 2013). Из этого списка наиболее приемлемым признаком древних кострищ являются, разумеется, частицы древесного угля, но их диагностика требует использования специальной аналитики.

В нашем случае в качестве такой аналитики был выбран метод КР спектроскопии, которым обычно и диагностируют углеродистые вещества (Силаев и др., 2013). Полученные от черных частиц из Иманайской пещеры и частиц современного древесного угля, образовавшегося в результате сгорания древесины на одном из действующих вулканов Курильской островной гряды, спектры были отфильтрованы от сопутствующей люминесценции. После этого в спектрах обнаружилось две рамановские полосы – D (1340 и 1374 см^{-1}) и G (1594 и 1606 см^{-1}) – с харак-

теристиками, отвечающими неметаморфизованному углестому веществу растительного происхождения (рис. 23). Таким образом, обнаруженные в базальном горизонте элювиальных грунтов в иманайской пещере углеродистые частицы оказались именно частицами древесного угля, указывая тем самым на древние кострища и подтверждая факт обитания в пещере Иманай неоплейстоценовых людей. Уже выдвинуты несколько версий использования пещеры Иманай неандертальцами (Паршукова, 2016): в качестве жилища, святилища для отправления культов, ловушки для промысловых животных (например, пещерного медведя), «холодильника» для сохранения охотничьих припасов. В принципе способность палеоантропов к такому социально сложному поведению уже давно не вызывает сомнений (Вишняцкий, 2010; Формозов, 2019), но для конкретного решения этого вопроса в отношении иманайской пещеры необходимо продолжение раскопок с нацеленностью на поиски антропогенных костных останков и последующее их мультидисциплинарное исследование.

Факт обнаружения признаков обитания людей в пещере Иманай далеко (400–500 км) за пределами ареала распространения поздних неандертальцев на территории Западной Европы и Южной Евразии (рис. 24) является сильным подтверждением теории начавшейся примерно 50–40 тыс. лет назад необратимой миграции неандертальцев на север вследствие, прежде всего, изменения климата. В ходе такой миграции Южный Урал вовсе не являлся крайним рубежом. На это ука-

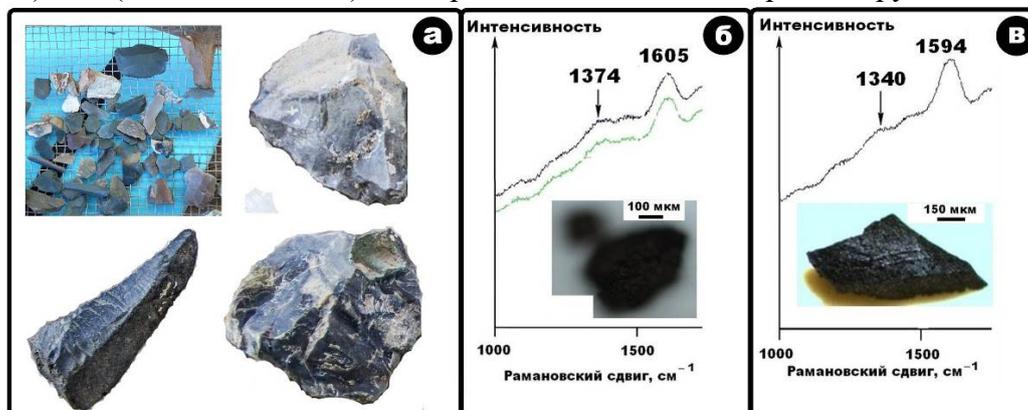


Рис. 23. Орудия культуры мустье (средний палеолит), Иманай (а) и частицы древесного угля из пещеры Иманай (б) и с современного вулкана Курильской островной гряды (в)

зывает комплекс данных, полученных П.Ю. Павловым при раскопках стоянки начала верхнего палеолита Заозерье (Силаев и др., 2019). Более того, обнаружение П.Ю. Павловым на расположенной гораздо севернее стоянке Бызовой многочисленных артефактов, связанных с жизнью и деятельностью палеоантропов (Slimak et al., 2011), показывает, что уже к середине каргинского интерстадиала неандертальцы практически достигли Полярного круга, а возможно, и выходили непосредственно на побережье Арктического океана.

Справедливости ради следует отметить, что каргинский интерстадиал был временем больших миграций на север не только неандертальцев, но и людей современного типа. На последнее, в частности, указывает находка костных останков усть-ишимского человека на территории Омского Прииртышья (Силаев и др., 2017). Местонахождение усть-ишимской кости – на 57° с. ш., т. е. на 1500–2000 км севернее недавней находки современника усть-ишимского человека в пещере Бачо Киро на территории современной Болгарии (Hublin et al., 2020), что считается более естественным местом обитания людей современного типа в позднем палеолите.



Рис. 24. Некоторые стоянки поздних неандертальцев в Европейской части России на фоне ареала их традиционного распространения по территории Западной Европы и Южной Евразии (показан буроватым цветом). Стрелка – направление миграции неандертальцев

Тем не менее следы пребывания современников усть-ишимского человека установлены и на Таймыре – на 72° с. ш., что, действительно, свидетельствует о широком

заселении Арктики людьми современного типа сразу после ранневалдайского оледенения (Pitulko et al., 2016).

Заключение

Полученные экспериментальные данные аргументируют вывод о том, что костные остатки неоплейстоценовых медведей и львов из пещеры Иманай принципиально отличаются практически по всем минералогическим свойствам от аналогичных по возрасту костных остатков, fossilized во внепещерных обстановках.

