

Н.А. Кулик¹, М.Б. Козликин^{1✉}, Л.В. Мирошниченко²,
М.В. Шуньков¹

¹Институт археологии и этнографии СО РАН
Новосибирск, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kmb777@yandex.ru

Влияние фосфатной минерализации отложений на сохранность каменных артефактов (по материалам Денисовой пещеры)

В результате geoхимических исследований рыхлых отложений в восточной галерее Денисовой пещеры установлено, что продукты разложения гуano летучих мышей вызвали аутогенную фосфатную минерализацию осадка. Наиболее интенсивные изменения субстрата отмечены в ближайшем к источнику реагентов слое 9, содержащем артефакты средней стадии верхнего палеолита. Помимо рыхлого осадка и обломков коренного известняка geoхимическому преобразованию подверглись каменные артефакты и костные остатки, залегавшие в зонах развития фосфатов. Изменения, наиболее выраженные на каменных артефактах из слоя 9, рассматриваются в качестве «модельных» для характеристики преобразования силикатных пород в процессе постседиментационной фосфатизации в целом. Для детального анализа использовалась выборка каменных изделий, включающая нуклеусы, сколы и орудия. Каменные артефакты из зон фосфатной минерализации имеют мощную белую реакционную кайму. Минеральный состав изначальной породы и новообразований в кайме определялся наблюдением в петрографических шлифах и с помощью рентгенофазового анализа. Присутствие в побелевшей наружной зоне артефактов органического вещества и фосфата инглишита свидетельствует о разложении сильными органическими и фосфорными кислотами силикатных пород артефактов, в частности полевых шпатов. Образующаяся при этом аморфная кремнекислота частично выносилась, что обусловило пористость измененной зоны вплоть до образования рыхлой белой каймы. Проявление изменений на силикатных породах артефактов означает, что реагенты, вызвавшие эти изменения, были весьма агрессивны и реакционноспособны. Очевидно, что их воздействие на погребенные вместе с артефактами кости должно быть еще более значительным.

Ключевые слова: Денисова пещера, плейстоцен, голоцен, гуано летучих мышей, аутогенная фосфатная минерализация, каменные артефакты.

Natalia A. Kulik¹, Maxim B. Kozlikin^{1✉}, Leonid V. Miroshnichenko²,
Michael V. Shunkov¹

¹Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS,
Novosibirsk, Russia

²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
Novosibirsk, Russia
E-mail: kmb777@yandex.ru

Impact of Phosphate Mineralization of Sediments on the Preservation of Stone Artifacts (Based on Evidence from Denisova Cave)

Geochemical analysis of loose sediments in the East Chamber of Denisova cave has shown that the degradation products of bat guano caused authigenic phosphate mineralization of sediments. The most intensive changes in the substrate were observed in layer 9. This layer was the nearest to the source of reagents and contained the finds attributed to the Middle Upper

Paleolithic. Not only loose sediments and fragments of bedrock limestone, but also stone artifacts and bone remains deposited in phosphatic areas underwent geochemical transformation. The most clearly observable changes in stone artifacts from layer 9 are referred to as “model” changes for describing the transformation of silicate rocks in the process of post-depositional phosphatization as a whole. A detailed analysis was conducted based on a sample of lithic artifacts which includes cores, flakes, and tools. Stone artifacts recovered from phosphate mineralization areas had thick white reaction rim. The mineral composition of the original rock and new formations in the rim were determined through visual analysis of petrographic thin sections and X-ray diffraction analysis. The presence of organic matter and engilshite – a phosphate mineral – in the whitened outer zone of the artifacts indicates decomposition of silicate rocks and particularly feldspars, used for manufacturing these artifacts, resulting from the impact of strong organic and phosphoric acids. The resulting amorphous silicic acid was partly carried away, resulting in porosity of the modified zone up to the emergence of loose white rim. Development of alterations on silicate rocks used for producing the artifacts indicates that the reagents which caused these changes were very aggressive and reactive. It is evident that their impact on bones buried with the artifacts should be even greater.

