

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ НА ИСКОПАЕМЫХ ЗУБАХ ДИКОБРАЗА (ПЕЩЕРА МАХНЕВСКАЯ ЛЕДЯНАЯ, ПЕРМСКИЙ КРАЙ)

Т.В. ФАДЕЕВА, И.И. ЧАЙКОВСКИЙ, Е.П. ЧИРКОВА

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

**Аннотация:** В статье приведено описание минеральных образований на поверхностях ископаемых зубов дикобраза *Hystrix brachyura* и кальцитных обломках, обнаруженных в отложениях последнего межледниковья (MIS 5e) в пещере Махневская Ледяная.

**Ключевые слова:** межледниковье, зубы дикобраза, марганец, фосфаты.

Проблема определения геологического возраста и степени однородности палеонтологического материала актуальна в случаях переотложенных (в результате переноса материала осадочных слоев) или смешанных (роющая деятельность четвероногих хищников) зоогенных отложений. Для решения этой проблемы может быть использован тафономический анализ, в ходе которого исследуются последствия процессов, влияющих на биологический организм после его смерти (Ефремов, 1940), в том числе структурные и химические изменения. Деграция органического вещества в костях увеличивает их пористость, экзогенные элементы из вмещающей породы проникают в кость, тем самым модифицируя ее химический состав. Кроме этого, происходит адсорбция химических элементов на поверхности костей. Все эти процессы приводят к однотипным изменениям внешнего вида и внутренней структуры костных остатков, характеристики которых позволяют выявить геологически одновозрастные фаунистические комплексы позвоночных животных.

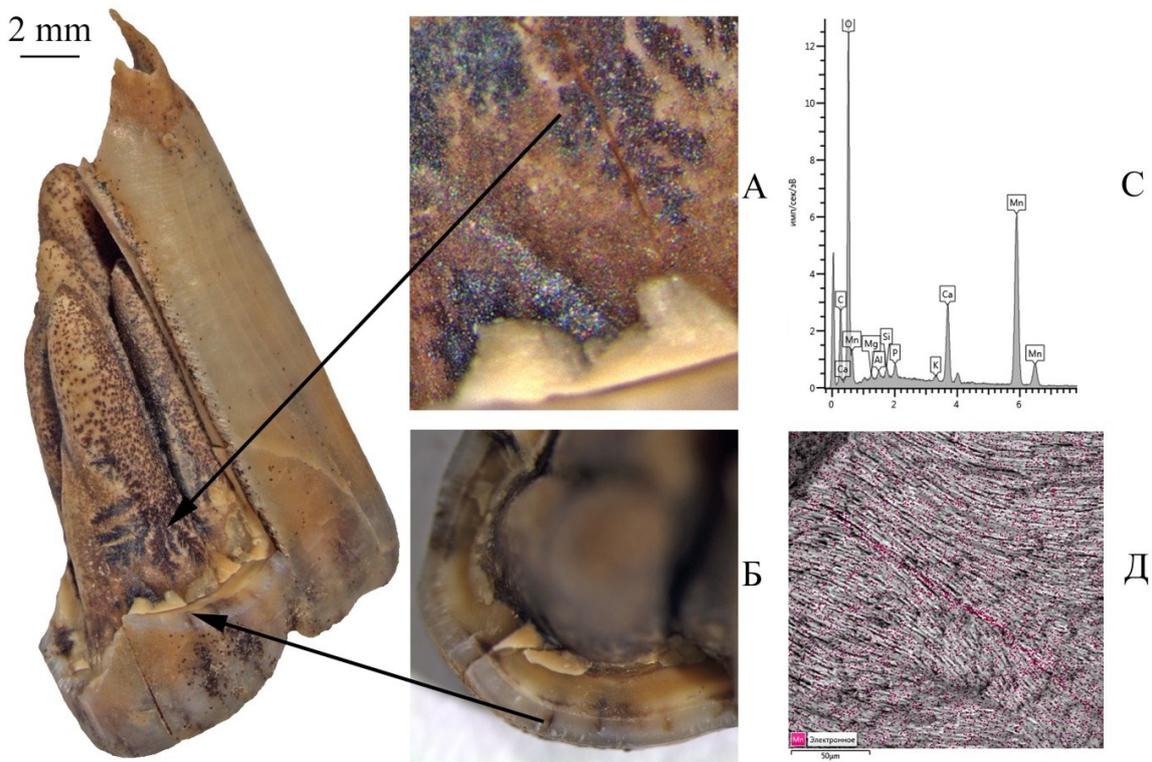
В отложениях пещеры Махневская Ледяная (Пермский край) обнаружены многочисленные костные остатки видов млекопитающих, среди которых определены виды, современные границы распространения которых расположены намного южнее (белобрюхая белозубка *Crocidura leucodon* (Hermann, 1780), лесная соя *Dryomys nitedula* (Pallas, 1778), желтогорлая мышь *Apodemus flavicollis* (Melchior, 1834), малый дикобраз *Hystrix brachyura* Linnaeus, 1758). Кроме того, такие виды не зафиксированы в исследованных зоогенных отложениях нескольких местонахождений середины и конца позднего плейстоцена и голоцена Среднего и Северного Предуралья (Фадеева, Смирнов, 2008). Таким образом, с большой долей вероятности можно предположить, что перечисленные виды обитали на данной территории в начале позднего плейстоцена, в период последнего межледниковья (MIS 5e). Для определения геологического возраста костных остатков дикобраза использовался метод ускорительной масс-спектрометрии (AMS), в результате получена запредельная радиоуглеродная дата  $> 27\,500$  лет. (AA-90664) и дата 41 800 (+600, -500) лет (GrA-35461)). Однако, Дж. Ван дер Плихт, руководитель радиоуглеродной лаборатории в Гронингене (Нидерланды) в комментариях к последнему результату, сообщил, что анализируемый зуб дикобраза содержал очень малое количество коллагена и полученная дата очень близка к запредельной.