Иманайский пещерный костный детрит в целом обнаруживает гораздо большую степень вторичных изменений, чем внепещерные костные остатки, что наиболее наглядно выражается в коллофанизации биоапатита и в деградации наноструктуры костей. При этом пещерные кости **многokrратно уступают внепещерным по содержанию иллювирированных в кости минеральных загрязнений.**

Типоморфным признаком пещерных костей является их **интенсивная эпигенетическая кальцитизация**, т. е. замещение первичного биоапатита вторичными карбонатами. Это выражается в 3–5 раз большем содержании CO_2 в костях и в аномально высоких значениях атомного отношения Ca/P , что совершенно не свойственно внепещерному костному детриту. Факт кальцитизации пещерных костей коррелируется с фосфатизацией вмещающих кости грунтов, что объясняется выносом в последние замещенного в костях фосфатного вещества.

В составе исследуемых пещерных костей обнаружены 50 микроэлементов, в том числе элементы-эссенциалы (доля в балансе элементов 25–45 %), физиологически-активные элементы (60–72 %) и элементы-антибионты (0–5 %). Валовая концентрация микроэлементов в иманайских костях в 2–3 раза уступает концентрации микроэлементов во внепещерных костях. Отношение суммарных содержаний элементов-эссенциалов и антибионтов колеблется в пределах 17–158, что гораздо ближе к живым организмам, чем к ископаемым костям, fossilized во внепещерных условиях. Кроме того, пещерные кости кардинально отличаются от вне-

пещерных по всем геохимическим модулям. Все эти геохимические различия обусловлены аномально низким содержанием в пещерных костях микроэлементов, имеющих источник в костеносных грунтах. Таким образом, фоссилизация костей в пещерных условиях принципиально отличается от таковой во внепещерных обстановках **крайне низкой степенью эпигенетического обогащения микроэлементами за счет вмещающей геологической среды.**

Значения рентгеновского индекса кристалличности биоапатита в костях львов и медведей в среднем близки к аналогичным данным, полученным для внепещерных костей, но в 1.5 раза уступают по зубам и клыкам. ИК спектроскопический индекс $I_{\nu_3}[\text{PO}_4] / I_{\nu_3}[\text{CO}_3]$ биоапатита в иманайских костях варьируется в пределах 1.36–3.51, что в среднем на 35–40 % ниже, чем для внепещерных костей. Это коррелируется с фактом значительной кальцитизации пещерных костных остатков.

Иманайские пещерные кости характеризуются на порядок меньшим содержанием $C_{\text{орг}}$ по сравнению с живыми костями и в 1.5–6 раз меньшим по сравнению с внепещерным костным детритом. Выход коллагена из исследованных костных образцов варьируется от 0.5 до 11 вес. %. По составу примесей он различается: львиный костный коллаген в отличие от медвежьего содержит примесь Cu и Zn, но не содержит примеси Ti и Mn. Кроме того, в львином коллагене в два раза меньше железа, в три раза меньше калия и в 6–7 раз меньше хлора. По атомному отношению C/N (3.47–3.87) полученный из костей коллаген находится на уровне, вполне приемлемом для изотопных исследований.

По углероду и кислороду в биоапатите костный детрит иманайских пещерных львов и медведей является изотопно аномально тяжелым, сближаясь с изотопным составом углерода и кислорода в морских известняках. Как показали наши и зарубежные исследования, такая изотопия биоапатита является типоморфным признаком пещерных ориктоценозов, будучи обусловленной эпигенетической кальцитизацией под воздействием углекислотных вод, образующихся в карстующихся карбонатных породах.

Изотопные данные, полученные по коллагену, свидетельствуют об обитании иманайских пещерных львов и медведей в условиях ландшафтов, переходных от лесов к лесостепям с преобладанием растений C_3 по типу фотосинтеза (большинство растений в зоне прохладного и умеренно влажного климата). Результат расчета трофической цепи с использованием изотопных данных по коллагеновому углероду и азоту позволяет предположить, что вероятной пищевой жертвой иманайских пещерных львов в отличие от западно-европейских были не пещерные медведи, а шерстистые носороги.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что при всей общей специфичности костные остатки иманайских львов и медведей по многим свойствам не совпадают. Они статистически расходятся по размерам: обломки скелета львов в среднем почти в три раза крупнее, чем обломки скелета медведей. Львиные и медвежьи кости существенно различаются по химическому и нормативно-минеральному составу иллювирированных минеральных загрязнений, а также по валовому содержанию микроэлементов. Эти кости демонстрируют несколько разную степень измененности физических свойств: в львиных костях биоапатит сильнее коллофанализован, а медвежьи кости отличаются большей степенью дегградации наноструктуры. Кости львов карбонизированы на 15–20 % значительно больше, чем кости медведей, и различаются по парагенезисам микроминералов-примесей: в львиных костях установлены оксиды, кислородные соли (фосфаты) и силикаты, а в костях медведей выявлена гораздо более широкая ассоциация микроминералов – самородные металлы и сплавы, оксиды, кислородные соли (карбонат-сульфаты), силикаты, алюмосиликаты, титаносиликаты. Собственно биоапатит в иманайских костях кристаллохимически тоже нетождественен как в катионной, так и анионной подрешетках. Для львиных костей характерны примеси Zn и Fe, а для медвежьих – Sr и S.

Проведенные исследования выявили и некоторые анатомические различия фоссилизации пещерных костей. Так, **в направлении от зубов к костям скелета снижается**

индекс кристалличности биоапатита, но увеличиваются интенсивность кальцитизации, степень деградация наноструктуры и валовая концентрация микроэлементов.