Keywords: Denisova cave, Pleistocene, Holocene, bat guano, authigenic phosphate mineralization, stone artifacts.

На материалах из голоценовых и плейстоценовых отложений Денисовой пещеры впервые на территории России была изучена аутигенная фосфатная минерализация. Установлено, что формирование фосфатов в восточной галерее связано с процессами биодеградации горизонтов гуано насекомоядных летучих мышей, обитавших в пещере [Шуньков и др., 2018]. Помимо рыхлого осадка и обломков коренного известняка, геохимически изменению подверглись каменные артефакты и костные остатки, залегавшие в зонах развития фосфатов. Участки минерализации сосредоточены в центральной части галереи, в то время как отложения возле стен пещеры практически не подверглись этому процессу. Наиболее интенсивное преобразование связано с верхней частью плейстоценовой толщи, представленной слоями 9, 11.1 и 11.2, содержащими артефакты средней, ранней и начальной стадий верхнего палеолита соответственно. Каменные артефакты из зон фосфатной минерализации имеют мощную белую реакционную кайму, неплотную и хрупкую, разрушение которой приводит к сильному сглаживанию поверхности артефакта, что не позволяет определить характер дорсальной огранки скола (см. рисунок, 1).

Поскольку ранее установлено, что источником фосфатов была толща гуано летучих мышей, деградировавшая на уровне слоя 8 [Там же], изменения, наиболее выраженные на каменных артефактах из подстилающего слоя 9, рассматриваются в качестве «модельных» для характеристики преобразования силикатных пород в процессе постседиментационной фосфатизации в целом. Для детального анализа использовалась выборка из 33 экз., включающая нуклеусы, сколы и изделия с вторичной обработкой.

Посредством наблюдений под бинокулярной лупой установлено, что изменение артефактов распространялось от их поверхности вглубь силикатной породы с образованием в ее приповерхностной части белой зоны толщиной от 0,2 до 1,0–2,0 мм

(см. рисунок, 4–6), реже – более мощной каймы (см. рисунок, 2). Белая зона зачастую окаймляет весь артефакт, что сильно затрудняет, а часто делает невозможной бинокулярную диагностику исходного каменного сырья. Поэтому для определения последнего использовались наблюдения в петрофикационных шлифах и рентгенофазовый анализ (РФА), которым диагностировался также минеральный состав новообразований в белой кайме измененной породы.

В анализируемой выборке четыре артефакта изготовлены из кислых эфузивов. Материалом для 28 изделий служили тонко- и мелкозернистые осадочные породы: алевролиты, песчанистые алевролиты и мелкозернистые песчаники, преимущественно олигомиктовые (главные минералы – кварц и полевые шпаты), с разным содержанием амфибала-актинолита, хлорита и слюды (мусковита и хлоритизированного биотита) – минералов, характерных для зеленосланцевой фации метаморфизма осадочных пород района Денисовой пещеры [Природная среда..., 2003]. Белая кайма отмечена и на артефакте из мелкопятнистого роговика, возникшего из тех же осадочных пород в контактовом ореоле Башелакского гранитоидного интрузива. Наиболее интенсивное преобразование зафиксировано на изделиях из олигомиктовых осадочных пород. Для его более детального изучения в шлифах и методом РФА использовались малоинформационные с археологической точки зрения продукты расщепления из этого сырья.

На свежих фасетках (см. рисунок, 2, 4–6) на отщепах с наружной белой зоной видно, что она имеет резкую, но неровную границу с темно-серой породой внутренней части артефакта. Мощность зоны варьирует даже в одном образце. По артефактам, для которых зафиксировано положение относительно направления силы тяжести, заметно, что толщина зоны на их верхней стороне значительно больше, чем на нижней (см. рисунок, 2). Это служит объективным подтверждением поступления реагентов,



Образцы каменных артефактов с реакционной каймой из зон фосфатной минерализации в слое 9 восточной галереи Денисовой пещеры.