В ходе раскопок 2017-2018 годов обнаружены интактные отложения в пещере Махневская Ледяная, из которых извлечены костные остатки четырех типов сохранности. В данной статье мы приводим результаты исследований IV типа сохранности, который характерен для подавляющего большинства костных остатков нижней половины зоогенных отложений. Все кости дикобраза, которые были зафиксированы в «смешанных» и интактных отложениях, отнесены к этому, самому «древнему» из выявленных типов сохранности.

«Оксиды марганца» являются самыми характерными визуальными маркерами костей рассматриваемого типа сохранности. В подавляющем большинстве случаев это точечные минеральные образования разной степени плотности, расположенные как на поверхности костей, так и в диагенетических трещинах. На некоторых костях марганцевые образования представлены дендритными формами или темными пятнами в эмали ископаемых зубов вдоль микротрещин (рис. 1).

В подземных водах марганец обычно присутствует в виде двухвалентного (II) и при испарении воды происходит его осаждение на твердых поверхностях (Pfitzschner and Tütken, 2011). Пирролюзит ( $MnO_2$ ) образуется в процессе окисления гидроксида марганца при прямом контакте с кислородом (Morgan, 2005), при микробном катализе (Mandernack et al., 1995; Bargar et al., 2000, 2009). Минералы гаусманит ( $Mn_3O_4$ ), фейткнехтит ( $\beta MnOOH$ ) и манганит ( $\gamma MnOOH$ ) получаются в результате бактериального окисления (Mandernack et al., 1995). Бактерии *Leptothrix discophora* (Saratovsky et al., 2006), *Bacillus* sp. (Webb et al., 2005) и *Pseudomonas putida* (Villalobos et al., 2003) продуцируют бернессит, который впоследствии может превратиться в пирролюзит.

По результатам химических анализов, полученных на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20, марганцевые образования на зубах характеризуются широкими вариациями состава (Mn 36,17-50,65; O 49,35-61,12; Fe 0-3,00; Ba 0-1,48 мас. %). Примеси железа отмечены в четырех анализах из семи, бария – в одном. Высокое (больше стехиометрии) содержание кислорода позволяет предполагать принадлежность этого соединения к аморфному оксиду ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ) известному как вад или манганогель.



