

Joanna Trąbska

**MIKROSTRUKTURALNE PRZESŁANKI
DLA OCENY POCHODZENIA I PRZETWORZENIA
CZERWONYCH SUROWCÓW ŻELAZISTYCH („OCHR”)
NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH STANOWISK
PALEOLITYCZNYCH**



Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego

**MIKROSTRUKTURALNE PRZESŁANKI
DLA OCENY POCHODZENIA I PRZETWORZENIA
CZERWONYCH SUROWCÓW ŻELAZISTYCH („OCHR”)
NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH STANOWISK
PALEOLITYCZNYCH**

Joanna Trąbska

**MIKROSTRUKTURALNE PRZESŁANKI
DLA OCENY POCHODZENIA I PRZETWORZENIA
CZERWONYCH SUROWCÓW ŻELAZISTYCH („OCHR”)
NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH STANOWISK
PALEOLITYCZNYCH**



WYDAWNICTWO
UNIwersytetu Rzeszowskiego

Recenzował
prof. dr hab. inż. MACIEJ PAWLIKOWSKI

Opracowanie redakcyjne i korekta
BARBARA PAWLIKOWSKA
BERNADETA LEKACZ

Projekt okładki
WOJCIECH PĄCZEK

Opracowanie techniczne, łamanie
DOROTA KOCZĄB

Korekta techniczna
EWA KUC

Fotografie na okładce:

Po lewej stronie: kobieta z Etiopii (fot. A. Ronen).
Po prawej w górnej części: piaskowiec dolnotriasowy z Wlenia (fot. autorka),
w lewym dolnym rogu: mikrofotografia SEM rozetowego hematytu
ze stanowiska Gönnersdorf (fot. B. Trybalska).

© Copyright by
Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego
Rzeszów 2015

ISBN 978-83-7996-138-2

1131

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU RZESZOWSKIEGO
35-959 Rzeszów, ul. prof. S. Pigoń 6, tel. 17 872 13 69, tel./faks 17 872 14 26
e-mail: wydaw@univ.rzeszow.pl; <http://wydawnictwo.univ.rzeszow.pl>
wydanie I, format A4, ark. wyd. 19,50, ark. druk. 24, zlec. red. 107/2013

Druk i oprawa: Drukarnia Uniwersytetu Rzeszowskiego

SPIS TREŚCI

Wykaz oznaczeń i wybranych określeń użytych w tekście	7
1. Czerwone surowce żelaziste w prehistorii	9
2. Terminologia, przedmiot i cel badań	13
3. Problemy badań pochodzenia czerwonych surowców żelazistych	16
4. Morfologia kryształów i wielkość krystalitów hematytu w świetle dotychczasowych badań przyrodniczych	19
5. Morfologia kryształów i wielkość krystalitów hematytu w świetle dotychczasowych badań zabytków archeologicznych	26
6. Problemy badań (mikro)zabytków przetworzonych	31
7. Metody badań skał hematytosytnych i czerwonych (mikro)artefaktów żelazistych	35
8. Materiał z odsłoneń oraz hematyt syntetyczny	37
9. Materiał ze stanowisk	45
10. Postać krystaliczna hematytu jako cecha dystynktywna. Przegląd skał hematytosytnych różnego pochodzenia	51
11. Wielkość krystalitów hematytu jako cecha dystynktywna. Przegląd skał hematytosytnych różnego pochodzenia	69
12. Zwiertzeliny i ich skały macierzyste – porównanie pokroju hematytu i wielkości jego krystalitów	78
13. Identyfikacja surowca skał utartych	85
14. Cechy przegrzanych czerwonych surowców żelazistych	92
15. Zastosowanie uzyskanych wyników do rozwiązywania problemów związanych z czerwonymi (mikro)surowcami żelazistymi ze stanowisk archeologicznych – homogeniczność zespołów i pochodzenie surowca ...	102
16. Zastosowanie uzyskanych wyników do rozwiązywania problemów związanych z czerwonymi surowcami żelazistymi ze stanowisk archeologicznych – identyfikacja (mikro)artefaktów przepalonych	133
17. Zastosowanie uzyskanych wyników do rozwiązywania problemów związanych z czerwonymi surowcami żelazistymi ze stanowisk archeologicznych – przetworzenia (mikro)artefaktów różne od przepaleń	142
18. Wnioski	151
19. Aneks	152
20. Bibliografia	172
21. Summary	184