вызывавших изменение, сверху. В случае изменения с образованием более мощной каймы, в ней отмечаются включения очень мелких зерен остаточных минералов исходной породы, а новообразованное белое вещество, помимо равномерно тонкодисперсного агрегата, иногда наблюдается в виде коротких микрощестиков или волокон.

В эффузивных породах интенсивного образования белой каймы нет или же она проявлена лишь в отдельных полосах флюидальной текстуры, создавая при максимальном развитии контрастный серо-белый пятнистый узор на поверхности артефакта (см. рисунок, 3). Кроме того, изменения наблюдались вокруг порфировых вкрапленников кварца и особенно – полевого шпата, который также белеет со снижением твердости.

Поскольку материал из приповерхностных белых зон отщепов представлял собой смесь тонкодисперсных новообразований и остаточных минералов исходной силикатной породы, наиболее информативным для диагностики продуктов изменения оказался метод РФА. С его помощью

было проанализировано 13 артефактов, преимущественно из средней части измененного фосфатизацией слоя 9, а также из его кровли и подошвы (см. таблицу).

Рентгенофазовому анализу предшествовала проверка проб белой каймы на наличие фосфора, а также карбонат-иона, чтобы исключить присутствие материала отлагавшихся поверх артефактов карбонатных корочек. В результате установлено, что от кальцитовых новообразований белый материал, образованный за счет силикатной породы, отличается отрицательной реакцией с HCl на CO_3 -ион и отчетливой положительной реакцией с молибдатом аммония на фосфор. При этом кроме (или вместо) специфичного для фосфора желтого окрашивания наблюдалось интенсивное синее окрашивание, указывающее на присутствие в пробе не только фосфора, но еще и его восстановителя – органического вещества, восстанавливающего образующуюся в реакции фосфорно-молибденовую соль аммония до молибденовой сини [Пешкова, Громова, 1976].

Состав исходной породы и новообразований в образцах каменных артефактов из зон фосфатной минерализации в слое 9 восточной галереи Денисовой пещеры

№ п/п	Положение образца в слое	Реликтовые минералы исходной породы	Новообразования		
			Фосфаты	Органическое вещество	Иные
1	Кровля	кв.	РАВ, апатит (НСК), крандаллит	бензол-сульфонат натрия	кальцит, гипс
2	Средняя часть	кв., пл., КПШ, амф., сл.	инглишит	OB+	—
3	То же	кв., пл., КПШ, сл.	»	OB++	анкерит/доломит, арагонит
4	»	кв., пл., КПШ, амф.	»	OB+	—
5	»	кв., сл., КПШ, пл., амф.	»	»	—
6	»	кв., КПШ, амф., сл.	инглишит, апатит	OB+/-	анкерит/доломит
7	»	кв., пл., амф., сл.	—	—	То же
8	»	кв., пл., КПШ, хл., пр., каол., нон.	апатит (НСК)	OB-	—
9	»	кв., сл., пл., КПШ, пир.	P+	OB+	тодорокит
10	»	кв., пл., сл.	инглишит	—	—
11	»	сл., кв., пл., КПШ	P+	OB+/-	гипс
12	»	пл., кв., амф., КПШ, сл.	P++	OB++	»
13	Подошва	пл., КПШ, кв., амф.	РАВ	—	—

Примечания: кв. – кварц; пл. – плагиоклаз; КПШ – калиевый полевой шпат; амф. – амфибол; сл. – слюда; хл. – хлорит; пр. – пренит; каол. – каолинит; нон. – нонтронит; РАВ – рентгеноаморфное вещество; OB – органическое вещество; P – фосфор; апатит (НСК) – карбонат-гидроксилапатит низкой степени кристалличности; крандаллит $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$; инглишит $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Ca}_{10}\text{Al}_{15}(\text{OH})_7(\text{PO}_4)_{21} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; бензолсульфонат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_3\text{S}$; кальцит, арагонит CaCO_3 ; гипс $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; анкерит/доломит $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{CO}_3]_2$; тодорокит $(\text{Mn},\text{Mg},\text{Ca},\text{Ba},\text{K},\text{Na})_2\text{Mn}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Это свидетельство оказалось важным, поскольку обычно рентгеноаморфное органическое вещество на рентгенограммах при низком содержании в пробах маскируется интенсивно проявленными пиками главных минералов и только изредка прямо фиксируется при большом количестве рентгеноаморфной фазы или по образованию кристаллического бензолсульфоната натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_3\text{S}$. Содержание последнего в пробах продуктов изменения артефактов также очень мало, в отличие от установленного при фосфатизации вмещающего артефакты субстрата [Шуньков и др., 2018].