**Рис. 1.** Фрагмент нижнего моляра (m1-2 dex) *Hystrix brachyura* из «смешанных» отложений пещеры Махневская Ледяная (Пермский край). А – дендритная форма марганцевого минерала; Б – марганец в эмали зуба; С – элементный химический состав марганцевого минерала (дендрит); D – элементная карта (EDS) участка эмали зуба

На зубах дикобраза обнаружена минеральная корка фосфатного происхождения с системой мелких трещин (рис. 2). Фосфат обнаружен и в виде плотных корок на обломках известняка (рис. 3). Корки на известняке состоят из нескольких слоев, которые однородны по химическому составу. Их количество невелико (около 10-20 штук на 10 литров породы). Их происхождение вероятно связано с инфильтрацией в грунт биологических жидкостей. Обычно образование фосфатов в пещерах связывают с присутствием гуано летучих мышей или со значительным скоплением костных остатков (Hutchinson, 1950; White and Culver (Eds), 2012). Количество костных остатков летучих мышей в исследованных отложениях дальнего грота незначительно и составляет от 7 до 17 % от общего количества идентифицированных костей мелких млекопитающих. Это свидетельствует о том, что грот использовался летучими мышами в качестве зимнего убежища, однако количество колоний было невелико. Максимальная высота этого грота в среднем около 3 метров, и зимующие летучие мыши в таких условиях легко доступны для хищных млекопитающих. Кости посткраниального скелета летучих мышей в исследованных отложениях очень немногочисленны и фрагментированы. Образование фосфатных корок на костях и кальцитах, в данном случае, вряд ли связано с экскрементным материалом летучих мышей.

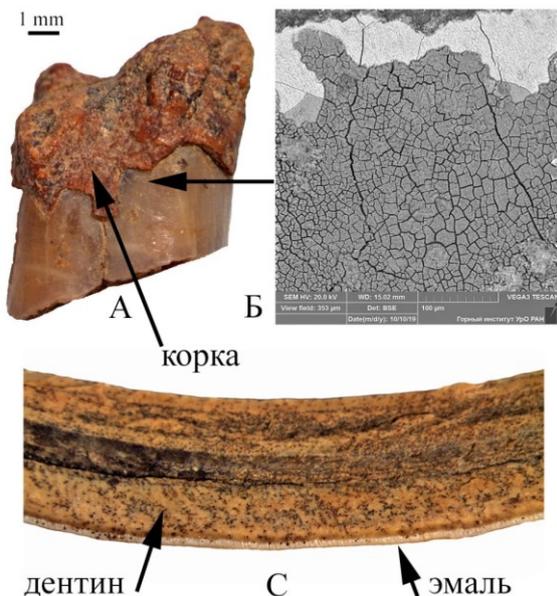


Рис. 2. А – нижний моляр (m1 dex) *Neotoma brachyura* с минеральной коркой;  
Б – минеральная пленка на эмали моляра;  
С – фрагмент резца *Neotoma brachyura*.  
Пещера Махневская Ледяная (Пермский край)