WYKAZ OZNACZEŃ I WYBRANYCH OKREŚLEŃ UŻYTYCH W TEKŚCIE

1. Akronimy nazw metod badań, inne oznaczenia związane z metodami badań

EDS – spektroskopia z dyspersją energii (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

FTIR, μ FTIR – fourierowska spektroskopia i mikrospektroskopia w podczerwieni (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

PLM – mikroskopia polaryzacyjna w świetle przechodzącym (Polarised Light Microscopy)

PX – polaryzatory skrzyżowane

P// – polaryzatory równoległe

RLM – mikroskopia polaryzacyjna w świetle odbitym (Reflected Light Microscopy)

SEM – elektronowa mikroskopia skaningowa

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa

XRD, μ XRD – rentgenowska analiza (lub mikroanaliza) dyfrakcyjna (X-Ray Diffraction Analysis)

2. Jednostki długości

Å – angstrom, jednostka długości równa 1×10^{-10} m, $1 \text{Å} = 0,1 \text{ nm}$

nm – nanometr, 1×10^{-9} m

μm – mikrometr, 1×10^{-6} m

3. Kody stanowisk i prób z nich pochodzących

DVI – kod stanowiska Dolní Věstonice I oraz oznaczenia próbek z niego pochodzących (np. DVI 100)

Dz-35 – kod stanowiska Dzierżysław-35 oraz oznaczenia próbek z niego pochodzących (np. Dz-35 100)

Gon – kod stanowiska Gönnersdorf oraz oznaczenia próbek z niego pochodzących (np. Gon-100)

Mon – kod stanowiska Monruz oraz oznaczenia próbek z niego pochodzących (np. Mon-100)

4. Zapisy wyników pomiaru wieku

BP – system pomiaru chronologii otrzymany z pomiarów radiometrycznych, odnoszący się do zdarzeń, jakie miały miejsce „przed teraźniejszością” (*before present*). Jako moment teraźniejszości przyjmowany jest rok 1950. Wiek tak oznaczony nie jest identyczny z wiekiem kalendarzowym (Walanus, Goslar 2004, 11)

calBP – kalibrowany system pomiaru chronologii otrzymany z pomiarów radiometrycznych, odnoszący się do zdarzeń, jakie miały miejsce „przed teraźniejszością” (*before present*). Jako moment teraźniejszości przyjmowany jest rok 1950. Kalibrowanie uwzględnia stężenie izotopu ^{14}C w środowisku w danym przedziale czasu (Walanus, Goslar 2004, 11)

ka – jednostka czasu stosowana często dla zapisu chronologii paleolitu, używana też w geologii i paleontologii, $1\text{ka} = 1000$ lat

5. Zapisy częściej wymienianych w tekście kultur archeologicznych lub okresów prehistorii

Epigrawetien (kultura epigrawecka) – faza dziejów człowieka rozwijająca się pomiędzy ok. 20 a 10 tys. lat temu (Kozłowski 2004, 587–618)

Epipaleolit – termin stosowany głównie dla basenu Morza Śródziemnego, ma różny zakres znaczeniowy; przyjmuje

się, że jest to okres w prehistorii oddzielający górny paleolit od neolitu (<http://encyklopedia.pwn>; Kozłowski 2004, 634)

Górny paleolit – faza dziejów człowieka rozwijająca się pomiędzy ok. 40 a 10 tys. lat temu (Kozłowski 2004, 368)

Grawetien (kultura grawecka) – faza dziejów człowieka rozwijająca się pomiędzy ok. 29 a 20 tys. lat temu (Kozłowski 2004, 450–499)