Для образцов, у которых белая наружная зона не позволяла под бинокулярной лупой определить исходную породу, ее диагностика проводилась в петрографических шлифах. К сожалению, при их изготовлении хрупкая, с плохо связанными друг с другом частицами белая кайма практически полностью удалялась. Вместе с тем изучение шлифов позволило установить, что изменения проникали и в исходную силикатную породу глубже видимого освещения наружной зоны.

Обнаружилось также, что появление каймы обусловлено не только образованием бесцветных продуктов изменения, которые, как и все кристаллические бесцветные вещества, в дисперсном состоянии образуют белый агрегат. Оно связано и с тонкой по-

ристостью, возникающей прежде всего за счет растворения цемента осадочных пород, вследствие чего новообразованные минералы и оставшиеся зерна породы слабо связаны друг с другом. Разрушение связи между зернами исходной силикатной породы особенно заметно при образовании мощной белой каймы, в которой связь между частицами настолько слаба, что материал становится рыхлым, как мел.

В шлифах видно, что порода местами претерпела изменение глубже белой каймы: вблизи нее часть зерен полевых шпатов имеет очень низкое двупреломление, они становятся почти изотропными, а полисинтетическое двойникование плагиоклазов в них едва различимо, что служит признаком частичного разрушения кристаллической решетки. У кварца заметных изменений оптических свойств не наблюдалось. Между ставшими изотропными зернами полевых шпатов присутствуют мелкие, с низким двупреломлением, буроватые в проходящем свете комочки, количество которых резко возрастает в сторону белой зоны, в которой они, соединяясь друг с другом вплотную, делают ее непрозрачной. Очевидно, что это минералы, новообразованные за счет цемента и изменения зерен полевых шпатов осадочной породы. В отщепах небольшой толщины такие изменения за пределами каймы образуют пятна во всем объеме породы.

Судя по наблюдениям в шлифах и реликтовым минералам в измененной зоне, определенным методом РФА, изначальный минеральный состав пород артефактов, подвергшихся изменению, практически одинаков во всех проанализированных образцах. Это главные: кварц, плагиоклаз, калишпат (\pm амфибол) – и второстепенные (часто в виде незначительной примеси): амфибол, слюда, хлорит. В одном образце среди второстепенных минералов обнаружены также пренит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (OH)₂, нонтронит $\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})[\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{1.67}\text{O}_{10}]$ (OH)₂ и каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Так как эта проба была взята из белой каймы породы, пересеченной тонкой жилкой с почковидным сложением, характерным для пренита – низкотемпературного гидротермального минерала, а нонтронит и каолинит типичны для кор выветривания, то присутствие этих минералов вполне уместно в гальке исходного каменного сырья и не связано с процессом фосфатизации. К реликтовым акессорным минералам исходной породы отнесен и пирит в образце № 9, поскольку образование сульфида невозможно в окислительной среде одновременно с водным оксидом марганца тодорокитом. Среди новообразованных по силикатным породам минералов в большинстве анализированных проб присутствуют фосфаты в количестве, достаточном для определения методом РФА их минеральной формы. При низком же их содержании она не устанавливается, несмотря на положительную реакцию пробы на фосфор.