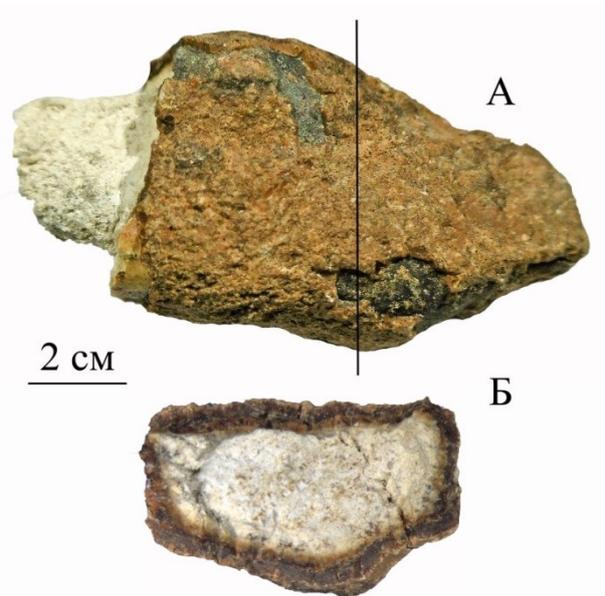


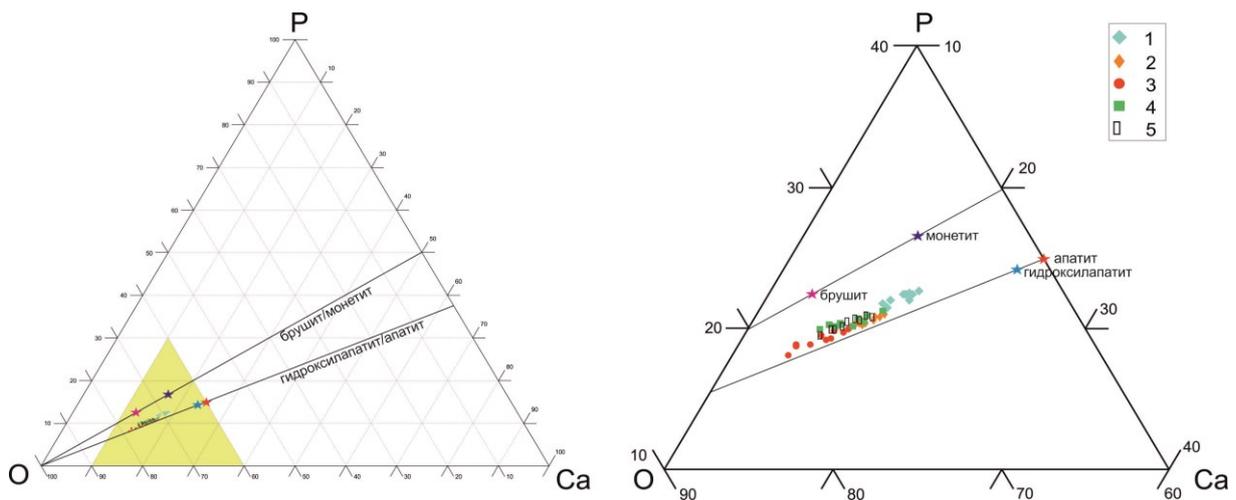
Рис. 3. Внешний вид (А) и внутреннее строение (Б) фосфатной оболочки на обломке известняка.  
Пещера Махневская Ледяная  
(Пермский край)

Среди ископаемых костных остатков крупных млекопитающих в зоогенных отложениях пещеры преобладают кости и зубы малого пещерного медведя *Ursus savini*. Обнаружены молочные зубы и кости новорожденных медвежат. Это указывает на то, что гибель медведей происходила во время зимней спячки и можно предположить, что образование этих минеральных корок и пленок связано с постмортальными процессами. Нельзя исключить и экскрементное происхождение фосфатов (обнаружены кости других крупных и мелких хищных млекопитающих, которые могли использовать данную пещеру в качестве временного логова). Схожие фосфатные образования были обнаружены ранее в пещере Виашерская (Пермский край), в формировании которых предпо-

лагалось растворение костного материала пещерных медведей и отложение фосфата на карбонатном барьере путем замещения обломков известняков (Чайковский, Кадебская, 2010).

Гидроксилапатит ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) и брушит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в списке наиболее распространенных фосфатов, встречающихся в пещерах. Брушит стабилен в слабокислой среде (pH 6) и влажных условиях, при потере воды он превращается в монетит ( $\text{CaHPO}_4$ ). Уменьшение содержания органики и увеличение соотношения Ca/P в фосфатном материале иллюстрирует минеральная последовательность брушит → витлокит ( $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$ ) → гидроксилапатит (White and Culver (Ed), 2012).

Обработка более 50 химических анализов фосфатов позволила показать следующее. Все части зуба, пленки и корки на них, а также оболочки на обломках известняка отвечают по соотношению кальция и фосфора гидроксил-апатиту. Наиболее близкой к теоретическому составу гидроксил-апатита оказалась эмаль, характеризующаяся наиболее кристаллическим строением. Далее следуют менее плотный дентин, минеральные корки на зубах и обломках известняка, а замыкает ряд тонкая трещиноватая пленка. Подобные трещины образующие тонкую сеть характерны для обезвоживающегося коллоидного вещества. Если для костей повышенное, относительно теоретического состава гидроксил-апатита, содержание кислорода может объясняться присутствием коллагена, то для минеральных образований обогащенность кислородом связывается с присутствием воды.



**Рис. 4.** Положение составов исследуемых фосфатов (атом. %) на треугольной диаграмме: 1 – эмаль реза *Hystrix brachyura*, 2 – дентин реза *Hystrix brachyura*, 3 – пленка на эмали моляра *Hystrix brachyura*, 4 – корка на моляре *Hystrix brachyura*, 5 – фосфатная оболочка на обломках известняка. Звездочками показаны теоретические составы фосфатных минералов