Magdalenien (kultura magdaleńska) – faza dziejów człowieka rozwijająca się pomiędzy ok. 18 a 10 tys. lat temu (Kozłowski 2004, 531–586)

Mezolit – faza dziejów człowieka rozwijająca się w okresie postglacjalnym do ok. 5000 lat p.n.e. na Nizinie Środkowo-europejskiej (Kozłowski 2004, 667–682)

MSA (Middle Stone Age) – przedział czasu w prehistorii Afryki pomiędzy ok. 280 a 25 ka (Kozłowski 2004, 251)

Pavlovien (kultura pavlovska) – faza dziejów człowieka rozwijająca się pomiędzy ok. 29 a 23 tys. lat temu w Dolnej Austrii i na Morawach, dolna część grawetienu (Kozłowski 2004, 450–466)

Środkowy paleolit – faza dziejów człowieka rozwijająca się w zachodniej części Eurazji pomiędzy ok. 350 a 40 tys. lat temu (Kozłowski 2004, 275)

Świdrska kultura – faza dziejów człowieka rozwijająca się ok. 11 tys. lat temu m.in. na części obecnych terenów Polski (Kozłowski 2004, 632)

1. CZERWONE SUROWCE ŻELAZISTE W PREHISTORII

Krótką charakterystyka tlenowych związków żelaza

Najważniejszym tlenowym minerałem żelaza istotnym dla człowieka prehistorycznego był hematyt. Zakres środowisk występowania hematytu jest szeroki. Minerał występuje niemal we wszystkich głównych typach skał oraz w ich zwietrzelinach (<http://www.gemdat.org>, tabela 4.1). Istotną cechą skupień związków żelaza jest ich rozpowszechnienie, co wynika z dużej zawartości pierwiastka Fe w skorupie ziemskiej (czwarte miejsce po tlenie, krzemie i glinie) oraz jego mobilności w warunkach redukcyjnych, w szczególności w obecności substancji organicznych (Polański 1988, 452). Drugą ważną cechą jest ich różnorodność genetyczna, możliwa także w niewielkiej odległości przestrzennej. Trzecią cechą jest możliwość występowania odmian różnych makroskopowo (mniej lub bardziej zbitych, o różnych własnościach kryjących, o różnej twardości, o różnej barwie) w bezpośredniej bliskości. Po czwarte, odwrotnie, skupienia związków żelaza, makroskopowo identyczne, mogą powstawać w bardzo odmiennych warunkach. Po piąte, wystąpienia związków żelaza (jak i innych surowców) mogą być efemeryczne: szybko zarastające albo na tyle niewielkie, że ich eksploatacja mogła być całkowita.

Istnieje wiele typów złóż rud żelaza. Stanowią one przedmiot zainteresowania geologii złożowej i ekonomicznej. Ogólne dane na ich temat można odnaleźć w opracowaniach podręcznikowych z tego zakresu (np. Cornell, Schwertmann 2003, 410–440; Smirnov 1986). Znacznie większy stopień komplikacji niesie analiza regionalna w niewielkiej skali (por. np. Lis, Sylwestrzak 1986, hasło: hematyt; analiza arkuszy Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski). W Europie Środkowej (m.in.) istnieją miejsca i przedziały czasu geologicznego, gdzie czerwone związki żelaza skupiają się szczególnie.

Charakterystyka przemian związków żelaza zachodzących pod wpływem czynników zewnętrz-

nych (pH, Eh, wilgotność, temperatura i inne) zamieszczona została na diagramach w fundamentalnej pracy Garrelsa i Christa (1965) unowocześnionej przez Takeno (2005). Dane tych autorów dotyczą jednak stabilności określonych wyizolowanych minerałów (np. hematytu) w ściśle określonych warunkach. W praktyce mamy do czynienia z mieszaninami różnych minerałów wpływających wzajemnie na siebie, hematytem o różnej powierzchni właściwej i stopniu zdefektowania oraz zmiennymi warunkami otoczenia.