Совместное нахождение разновозрастного и в разной степени fossilized костного детрита в элювиальных грунтах пещеры Иманай представляет собой очевидный спелеопалеонтологический парадокс. Объяснение этого парадокса может состоять в более молодом, чем кости, возрасте костеносных грунтов, в которых костные остатки переотлагались с перемешиванием. Исходя из климатической истории конца плейстоцена–начала голоцена можно предположить, что упомянутые грунты, будучи результатом растворения карстующихся известняков, образовались не раньше 15–10 тыс. лет назад. Если принять такую гипотезу, то следует допустить и то, что до захоронения в элювиальных грунтах костные остатки львов и медведей в течение соответственно 32–28 и 25–20 тыс. лет назад подвергались fossilization в особых условиях внутрипещерной атмосферы и капельной углекислотной гидросферы. Время такой fossilization можно определить как этап спелеовыветривания, который позже сменился этапом fossilization в грунтах (рис. 25).



Рис. 25. Схема хронологии и этапности пещерной fossilization костных остатков плейстоценовых млекопитающих на примере пещеры Иманай

Именно разная продолжительность (на 7–8 тыс. лет) этапа спелеовыветривания костных остатков львов и медведей и послужила, вероятно, причиной существенного и системного расхождения их минералого-геохимических свойств.

Обнаруженные в пещерно-элювиальных грунтах каменные артефакты среднего палеолита и частицы древесного угля в базальном горизонте осадочного профиля свидетельствуют об обитании в пещере Иманай поздних неандертальцев далеко за пределами традиционного ареала их распространения на территории Западной Европы и Южной Евразии. Это отражает начавшуюся примерно 50–40 тыс. лет назад миграцию неандертальцев на север, в ходе которой они к концу среднего валдая достигли, по крайней мере в европейской части современной России, Полярного круга.

За аналитическое обеспечение авторы благодарят ведущего инженера, к. г.-м. н. Е.А. Васильева (Санкт-Петербургский горный университет), руководителя лабораторией химии минерального сырья О.В. Кокшарову (ИГ Коми НЦ УрО РАН), с. н. с., к. г.-м. н. Ю.С. Симакову и Ю.В. Глухова (ИГ Коми НЦ УрО РАН), старшего физика М.Ф. Самолюкову, химиков-аналитиков С.Т. Неверова (ИГ Коми НЦ УрО РАН) и Е.А. Туманову (ИБ Коми НЦ УрО РАН). Выражают также признательность д. и. н. П.Ю. Павлову (ИЯЛИ Коми НЦ УрО РАН) и к. г.-м. н. Д.В. Пономареву (ИГ Коми НЦ УрО РАН) за ценное научное консультирование.

Библиографический список

Амирханов Х.А., Бронникова М.А., Таймазов А.И. О следах огня на стоянке олдована Айникаб 1 в Центральном Дагестане // Древнейший Кавказ: перекресток Европы и Азии / ИИМК РАН. СПб., 2013. С. 7–19.

Вишняцкий Л. Неандертальцы: история несостоявшегося человечества. СПб.: Нестор-История, 2010. 312 с.

Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высшая школа, 1960. 541 с.

Вотьяков С.Л., Киселёва Д.В., Щанова Ю.В., Смирнов Н.Г., Садыкова Н.О. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема их относительного возраста. Ч. 2. ИК и радиоспектро-

скопия. Екатеринбург: Изд-во «Голицинский», 2009. 82 с.

Гимранов Д.О., Косинцев П.А., Нурмухаметов И.М., Некрасов А.Е. Первая находка дикообраза (*Hystrix sp.*) и кабана (*Sus scrofa*) в позднем плейстоцене Южного Урала // *Фундаментальные проблемы квартара: Итоги изучения и основные направления исследований: матер. X Всерос. совещания по изучению четвертичного периода.* М.: Геос, 2017. С. 89.

Гимранов Д.О., Котов В.Г., Румянцев М.М., Яковлев А.Г., Сотникова М.В., Нурмухаметов И.М., Сатаев Р.М., Косинцев П.А. Пещера Иманай – новое палеонтологическое и археологическое местонахождение на Южном Урале // *100-летие Палеонтологического общества России. Проблемы и перспективы палеонтологических исследований: матер. 62-й сессии Палеонтологического общества при РАН / ВСЕГЕИ.* СПб., 2016. С. 231–233.

Гимранов Д.О., Котов В.Г., Румянцев М.М., Силаев В.И., Яковлев А.Г., Яковлева Т.И., Зеленков Н.В., Сотникова М.В., Девяшин М.М., Пластеева Н.А., Зарецкая Н.Е., Нурмухаметов И.М., Смирнов Н.Г., Косинцев П.А. Крупнейшее в Евразии захоронение ископаемых львов (*Carnivora, Filidae, Panthera (Leo) ex gr. fossilisprelaea*) // *Доклады РАН.* 2018. Т. 482, № 2. С. 234–237.

Горбунова К.А. Из истории отечественной спелеологии (XVIII век) // *Пещеры.* 1988. Вып. 21. С. 96–104.

Дублянский В.Н., Козлова И.А. К истории изучения пещер Крыма // *Известия Крымского краеведческого музея. Симферополь,* 1994. № 8. С. 7–14.

Иванова В.В., Никольский П.А. О методе стратиграфической привязки фаунистических остатков на основе фракционирования редкоземельных элементов (на примере плейстоцена Северной Якутии) // *Фундаментальные проблемы квартара, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: матер. IX Всерос. совещания по изучению четвертичного периода.* Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2015. С. 184–185.

Кокин А.В., Силаев В.И. О соответствии распределения микроэлементов в составе современных бактерий закону периодичности космогеохимической распространенности химических элементов // *Вестник геонаук.* 2020. № 7. С. 3–8.