Обращает на себя внимание тот факт, что в 6 из 13 проанализированных образцов минеральная форма фосфатов одна и та же – это сложный водный фосфат инглишит – $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Ca}_{10}\text{Al}_{15}(\text{OH})_7(\text{PO}_4)_{21}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, который лишь в образце № 6 сопровождается апатитом. При изменении артефактов в более глубоких слоях среза инглишит не зафиксирован, для них характерно образование собственно-кальциевых фосфатов: апатита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$, в т.ч. апатита низкой степени кристаллизации (даллита), который часто ведет себя как рентгеноаморфное вещество, крандаллита $\text{CaAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ и брушита $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Присутствие фосфатов и сопутствующего им органического вещества в наружной побелевшей зоне артефактов при редком сопровождении сульфатом кальция – гипсом означает, что наиболее активными реагентами, вызвавшими изменение силикатных пород артефактов, являлись фосфорные и органические кислоты, поступавшие из вышележащего слоя 8.

Известно, что наиболее сильная из фосфорных кислот пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ «переводит в раствор большинство обычно встречаю-

щихся силикатов, входящих в состав руд и пород, а также аморфные гидратированные разновидности кремнезема, в то же время кристаллические формы его (кварц и др.) практически полностью остаются в нерастворенном виде» [Ляликов и др., 1966, с. 123].

Образование в слое 9 инглишита при изменении олигомиктового каменного сырья артефактов может быть связано с близостью к источнику этих сильных реагентов, когда реакционная способность последних наиболее высока и достаточна для растворения цемента кристаллических алломосиликатных осадочных пород с частичным разложением полевых шпатов. О таком механизме образования инглишита свидетельствуют наблюдавшееся в шлифах изменение полевых шпатов вблизи белой каймы и сравнение состава инглишита с составом плагиоклазов $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и калишпата – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, полностью обеспечивающих катионный состав инглишита, что невозможно только за счет других минералов этих пород: глиноzemистой слюды мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (OH,F)₂, амфиболя-актинолита $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ (OH)₂ и хлорита $(\text{Mg},\text{Al})_3[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}]$ (OH)₂· $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$.

Зато состав последних двух находит свое отражение в новообразовании карбоната доломит-анкеритового ряда $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{CO}_3]_2$, сопутствующего инглишиту. То, что карбонаты такого состава, а также арагонит, не отмеченные в исходных олигомиктовых песчаниках и алевролитах этого района, являются новообразованием, подтверждается редкостью среди продуктов изменения артефактов собственно кальциевых фосфатов брушита $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и апатита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$, характерных для образования во вмещающем артефакты осадочном субстрате с большим количеством обломков известняка. Вместе с тем новообразование карбонатов свидетельствует о присутствии среди реагентов угольной кислоты, которая осаждает Са только при недостатке более сильных кислот. Это означает, что проникавшие через поверхность артефактов сильные фосфорные и органические кислоты быстро нейтрализовались в реакциях с силикатной породой, образуя фосфаты, которые препятствовали дальнейшему продвижению этих реагентов вглубь камня.

Поскольку изменение артефактов начинается с поверхности, проникая в них на глубину до 1–2 мм, очевидно, что оно происходило уже в их погребенном состоянии, позже формирования слоя 9, и является эпигенетическим по отношению к палеолитической части памятника. Нахождение в измененной приповерхностной части артефактов из слоя 9 инглишита, отсутствующего среди фосфатов вмещающего субстрата [Шуньков и др., 2018],

надежно свидетельствует о том, что этот фосфат действительно образовался за счет породы артефактов, а не привнесен в нее извне. Это однозначно связывает изменение пород артефактов именно с процессом фосфатизации и дает основание и в остальных случаях присутствия фосфатов в измененной породе артефактов рассматривать их как инситные образования, даже если они аналогичны возникающим при фосфатизации вмещающих артефакты отложений.

Проявление изменений на силикатных породах артефактов означает, что реагенты, вызвавшие эти изменения, были весьма агрессивны и реакционноспособны. Очевидно, что их воздействие на погребенные вместе с артефактами кости должно быть еще более значительным. Это подтверждается полным отсутствием костных остатков в зонах наиболее интенсивной фосфатизации отложений. В ряде случаев на таких участках фиксировались только крупные фрагменты стенок трубчатых костей, которые перешли в рыхлое порошкообразное состояние. Костные остатки из зон, прилегающих к участкам развития фосфатов, более прочные, однако имеют худшую сохранность, чем образцы из недеформированных участков отложений. Возможно, этими процессами объясняется отсутствие ДНК в палеоантропологическом образце *Денисова 16* из слоя 9, а также значительное омоложение дат для образцов костей из участков фосфатизации в слое 11 [Reich et al., 2010]. Дальнейшее исследование феномена аутигенной фосфатной минерализации в Денисовой пещере должно способствовать решению этих вопросов.