Związki żelaza identyfikowane w kontekście archeologicznym współwystępują najczęściej w naturalnych mieszaninach z innymi minerałami, stąd słusznie nazwać jest taki surowiec „skałą hematytową”. Minerałami żelaza są natomiast: hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), którego barwa wahać się może od ciemnoróżowej do czarnej, zawsze jednak daje wiśniową rysę, goethyt ($\alpha\text{-FeOOH}$), który przybiera zabarwienie od jasnożółtego po ciemnobrązowe, czerwono-pomarańczowy lepidokrokite ($\gamma\text{-FeOOH}$), brązowo-żółty, rdzawy akaganait ($\beta\text{-FeO(OH, Cl)}$), brązowo-żółty, metastabilny ferrihydrit ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$) i schwertmannit ($\text{Fe}_{16}(\text{OH,SO}_4)_{12}\text{-}13\text{O}_{16}\cdot\text{10-}12\text{H}_2\text{O}$), rzadki w warunkach naturalnych $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹, czarny magnetyt (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), wüstyt (FeO) oraz łatwo rozpuszczalne w klimacie umiarkowanym siarczany żelaza: zielony melanteryt ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), szomolnokite o różnych odcieniach ($\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$), biały rozenit ($\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i inne (<http://www.mindat.org>). Barwa lub jej intensywność zależą od wielkości i kształtu kryształitów oraz od obecności i koncentracji domieszek innych naturalnych składników.

¹ Jest to minerał krystalizujący w układzie rombowym, obecny w postaci biogenicznych nanocząstek w niektórych roślinach, bywa produktem rozpadu almandynu, może występować w ilach bogatych w związki żelaza. Ze względu na własności magnetyczne budzi zainteresowanie w nanosyntezie (Popovici *et al.* 2004, tam dalsza literatura).

Zakres występowania czerwonych surowców żelazistych w prehistorii

Czerwone surowce żelaziste, nazywane zwyczajowo „ochrą” lub „hematytem”, są szeroko rozpowszechnione na stanowiskach archeologicznych: ich wykorzystanie, w różnej postaci, dokumentuje się od dolnego paleolitu do współczesności (np. Přichystal 2009, 217–220). Były to surowce stosowane w sferze praktycznej i sakralnej, stąd zainteresowanie budzą miejsca ich eksploatacji, cyrkulacja oraz przetwarzanie.

Najstarsze ślady obecności „ochr”² związane z człowiekiem, wymienione po części za (Rosso *et al.* 2013), to proszki bez śladów modyfikacji (nazywane pigmentami, bezzasadnie zdaniem autorki) z Olduvai (Tanzania) i Gadeb (Etiopia), datowane na 1,5–1 mln BP. Zaplamiony barwnie otoczak (Cremaschi *et al.* 1983, 29, *vide* Burdukiewicz, Ronen 2000, 30) zidentyfikowano w Isernia la Pineta (Włochy) na stanowiskach z *H. erectus* i *H. aesierniensis* datowanych na 736 ka (1 ka = 1000 lat BP). „Ochry” datowane na 500 ka odkryto także w Garba I (Etiopia). Liczące pomiędzy 300 a 250 ka czerwone surowce pochodzą z Terra Amata (Francja), Hungsi (Indie), stanowisk Ambrona (Hiszpania) i Achenheim (Francja). Fragmenty „ochr” i ich ślady na narzędziach wystąpiły w warstwach Tuff K4 formacji Kapthurin w Kenii, są one datowane na 250 ka. Na neandertalskim stanowisku Maastricht-Belvedere (Holandia) datowanym na 200–250 ka „ochra” prawdopodobnie stosowana była w zawieszynie (Roebroeks *et al.* 2012). Najprawdopodobniej opracowane (wygładzone) grudki oraz proszki zidentyfikowano na aszelskim stanowisku Bečov I (Czechy) (Trąbska *et al.* 2010). Fragmenty z liniami i wygładzeniami pochodzą ze stanowiska MSA Twin Rivers (Zambia) datowanego na 180 ka, opracowane fragmenty „ochr” znaleziono na wielu innych stanowiskach południowoafrykańskich. Także z Południowej Afryki, ze stanowisk liczących sobie ok. 100 ka pochodzą „ochry” ze śladami kruszenia, zdrapywania, nacinania oraz pozostałości na materiałach kamiennych i muszlach, są to m.in. stanowiska Blombos, Klasies River Mouth i Sibudu. Fragment z rysami zidentyfikowano na bliskowschodnim stanowisku Qafzeh 8 (Izrael) datowanym na podobny czas (Vandermeersch 1969). Najstarszy fragment „ochry” z wygrawerowanym ornamentem – krzyżującymi się liniami ograniczonymi dwiema liniami równoległymi – pochodzi ze