Кольфсхотен Т., Маркова А.К., Симакова А.Н., Пузаченко А.Ю. Экосистемы максимального похолодания последнего оледенения (LGM) 24–17 тыс. л. н. // *Эволюция экосистем Европы при переходе от плейстоцена к голоцену (24–18*

тыс. л. н). М.: Тов. науч. изд-во КМК, 2008. С. 459–465.

Кулешов В.Н., Гаврилов Ю.О. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) карбонатных конкреций из терригенных отложений Северного Кавказа // *Литология и полезные ископаемые.* 2001. № 2. С. 187–190.

Оводов Н.Д. Итог 50-летних палеофаунистических исследований пещер Сибири // *Пещеры: охрана, история, современное состояние и перспективы научных исследований в пещерах на территории бывшего СССР* // *Матер. научно-практ. конф. Красноярск,* 2009. С. 54–65.

Паришуква М.Н. Львино-медвежья пещера Иманай: раскопки костного детрита плейстоценовых млекопитающих // *Геолого-археологические исследования в Тимано-Североуральском регионе: доклады 19-й научной конференции.* Сыктывкар: Геопринт, 2016. Т. 19. С. 77–81.

Силаев В.И., Лютоев В.П., Петровский В.А., Хазов А.Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // *Минералогический журнал.* 2013. Т. 35, № 3. С. 33–47.

Силаев В.И., Пономарев Д.В., Симакова Ю.С., Шанина С.Н., Смолева И.В., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Современные исследования ископаемого костного детрита: палеонтология, минералогия, геохимия // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН.* 2016. № 5. С. 19–31.

Силаев В.И., Симакова Ю.С., Паришуква М.Н., Гимранов Д.О. Костеносные элювиальные грунты в Иманайской пещере на Южном Урале // *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского: сб. статей / Перм. гос. ун-т. Пермь,* 2018. Вып. 21. С. 168–184.

Силаев В.И., Пономарев Д.В., Слепченко С.М., Бондарев А.А., Киселёва Д.В., Смолева И.В., Хазов А.Ф. Минералого-геохимические исследования костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включая древнейшего в Северной Евразии сапиенса // *Вестник Пермского университета. Геология,* 2015. Вып. 5 (30). С. 3–27.

Силаев В.И., Слепченко С.М., Бондарев А.А., Смолева И.В., Киселёва Д.В., Шанина С.Н., Мартиросян О.В., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Усть-ишимская кость: минералого-геохимические свойства как источник палеонтологической, палеоантропологической и палеоэкологической информации // *Вестник Пермского университета. Геология.* 2017. Вып. 1 (34). С. 6–30.

Силаев В.И., Шанина С.Н., Смолева И.В., Киселёва Д.В., Чередниченко Н.В., Хазов А.Ф., Турманова Е.А., Павлов П.Ю. Опыт использования

минералого-геохимических свойств костных остатков для реконструкции среды обитания на палеолитической стоянке Заозерье (Средний Урал) // ПАЖМИ. 2019. № 2. С. 35–77.

Смирнов Н.Г., Вотяков С.Л., Садыкова Н.О., Киселёва Д.В., Щапова Ю.В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический анализы. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2009. 118 с.

Сотникова М.В., Гимранов В.О. О находках гигантских львов в мустьерских слоях (поздний плейстоцен) пещеры Иманай (Южный Урал) // Интергративная палеонтология: перспективы развития для геологических целей: матер. LXIII сессии Палеонтологического общества при РАН / ВСЕГЕИ. СПб., 2017. С. 207–208.

Сотникова М.В., Кириллова И.В. Крупный представитель семейства *Felidae Panthera (Leo) ex. gr. Fossilis-spelaea* из черноморского аллювия на нижней Волге (Россия) // Фундаментальные проблемы квартара: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: матер. X Всерос. совещания по изучению четвертичного периода. М.: ГЕОС, 2017. С. 317–318.

Формозов А.А. Из записей о первобытном обществе // ПАЖМИ. 2019. № 1. С. 10–47.

Чикишев А.Г. Пещеры на территории СССР. М.: Наука, 1973. 136 с.

Яковлев А.Г., Яковлева Т.И., Гимранов Д.О. Мелкие позвоночные (земноводные, пресмыкающиеся и млекопитающие) из местонахождения Иманай-1 (Южный Урал) // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: матер. и доклады 11-й межрегион. науч.-практ. конф., посвященной 65-летию Института геологии УНЦ РАН. Уфа, 2016. С. 81–82.

Ambrose S.H. Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis // J. of Archaeology. Science. 1990. Vol. 17. P. 431–451.

Argani A., Jeannet M., Argant J., Erlajeva M. The big cats of the fossil site Chateau Breccia Northern Section (Saone-et-Loire, Burgundy, France): stratigraphy, palaeoenvironment, ethology and biochronological dating // Courier Forschungsinstitut Senckenberg. 2007. Vol. 259. P. 121–140.

Barycka E. Middle and Late Pleistocene *Felidae* and *Hyaenidae* of Poland // Fauna Poloniae New Series. 2008. Vol. 2. 228 p.

Bocherens H. Isotopic insights on cave bear palaeodiet // Historical biology. 2019. Vol. 31, № 4. P. 410–421.

Bocherens H., Drucker D. Trophic level isotopic enrichments for carbon and nitrogen in collagen:

case Studies from carbon and ancient terrestrial ecosystems // International J. of Osteoarchaeology. 2003. Vol. 13. P. 46–53.