Список литературы

Ляликов Ю.С., Ткаченко Н.С., Добржанский А.В., Сакуров В.И. Анализ железных, марганцевых руд и агломератов. – М.: Металлургия, 1966. – 312 с.

Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.

Природная среда и человек в палеолите Горного Алтая / А.П. Деревянко, М.В. Шуньков, А.К. Агаджанян, Г.Ф. Барышников, Е.М. Малаева, В.А. Ульянов, Н.А. Кулик, А.В. Постнов, А.А. Аноин. – Новосибирск: Издво ИАЭТ СО РАН, 2003. – 448 с.

Шуньков М.В., Кулик Н.А., Козликин М.Б., Сокол Э.В., Мирошниченко Л.В., Ульянов В.А. Фосфатная минерализация плейстоцен-голоценовых отложений восточной галереи Денисовой пещеры // Докл. АН. – 2018. – Т. 478, № 3. – С. 318–322.

Reich D., Green R.E., Kircher M., Krause J., Patterson N., Durand E.Y., Viola B., Briggs A.W., Stenzel U., Johnson P.L.F., Maricic T., Good J.M., Marques-Bonet T., Alkan C., Fu Q., Mallick S., Li H., Meyer M., Eichler E.E., Stoneking M., Richards M., Talamo S., Shunkov M.V., Derevianko A.P., Hublin J.-J., Kelso J., Slatkin M., Pääbo S. Genetic history of an archaic hominin group from Denisova cave in Siberia // Nature. – 2010. – Vol. 468. – P. 1053–1060.

References

Derevianko A.P., Shunkov M.V., Agadzhanyan A.K., Baryshnikov G.F., Malaeva E.M., Ulianov V.A., Kulik N.A., Postnov A.V., Anoikin A.A. Prirodnaia sreda i chelovek v paleolite Gornogo Altaya. Novosibirsk: IAET SB RAS Publ., 2003, 448 p. (In Russ.).

Lyalikov Yu.S., Tkachenko N.S., Dobrzhanskii A.V., Sakurov V.I. Analiz zheleznykh, margantsevykh rud i aglomeratov. Moscow: Metallurgiya, 1966, 312 p. (In Russ.).

Peshkova V.M., Gromova M.I. Metody absorbtionnoi spektroskopii v analiticheskoi khimii. Moscow: Vysshaya shkola, 1976, 280 p. (In Russ.).

Reich D., Green R.E., Kircher M., Krause J., Patterson N., Durand E.Y., Viola B., Briggs A.W., Stenzel U., Johnson P.L.F., Maricic T., Good J.M., Marques-Bonet T., Alkan C., Fu Q., Mallick S., Li H., Meyer M., Eichler E.E., Stoneking M., Richards M., Talamo S., Shunkov M.V., Derevianko A.P., Hublin J.-J., Kelso J., Slatkin M., Pääbo S. Genetic history of an archaic hominin group from Denisova cave in Siberia. *Nature*, 2010, vol. 468, pp. 1053–1060.

Shunkov M.V., Kulik N.A., Kozlikin M.B., Sokol E.V., Miroshnichenko L.V., Ulianov V.A. The Phosphates of Pleistocene–Holocene Sediments of the Eastern Gallery of Denisova Cave. *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 478, pt. 1, pp. 46–50.

Кулик Н.А. <https://orcid.org/0000-0002-2641-5517>
Козликин М.Б. <https://orcid.org/0000-0001-5082-3345>
Мирошниченко Л.В. <https://orcid.org/0000-0002-7430-7270>
Шуньков М.В. <https://orcid.org/0000-0003-1388-2308>