stanowiska Blombos, z warstwy datowanej na 70 ka (Henshilwood *et al.* 2002), na tym stanowisku znaleziono także fragmenty ze śladami zdrapywania proszku. Na liczącym 40 ka lat (MSA) stanowisku Porc Epic Cave (Etiopia) znaleziono ponad 4000 fragmentów „ochr” oraz 23 narzędzia z ich śladami, zidentyfikowano specjalne miejsce poświęcone obróbce „ochry”.

Mniej więcej pomiędzy 40 a 30 tys. lat temu pojawiają się odkrycia pozwalające ulokować użycie barwnych surowców niewątpliwie w obszarze myślenia abstrakcyjnego (*modern human behaviour*). Rozpoczyna się epoka malarstwa naskalnego z najstarszymi, jak do tej pory, malowidłami na indonezyjskiej wyspie Sulawesi datowanymi na 39 900 lat BP (Aubert *et al.* 2014). Nie dorównują one jednak w żadnej mierze urodą malowidłom w jaskini Chauveta (Clottes 2010; <http://www.bradshawfoundation.com>) datowanym na okres pomiędzy 29 a 37 tys. lat temu (Marschall 2011). Stanowiska archeologiczne z udokumentowanym użyciem „ochry” na pewno okażą się liczniejsze. Obecnie niektóre regiony szczególnie interesujące pod względem rozwoju człowieka są badawczo zaniedbane. Do nich należy przede wszystkim Wschodnia Afryka z bardzo licznymi szczątkami dawnego *Homo sapiens* (Rosso *et al.* 2013).

Znaczenie czerwonych artefaktów

„Ochrom” paleolitycznym przypisuje się szczególne znaczenie – jako jednego z dowodów przejawów myślenia symbolicznego (Wreschner 1980; Zilhão 2007), zatem wyjątkowej wagi jest znajomość ich cyrkulacji i przetwarzania w społecznościach, które ze względu na przedział czasowy i na sposób bycia pozostawiły po sobie relatywnie mało świadectw w porównaniu do swoich neolitycznych i późniejszych następców.

Znaczenie badań czerwonych skał żelazistych, zarówno dużych fragmentów, jak i mikroartefaktów, jest istotne dla interpretacji mentalności społeczeństw paleolitycznych, w tym neandertalskich; problem ten był wielokrotnie dyskutowany (np. d’Errico *et al.* 2010; Wreschner 1980; Zilhão 2007).

Archeolodzy i antropolodzy kultury zakładali, że przypisywana ludziom świadomość siebie oraz świadomość relacyjna muszą się jakoś uzewnętrzniać. Tego uzewnętrzniania dopatrywano się w dowodach biernego i czynnego użytkowania ognia, wytwarzania i używania narzędzi kamiennych (inne miały nikłe szanse zachowania się), tworzenia konstrukcji mieszkalnych lub grobowych, wykonywania rys, rytów, ornamentów, ozdób, a także

² Wyjaśnienie przyczyn używania cudzysłowiu – w rozdziale następnym.