Bocherens H., Drucker D.G., Bominigie B., Bridault A., Conard N.J., Cupillard Ch., Germonpre M., Honeisen M., Munzel S.C., Napierala H., Patou-Mathis M., Stephan E., Uerpmann H.-P., Ziegler R. Isotopic evidence for dietary ecology of cave (*Panthera spelaea*) in North-Western Europe: Prey Choice competition and implications for extinction // Quaternary International. 2011. Vol. 246. P. 249–261.

De Niro M. J. Postmortem preservation and alteration of in-vivo bone collagen isotope ratios in relation to palaeodietary reconstruction // Nature. 1985. Vol. 317. P. 806–809.

Gimranov D., Kosintsev P. Quaternary large mammals from the Imanay Cave // Quaternary International. 2020 (Article in print).

Gimranov D.O., Kotov V.G., Rumyanzev M.M., Silaev V.I., Yakovlev A.G., Yakovleva T.I., Zelenrov N.V., Sotnikova M.V., Devyashin M.M., Plasteeva N.A., Zarezkaya N.E., Nurmuhametov N.M., Smirnov N. G., Kosintsev P.A. The Largest in Eurasia Bulking of mineral lives (*Carnivora, Felidae, Panthera (Leo) ex gr. Fossilis-spelaea*) // Doklady Biological Science. 2018. Vol. 482. No. 1. P. 191–193.

Guthrie R.D. Paleoecology of the large mammal community in interior Alaska during the late Pleistocene // Am. Midland Naturalist. 1968. Vol. 79. P. 346–363.

Herwartz D., Tutken T., Jochum K. P., Sander P. M. 2013. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISP-MS analysis // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 103. P. 161–183.

Hublin J.-J., Sirakov N., Aldeias V. et al. Initial Upper Palaeolithic *Homo sapiens* from Bacho Kiro Cave, Bulgaria // Natura. 2020. URL: <https://doi.org/10.1038/s4158.6-020-2259-z>

James S.R. Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence // Current Anthropology (University of Chicago Press). 1989. Vol. 30. No. 1. P. 1–26.

Lindahl T.R. Fossil DNA // Current Biology. 2000. Vol. 10 (17). Doi: 10.1016/S0960-9822(00)00668-0.

Mc Lennan S.M. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58. P. 2025–2033.

Pitulko V.V., Tikhonov A.N., Pavlova E.Y., Nikolsky P.A., Kuper K.E., Polozov R.N. Early human presence in the Arctic evidence from 45000-year-old mammoth remains // Science. 15 Januar 2016. Vol. 351. № 6270. P. 260–263.

Silaev V.I., Ponomarev D.V., Kiseleva D.V., Smoleva I.V., Simakova Yu.S., Martirosyan O.V.,

Vasiliev E.A., Khazov A.F., Tropnikov E.M. Mineralogical-geochemical Characteristic of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as a Source of Paleontological Information // Paleontological Journal. 2017. Vol. 51. No. 13. P. 1395–1421.

Slimak L., Svendsen J.I., Mangerud J., Plisson H., Heggen H. P., Brugere A., Pavlov P. Yu. Late Mousterian Persistence near the Arctic Circle // Science. 2011. Vol. 332. P. 841–844.

Stuart A.J., Lister A.M. Extinction chronology of the cave lion *Panthera spelaea* // Quaternary Science Reviews. 2011. Vol. 30. P. 2329–2340.

Turner A. The evolution of the guild of large carnivore of the middle and late Pleistocene // J. Quaternary Science Reviews. 2009. Vol. 4. P. 991–1005.

Tutken T., Furrer H., Venntmann T.W. Stable isotope compositions of mammoth teeth from Niedorenningen, Switzerland; Implications for the Late Pleistocene climate, environ and diet // Quaternary International. 2007. Vol. 164–165. P. 139–150.

Mineralogical and Geochemical Features of Cave Fossilization of Bone Detritus on the Example of Imanay Cave (South Urals)

V.I. Silaev^a, M.N. Parshukova^b, D.O. Gimranov^c, V.N. Filippov^a, D.V. Kiseleva^d, I.V. Smoleva^a, E.M. Tropnikov^a, A.F. Khazov^a

^aInstitute of Geology Komi SC Ural Branch, Russian Academy of Sciences
54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^bSyktyvkar State University
55 Oktyabrsky Ave., Syktyvkar 167000, Russia

^cInstitute of Plant and Animal Ecology Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
8 March Str., Bld. 202, Yekaterinburg 620144, Russia

^dInstitute of Geology and Geochemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
15 Academician Vonsovsky Str., Yekaterinburg 620016, Russia

First time, the results of complex mineralogical and geochemical studies of fossil bone detritus of Pleistocene mammals from the Imanay Cave (South Urals) were obtained using optical and scanning electron microscopy, a statistical volumetric method for nanoporosity determination, thermal, X-ray structural and X-ray fluorescence analyzes, gas chromatography, IR, Raman and x-ray luminescent spectroscopy, ICP MS, and isotope mass spectrometry. The aim of the research was to obtain experimental data on the nature and degree of fossilization of bone remains in caves, and to assess the possibilities of paleoecological reconstructions from cave fossil bones. The data on the microstructure of bone remains, nanoporosity, chemical composition and concentration of trace elements, X-ray structural and thermal properties, isotopic composition of the mineral, and organic components in bones are discussed. According to the data obtained, fossilization of bone remains in caves is fundamentally different at all levels of structure and composition of fossil bones from those outside caves environments. In particular, cave bones are distinguished by intense epigenetic calcitization, 3–5 times higher CO₂ content and abnormally high Ca/P atomic ratios, but they are many times inferior in terms of the content of illuminated mineral impurities, enrichment in microelements of the host geological environment, content of C_{org} and collagen. According to the isotopic composition of carbon and oxygen in bioapatite, cave bone detritus is abnormally heavy, approaching the isotopic composition of carbon and oxygen in marine limestones. Some paleoecological reconstructions are presented and evidence of the habitation of the late Neanderthals in the Imanay cave is considered.