Таким образом, продукты жизнедеятельности позвоночных животных и/или растворы, полученные в результате постмортальных процессов в их организмах, приводят к активной миграции фосфора в виде коллоидных растворов во вмещающие пещерные отложения. Предполагается, что состав новообразованных фосфатов (брушит–монетит или гидроксил-апатит) будет определяться не только соотношением Ca/P в экскрементах и костном остатке, но и геохимической обстановкой в пещере расположенной среди известняков богатых кальцием, а минеральная форма оксидов марганца будет указывать на окислительно-восстановительные условия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-44-590001.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ефремов И.А. Тафономия – новая отрасль палеонтологии // Изв. АН СССР. Сер. биологическая. – 1940. – № 3. – С. 405-413.
2. Фадеева Т.В., Смирнов Н.Г. Мелкие млекопитающие Пермского Предуралья в позднем плейстоцене и голоцене. – Екатеринбург: Изд-во Голицынский, 2008. – 171 с.
3. Чайковский И.И., Кадебская О.И. Феномен постплейстоценового фосфоритообразования в Вишерской пещере // Вестн. Перм. науч. центра. – 2010. – № 2. – С. 11-16.
4. Bargar J.R., Tebo B.M., Villinski J.E. In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine Bacillus sp. strain SG-1 // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, № 16. – P. 2775–2778.
5. Bargar J.R., Fuller C.C., Marcus M.A., Brearley A.J., Perez De la Rosa M., Webb S.M., Caldwell W.A. Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal creek, AZ // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73, № 4. – P. 889-910.
6. White W.B., Culver D.C. Encyclopedia of Caves. – <https://doi.org/10.1016/C2010-0-64793-6> – текст: электронный. – Academic Press, 2012. – 966 p.
7. Hutchinson G.E. The biogeochemistry of vertebrate excretion // Bulletin of the American Museum of Natural History. – 1950. – Vol. 96. – 554 p.
8. Mandernack K.W., Post J., Tebo B.M. Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine Bacillus sp. Strain SG-1: evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – Vol. 59, № 21. – P. 4393-4408.
9. Morgan J.J. Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn(II) species in aqueous Solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – Vol. 69, № 1. – P. 35-48.
10. Pfretzschner H.U., Tütken T. Rolling bones – Taphonomy of Jurassic dinosaur bones inferred from diagenetic microcracks and mineral infillings // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2011. – Vol. 310, № 1-2. – P. 117-123.
11. Saratovsky I., Wightman P.G., Pasten P.A., Gaillard J.F., Poepelmeier K.R. Manganese oxides: parallels between abiotic and biotic structures // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128., № 34. – P. 11188-11198.
12. Villalobos M., Toner B., Bargar J., Sposito G. Characterization of manganese oxide produced by Pseudomonas putida strain MnB1 // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – Vol. 67, № 14. – P. 2649-2662.
13. Webb S.M., Tebo B.M., Bargar J.R. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine Bacillus sp. Strain SG-1 // American Mineralogist. – 2005. – Vol. 90, № 8-9. – P. 1342-1357.

УДК 551.435

DOI:10.7242/echo.2019.4.3

РАСЧЕТ ПЛОЩАДЕЙ ЗАКАРСТОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ  
МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ПЕРМСКОГО КРАЯ

М.В. БОГОМАЗ

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** В Пермском крае природный карст и его антропогенные модификации распространены на территориях, сложенных породами карбонатной, сульфатной и соленосной формаций. Интенсивно карстующиеся известняки, доломиты, гипсы, ангидриты и каменная соль в регионе выходят на поверхность или залегают на небольшой глубине на площади более 30 тыс. км<sup>2</sup>, что составляет 18,7% площади края (Максимович, Горбунова, 1958). В пределах восточной окраины Восточно-Европейской платформы и прилегающей зоны Предуральского краевого прогиба закарстованы преимущественно гипсы, ангидриты, известняки, доломиты кунгурского и артинского ярусов нижнего отдела пермской системы. В современной схеме районирования закарстованных территорий Пермского края выделено шесть районов развития преимущественно гипсового и карбонатно-гипсового карста в пределах восточной окраины Восточно-Европейской платформы. Карстопроявления, как правило, приурочены к зонам разрывных нарушений и к литологическим контактам известняков и доломитов с некарстующимися породами [2]. В данной статье приводятся рассчитанные автором площади закарстованных территорий поселений муниципальных районов Пермского края.

**Ключевые слова:** карст, карбонатно-сульфатные породы, литологический тип, опасные геологические процессы, гипсы, Восточно-Европейская платформа, безопасность жизнедеятельности, известняки, доломиты.

**Введение.** Карстующиеся породы широко развиты на территории Пермского края (рис. 1). Общая площадь карстовых районов – 45,9 тыс. км<sup>2</sup>, т.е. они занимают почти треть террито-