rysunków i malowideł (Burdukiewicz 2014). Miałyby to być także pojawienie się materiału specyficznego, a za taki uważane są muszle i „ochra” (Bar-Yosef-Mayer *et al.* 2009)³. Obecność tej ostatniej, szczególnie w formie celowo przetworzonej, ma wskazywać na zaistnienie symboliki koloru (Henshilwood *et al.* 2009, tam dalsza literatura; Petru 2006), na możliwość pojawienia się języka (np. Henshilwood *et al.* 2009) i generalnie na przejawy zachowań związanych z obszarem „kultury”, zatem łączących przodków i nas (Dayet *et al.* 2014). Udokumentowanie odległego źródła surowca i celowego jego doboru ze względu na określone cechy wskazywałoby na całkowicie świadome pozyskiwanie „ochry” oraz na istnienie sieci wymiany pomiędzy grupami ludzkimi istniejących także dzięki doskonaleniu języka (Marwick 2003). Analiza użytkowania barwnych pigmentów jest przyczynkiem do dyskusji na temat podobieństw/różnic w życiu duchowym Neandertalczyka i Homo sapiens sapiens. Podobieństwo wydaje się udowodnione (na podstawie zbliżonych śladów obróbki grudek „ochry”), przynajmniej dla górnego paleolitu (Dayet *et al.* 2014). „Ochra”, obok pełnienia funkcji symbolicznej, była szeroko wykorzystywana w życiu codziennym, o czym niżej.

Sposób występowania „ochr” w kontekście archeologicznym

Przypisywanie symbolicznego znaczenia „ochrze” jest kuszące ze względu na bogatą symbolikę czerwieni i ma długie tradycje (Wreschner 1980). Jednak, szczególnie w odniesieniu do najstarszych znalezisk, fakt, że znajduje się ją we wszystkich regionach obecności H. sapiens i form wcześniejszych świadczy tylko o tym, że przodek (nie wiadomo, w jaki sposób myślący) doceniał jej właściwości. „Ochra” jest rozpowszechniona w przyrodzie i łatwo dostępna. Czerwone surowce żelaziste stosowane były w społecznościach paleolitycznych dla wielu różnych (nieznanych nam) celów sakralnych i utylitarnych. W nielicznych przypadkach (np. malowidła jaskiniowe, pochówki) zastosowanie tych surowców jest jednoznaczne. W pozostałych możliwa jest jedynie interpretacja: na podstawie sposobu depozycji surowca (np.

³ Warto zauważyć, że zaobserwowano fakt używania przerobionego materiału roślinnego (nie jest to, co prawda, „ochra”) dla zaleczania ran przez małpy kapucynki (Trojan 2013, 88). Ważne byłoby zatem udowodnienie, iż sproszkowana „ochra” była użyta do realizacji celów symbolicznych. Problemem jest prawdopodobieństwo nakładania się funkcji utylitarnych i symbolicznych „ochr”.

czerwone proszki w grobie żeńskim DV3 na stanowisku Dolní Věstonice I, por. rozdział 16), rodzaju tego surowca (np. zupełnie nienadającego się do wytwarzania pigmentów; taki jest orsztyń ze stanowiska Dzierżysław-35, por. rozdział 17), sposobu opracowania (np. częsty owalny kształt mikroartefaktów żelazistych na stanowisku Dolní Věstonice I, częsty „tetraedryczny” kształt drobnych skupień surowca na stanowisku Dzierżysław-35). Sugestia sposobu wykorzystania może kryć się w obecności i rodzaju mikroartefaktów innych niż proszki żelaziste (przepalone lub surowe kości, łuski krzemienia, przepalone szczątki roślinne, grudki żywicy, specyficzne pyłki, fitolity). Warto brać pod uwagę możliwość zachowania się skrobi (Piperno *et al.* 2004) lub włókien roślinnych, np. lnu (Kvavadze *et al.* 2009) (por. rozdział 5). Szeroki przegląd sposobów zastosowania i występowania „ochr” w kontekstach archeologicznych różnego czasu znajduje się w pracy Woźnego (2005) i w licznych artykułach dotyczących badań czerwonych surowców żelazistych.