Key words: *Neopleistocene; South Urals; Imanay cave; cave lions and bears; mineralogical and geochemical studies; peculiarities of cave fossilization of fossil bones; paleoecological reconstructions; late Neanderthals.*

References

Amirkhanov Kh.A., Bronnikova M.A., Taymazov A.I. 2013. O sledakh ognya na stoyanke oldovana Aynikab 1 v Tsentralnom Dagestane [About traces of fire at the site Oldovan Aynikab 1 in Central Dagestan]. In: Ancient Caucasus: the crossroads of Europe and Asia. SPb: IHMC RAN, 2013. pp. 7–19. (in Russian)

Vishnyatskiy L. 2010. Neandertaltsy: istoriya nesostoyavshegosya chelovechestva (Neanderthals: History of Failed Humanity). SPb: Nestor-History, p. 312. (in Russian)

Voynar A.O. 1960. Biologicheskaya rol mikroelementov v organizme zhivotnykh i cheloveka (Biological role of microelements in the body of animals and humans). Moscow: Higher school, p. 541. (in Russian)

- Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V., Smirnov N.G., Sadykova N.O. 2009. Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki iskopayemykh kostnykh ostatkov mlekopitayushchikh i problema ikh otnositelnogo vozrasta. Chast 2. IK- i radiospektroskopiya. [Physical and chemical characteristics of fossil mammalian bone remains and the problem of their relative age. Part 2. IR and radio spectroscopy]. Yekaterinburg: Goschitsky, p. 82. (in Russian)
- Gimranov D.O., Kosintsev P.A., Nurmukhmetov I.M., Nekrasov A.E. 2017. Pervaya nakhodka dikoobraza (*Hystrix sp.*) i kabana (*Sus scrofa*) v pozdnem pleystotsene Yuzhnogo Urala [First discovery of a porcupine (*Hystrix sp.*) and a wild boar (*Sus scrofa*) in the late Pleistocene of the southern Urals]. In: Fundamental problems of the Quaternary: Results of the study and main directions of research. Moscow: GEOS, p. 89. (in Russian)
- Gimranov D.O., Kotov V.G., Rumyantsev M.M., Yakovlev A.G., Sotnikova M.V., Nurmukhmetov I.M., Sataev R.M., Kosintsev P.A. 2016. Peshchera Imanay – novoye paleontologicheskoye i arkheologicheskoye mestonakhozhdeniye na Yuzhnom Urale [Imanay Cave – a new paleontological and archaeological location in the southern Urals]. In: 100th anniversary of the paleontological society of Russia. Problems and prospects of paleontological research: Proceedings of the 62nd session of the Paleontological society of the Russian Academy of Sciences. Saint Petersburg: VSEGEI Publishing, pp. 231–233. (in Russian)
- Gimranov D.O., Kotov V.G., Rumyantsev M.M., Silaev V.I., Yakovlev A.G., Yakovleva T.I., Zelenkov N.V., Sotnikova M.V., Devyashin M.M., Plasteeva N.A., Zaretskaya N.E., Nurmukhmetov I.M., Smirnov N.G., Kosintsev P.A. 2018. Krupneysheye v Yevrazii zakhoroneniye iskopayemykh lvov (*Carnivora*, *Filidae*, *Pantera (Leo) ex gr. fossilis-spelaea*) [The largest burial of fossil lions in Eurasia (*Carnivora*, *Filidae*, *Pantera (Leo) ex gr. fossilis-spelaea*)]. Reports of the Russian Academy of Sciences, 482(2):234–237. (in Russian)
- Gorbunova K.A. 1988. Iz istorii otechestvennoy speleologii (XVIII vek) [From the history of Russian speleology (XVIII century)]. Caves. 21:96–104. (in Russian)
- Dublyanskiy V.N., Kozlova I.A. 1994. K istorii izucheniya peshcher Kryma [To the history of the study of the caves of the Crimea]. Proceedings of the Crimean Museum of Local Lore. 8:7–14. (in Russian)
- Ivanova V.V., Nikolsky P.A. 2015. O metode stratigraficheskoy privyazki faunisticheskikh ostatkov na osnove fraktsionirovaniya redkozemelnykh elementov (na primere pleystotsena Severnoy Yakutii) [On the method of stratigraphic binding of faunal remains based on the fractionation of rare earth elements (on the example of the Pleistocene of Northern Yakutia)]. In: Fundamental problems of the Quaternary, the results of the study and the main directions of further research: Materials of the IX all-Russian meeting on the study of the Quaternary period. Irkutsk: publishing of Institute of geography of the SB RAS, pp. 184–185. (in Russian)
- Kokin A.V., Silaev V.I. 2020. O sootvetstvii raspredeleniya mikroelementov v sostave sovremennykh bakteriy zakonu periodichnosti kosmogeokhimicheskoy rasprostranennosti khimi-cheskikh elementov [On the accordance of the distribution of trace elements in the composition of modern bacteria to the law of periodicity of cosmogeochemical distribution of chemical elements]. Bulletin of Geosciences. 7:3–8. (in Russian)
- Kolfschoten T., Markova A.K., Simakova A.N., Puzachenko A.Yu. 2008. Ekosistemy maksimalnogo pokholodaniya poslednego oledeneniya (LGM) 24–17 tys. In [Ecosystems of maximum cooling of the last glaciation (LGM) 24–17 kyr BP]. In: Evolution of European ecosystems during the transition from the Pleistocene to the Holocene (24–18 kyr BP). Scientific publishing house of KMK, pp. 459–465. (in Russian)
- Kuleshov V.N., Gavrilov Yu.O. 2001. Izotopnyy sostav ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) karbonatnykh konkretyy iz terri-gennykh otlozheniy Severnogo Kavkaza [Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of carbonate nodules from terrigenous deposits of the North Caucasus]. Lithology and useful fossils. 2:187–190. (in Russian)
- Ovodov N.D. 2009. Itog 50-letnikh paleofaunisticheskikh issledovaniy peshcher Sibiri [The result of 50 years of paleofauna research of Siberian caves]. In: Caves: protection, history, current state and prospects of scientific research in caves in the territory of the former USSR. Materials of the scientific-practical conference. Krasnoyarsk, pp. 54–65. (in Russian)
- Parshukova M.N. 2016. Lvino-medvezhya peshchera Imanay: raskopki kostnogo detrita pleystotsenovykh mlekopitayushchikh [Lion-bear cave Imanay: excavations of bone detritus of Pleistocene mammals]. In: Geological and archaeological research in the Timan-North Urals region. Reports of the 19th scientific conference. Syktyvkar. Geoprint. 19:77–81. (in Russian)
- Silaev V.I., Lyutoev V.P., Petrovskiy V.A., Khazov A.F. 2013. Opyt issledovaniy prirodnykh uglerodistykh veshchestv i nekotorykh ikh sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoy spektroskopii [Experience of studying the natural carbonaceous substances and some of their synthetic analogs by the method of Raman spectroscopy]. Mineralogical journal. 35(3):33–47. (in Russian)