Z analizy kontekstu paleolitycznego wiadomo, że czerwone skały hematytone stosowane były w malowidłach jaskiniowych i naskalnych, w przedstawieniach figuralnych i ornamentach na podłożu płytek kamiennych (np. na epigraweckim stanowisku Riparo Dalmeri) (Basetti *et al.* 1998) lub otoczków (np. na azylskim stanowisku Mas d’Azil) (Kozłowski 2004, 541), kości (np. jaskinia Miezyrycz, Ukraina) (Kozłowski 2004, 608). Ślady czerwonego pigmentu znaleziono na skalnych reliefach magdaleńskich w Cap Blanc, w Dordonii (Roussot 1994), malowano nią (lub zanurzano w zawieszynie) muszle (np. z graweckich warstw z Obłazowej) (Valde-Novak *et al.* 2003). „Ochra”, czasem zmieszana z inną substancją, posypywano szczątki zmarłych (przykłady z różnego czasu są bardzo liczne, jednym z nich jest stanowisko pavlovienu Dolni Věstonice, groby XIII, XIV i XV) (Kozłowski 2004, 463), wypełniano nią dna grobów (np. w jaskini Ofnet w Bawarii) (Kozłowski 2004, 681). Z czerwonego surowca rzeźbiono figurki kobiece [graweckie stanowisko Ostrava-Petřkovice (Svoboda 2008), magdaleńskie stanowisko Dzierżysław-35 (Ginter *et al.* 2005)] oraz inne przedmioty, np. zawieszki, umieszczano na nich notacje (Dzierżysław-35) (Ginter *et al.* 2005). W Arcy-sur-Cure formowano z niej kule, być może dla przechowywania i transportu (Leroi-Gourhan 1964, *vide* Büller 1986).

Na licznych stanowiskach (także wymienionych w tej pracy) czerwone surowce żelaziste obecne są w postaci niewątpliwie opracowanych płytek, „ołówków” i innego kształtu fragmentów. Ślady „ochry” pozostałe po wcieraniu substancji w ja-

kiś inny materiał zidentyfikowano w perforowanych muszlach na południowoafrykańskim stanowisku Blombos i marokańskim Taforalt (d'Errico *et al.* 2005, 2009, *vide* Wadley 2010). Z konkretnych żelazistych wykonywano tłuczki (Sibudu, Południowa Afryka) (Soriano *et al.* 2009, *vide* Wadley 2010). „Ochrą” znaczone miejsca uderzeń na bryłach krzemienia (stanowiska schyłkowego paleolitu terenu Polski) (Sulgostowska 2005, 139).

Czerwone surowce żelaziste pozostawiają czasem poeksploatacyjne ślady na powierzchni narzędzi. Przykładem są kościane i rogowe przedmioty służące do eksploatacji czerwonej terra rosy z kieszeniowych i pokrywowych skupień w dolomitach w miejscowości Lovas nad Balatonem. Aktywność górnicza w tym miejscu jest datowana na górną paleolit (Dobosi 2006). „Ochra” stanowiła wypełniacz w klejach roślinnych (stanowiska południowoafrykańskie) (Wadley 2005), których receptury prawdopodobnie były zróżnicowane (Lombard 2007). Czerwonym proszkiem były wypełnione jamy (np. w przywoływanym stanowisku Dzierzysław-35) lub pokrywane warstwy sedymentu [np. magdaleńskie stanowisko Gönnersdorf (Bosinski 1979), graweckie stanowisko Sungir (Kozłowski 2004, 410)]. „Ochry” uważa się za szeroko stosowane do wyprawiania skór (Adoiun, Plisson 1982). Wadley (2010) zidentyfikowała nietypowy kontekst obecności „ochr” na stanowisku Sibudu (Południowa Afryka; MSA): były one rozcierane na spetryfikowanym podłożu dużo wcześniejszego ogniska i z nim samym nie miały nic wspólnego.