- Silaev V.I., Ponomarev D.V., Simakova Yu.S., Shanina S.N., Smoleva I.V., Tropnikov E.M., Khazov A.F.* 2016. Sovremennyye issledovaniya iskopayemogo kostnogo detrita: paleontologiya, mineralogiya, geokhimiya [Modern studies of fossil bone detritus: paleontology, mineralogy, geochemistry]. Bulletin of the Institute of Geology, Komi science center UB RAS. 5:19–31. (in Russian)
- Silaev V.I., Simakova Yu.S., Parshukova M.N., Gimranov D.O.* 2018. Kostenosnye elyuvialnye grunty v Imanayskoy peshchere na Yuzhnom Urale [Bone-Bearing eluvial soils in the Imanay cave in the southern Urals]. In: Problems of mineralogy, petrography and metallogeny: Materials of scientific readings in memory of P. N. Chirvinsky. Issue 21. Perm: Perm University Publishing House, pp. 168–184. (in Russian)
- Silaev V.I., Ponomarev D.V., Slepchenko S.M., Bondarev A.A., Kiseleva D.V., Smoleva I.V., Khazov A.F.* 2015. Mineralogo-geokhimicheskiye issledovaniya kostnogo detrita pleystotsenovykh mlekopitayushchikh, vkluychaya drevneyshego v Severnoy Yevrazii sapiyensa [Mineralogical and geochemical studies of bone detritus of pleistocene mammals, including the earliest in northern Eurasia humans]. Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya, 4(29):6–31. (in Russian)
- Silaev V.I., Slepchenko S.M., Bondarev A.A., Smoleva I.V., Kiseleva D.V., Shanina S.N., Martirosovyan O.V., Tropnikov E.M., Khazov A.F.* 2017. Ust-Ishimskaya kost: mineralogo-geokhimicheskie svoystva kak istochnik paleontologicheskoy, paleoantropologicheskoy i paleoekologicheskoy informatsii [Ust-Ishimsk bone: mineralogical and geochemical properties as a source of paleontological, paleoanthropological and paleoecological information]. Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya. 16(1): 1–25. (in Russian)
- Silaev V.I., Shanina S.N., Smoleva I.V., Kiseleva D.V., Cherednichenko N.V., Khazov A.F., Tumanova E.A., Pavlov P.Yu.* 2019. Opyt ispolzovaniya mineralogo-geokhimicheskikh svoystv kostnykh ostatkov dlya rekonstruktsii sredi obitaniya na paleoliticheskoy stoyanke Zaozerye (Sredniy Ural) [Experience of using the mineral and geochemical properties of bone remains for the reconstruction of the habitat at the Zaozerye Paleolithic site (Middle Urals)]. PAJIS. 2:35–77. (in Russian)
- Smirnov N.G., Votyakov S.L., Sadykova N.O., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V.* 2009. Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki iskopayemykh kostnykh ostatkov mlekopitayushchikh i problema ikh otnositelnogo vozrasta. Chast 1. Termicheskiy i mass-spektricheskiy analizy [Physical and chemical characteristics of fossil mammalian bone remains and the problem of their relative age. Part 1. Thermal and mass spectrometric analyses]. Yekaterinburg. Goschitsky, p. 118. (in Russian)
- Sotnikova M.V., Gimranov V.O.* 2017. O nakhodkakh gigantских lvov v mustyevskikh sloyakh (pozdniy pleystotsen) peshchery Imanay (Yuzhnyy Ural) [About the findings of giant lions in the Mousterian layers (Late Pleistocene) of the Imanay Cave (Southern Urals)]. In: Intergrative paleontology: prospects of development for geological purposes. Proceedings of the LXIII session of the Paleontological society of the Russian Academy of Sciences. Saint Petersburg: VSEGEI, pp. 207–208. (in Russian)
- Sotnikova M.V., Kirillova I.V.* 2017. Krupnyy predstavitel semejstva *Felidae Pantera (Leo) ex. gr. Fossilis-spelaea* iz chernoyarskogo allyuviya na nizhney Volge (Rossiya) [A large representative of the family *Felidae Pantera (Leo) ex. gr. Fossilis-spelaea* from the chernoyarskiy alluvium on the lower Volga (Russia)]. In: Fundamental problems of the Quaternary: results of study and main directions of further research: Mater. X all-Russian conference on the study of the Quaternary period, Moscow: GEOS, pp. 317–318. (in Russian)
- Formozov A.A.* 2019. Iz zapisey o pervobytnom obshchestve [From the records of primitive society]. PAJIS. 1:10–47. (in Russian)
- Chikishev A. G.* Peshchery na territorii SSSR (Caves in the USSR). Moscow: Nauka, 1973. 136 p. (in Russian)
- Yakovlev A.G., Yakovleva T.I., Gimranov D.O.* 2016. Melkie pozvonochnye (zemnovodnye, presmykayushchiyesya i mlekopitayushchiye) iz mestonakhozhdeniya Imanay-1 (Yuzhnyy Ural) [Small vertebrates (amphibians, reptiles and mammals) from the Imanay-1 site (Southern Urals)]. In: Geology, minerals and problems of Geoecology of Bashkortostan, the Urals and adjacent territories. Ufa, pp. 81–82. (in Russian)
- Ambrose S.H.* 1990. Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis. J. of Archaeolog. Science. 17:431–451.
- Argani A., Jeannet M., Argaht J., Erlajeva M.* 2007. The big cats of the fossil site Chateau Breccia Northern Section (Saone-et-Loire, Burgundy, France): stratigraphy, palaeoenvironment, ethology and biochronological dating. Courier Forschungsinstitute Senckenberg. 259:121–140.
- Barycka E.* 2008. Middle and Late Pleistocene *Felidae* and *Hyaenidae* of Poland. Faune Poloniae v.2. New Series, p. 228.
- Bocherens H.* 2019. Isotopic insights on cave bear palaeodiet. Historical biology. 31(4):410–421.
- Bocherens H., Drucker D.* 2003. Trophic level isotopic enrichments for carbon and nitrogen in collagen: case studies from carbon and ancient terrestri-

al ecosystems. *International J. of Osteoarchaeology*. 13:46–53.

Bocherens H., Drucker D.G., Bominigüe B., Bridault A., Conard N.J., Cupillard Ch., Germonpre M., Honeisen M., Munzel S.C., Napierala H., Patou-Mathis M., Stephan E., Uerpmann H.-P., Ziegler R. 2011. Isotopic evidence for dietary ecology of cave (*Pantera spelaea*) in North-Western Europe: Prey Choice competition and implications for extinction. *Quaternary International*. 246:249–261.

De Niro M.J. 1985. Postmortem preservation and alternation of in-vivo bone collagen isotope ratios in relation to palaeodietary reconstruction. *Nature*. 317:806–809.

Gimranov D., Kosintsev P. 2020. Quaternary large mammals from the Imanay Cave. *Quaternary International* (Article in press).

Gimranov D.O., Kotov V.G., Rumyanzev M.M., Silaev V.I., Yakovlev A.G., Yakovleva T.I., Zelenrov N.V., Sotnikova M.V., Devyashin M.M., Plasteeva N.A., Zarezkaya N.E., Nurmuhametov N.M., Smirnov N.G., Kosintsev P.A. 2018. The Largest in Eurasia Bulking of mineral lives (*Carnivora, Felidae, Panthera (Leo) ex gr. Fossilis-spelaea*). *Doklady Biological Science*. 482(1):191–193.

Guthrie R.D. 1968. Paleoecology of the large mammal community in interior Alaska during the late Pleistocene. *American Midland Naturalist*. 79:346–363. doi: 10.2307/2423182

Herwartz D., Tutken T., Jochum K.P., Sander P.M. 2013. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISP-MS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 103:161–183.

Hublin J.-J., Sirakov N., Aldeias V. et al. Initial Upper Palaeolithic *Homo sapiens* from Bacho Kiro Cave, Bulgaria. *Natura*, 581:299–302. doi: 10.1038/s41586-020-2259-z

James S.R. 1989. Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence. *Current Anthropology*. 30(1):1–26.

Lindahl T.R. 2000. Fossil DNA. *Current Biology*. 10 (17), PR616. doi: 10.1016/S0960-9822 (00)00668-0.

Mc Lennan S.M. 1994. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58:2025–2033.

Titulko V.V., Tikhonov A.N., Pavlova E.Y., Nikolsky P.A., Kuper K.E., Polozov R.N. 2016. Early human presence in the Arctic evidence from 45000-year-old mammoth remains. *Science*. 351(6270):260–263.

Silaev V.I., Ponomarev D.V., Kiseleva D.V., Smoleva I.V., Simakova Yu.S., Martirosyan O.V., Vasiliev E.A., Khazov A.F., Tropnikov E.M. 2017. Mineralogical-geochemical Characteristic of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as a Source of Paleontological Information. *Paleontological Journal*. 51(13):1395–1421.

Slimak L., Svendsen J.I., Mangerud J., Plisson H., Heggen H.P., Brugere A., Pavlov P.Yu. 2011. Late Mousterian Persistence near the Arctic Circle. *Science*. 332:841–844.

Stuart A.J., Lister A.M. 2011. Extinction chronology of the cave lion *Panthera spelaea*. *Quaternary Science Reviews*. 30:2329–2340.

Turner A. 2009. The evolution of the guild of large carnivore of the middle and late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*. 4:991–1005.

Tutken T., Furrer H., Venntmann T.W. 2007. Stable isotope compositions of mammoth teeth from Niedorweningen, Switzerland; Implications for the Late Pleistocene climate, environ and diet. *Quaternary International*. 164–165:139–150.