Należy mieć na uwadze, że na stanowiskach archeologicznych mogą pojawiać się surowce, których sposób obróbki może być bardzo specyficzny, wynikający z zaistnienia jakiejś bardzo wąskiej potrzeby. Przykładem (niedotyczącym „ochr”, taki bowiem nie został jeszcze udokumentowany) są krzemienne narzędzia siekierowate znalezione w kontekście górnego paleolitu tylko na stanowisku Nazlet Chater w Egipcie – przypuszczalnie wykorzystywane były one w kopalni krzemieni (Kozłowski 2004, 372).

Zastosowania czerwonych związków żelaza – dane historyczne i etnograficzne

Poniżej zaprezentowano zastosowania czerwonych surowców żelazistych w kontekście historycznym i etnograficznym – warto je mieć na uwadze dla poszerzenia możliwości interpretacyjnych.

„Ochra” powszechnie używana była do rytualnego malowania ciał, np. w rytuałach dziewictwa

i małżeństwa plemiona !Kung (Wadley 2005, 588). Dla ochrony przed chłodem mieszano ją z tłuszczem zwierzęcym u Indian Ziemi Ognistej (http://mi-chile-querido.blogspot.com/2008_04_01_archive.html), dla ochrony przed gorącem stosowana była w mieszaninie z tłuszczem zwierząt przez australijskich Aborygenów (Jercher *et al.* 1998) i we współczesnej Namibii (Hansen 2011). Współcześni mieszkańcy Etiopii barwią włosy „ochrą” (zob. fotografię na okładce), zapewne dla ochrony przed insektami.

Na Bliskim Wschodzie różne narzędzia przechowywano w skórzanych mieszkach impregnowanych „ochrą” (Buller 1988, *vide* Wadley 2005, 591), przedmioty skórzane były barwione „ochrą” w plemieniu /Xam (Namibia) (Bleek, Lloyd 1911, *vide* Wadley 2005, 589), Indianie Guanaco (Argentyna, Techuelches) wyprawiali skóry z zastosowaniem „ochry” i tłuszczu (Audouin, Plisson 1982, 57), płótna żaglowe jeszcze w latach 30. XX w. nasączone były „ochrą” (Mowat 1974), w XV-wiecznej Flandrii szorstką wełnę osnów tapiserii gruntowano „ochrą” (Chevalier 2004). Współcześnie w Norwej Gwinei ochrania się przed gniciem drewniane przedmioty, pokrywając je zawiesiną z „ochry” (Dział Etnograficzny Muzeum Narodowego w Kopenhadze). Do dzisiaj „czerwona glina” jest farbą wykorzystywaną do ozdoby zewnętrznych elewacji i wewnętrznych ścian budynków. Aborygeni stosowali do niedawna „ochrę” jako masę na siniaki, rany i opuchlizny⁴. Przedmioty z niej uformowane były zabawkami dla dzieci, była gotówką, wreszcie miała znaczenie magiczne: z jej pyłu formowano bryłki o specjalnym znaczeniu (Jercher *et al.* 1998).

„Ochrą” malowano przedstawienia na powierzchniach szamańskich bębnow (Dział Etnograficzny Muzeum Narodowego w Kopenhadze), niewykluczone, że zaznaczano nią fragmenty skór przeznaczone do szycia ubrań (jak czynią to kredą współczesne krawcowe). Nie należy wykluczać działań związanych z barwieniem włókien roślinnych (Kvavadze *et al.* 2009), co jest możliwe w związku z adsorpcyjnymi własnościami związków żelaza wobec niektórych grup barwników roślinnych (Saha *et al.* 2011).

Oprócz mineralnych czerwonych surowców żelazistych, o których mowa w niniejszej pracy, należy mieć na uwadze, że czerwień, nawet społeczności dawnych, pochodzić mogła z substancji roślinnych lub zwierzęcych (Pyatt *et al.* 2010).

⁴ Autorka stwierdziła osobiście, jak silne jest ściągające działanie „czerwonych gliniek” na opuchlizny wywołane ukąszeniami owadów.

2. TERMINOLOGIA, PRZEDMIOT I CEL BADAŃ

Terminologia

W odniesieniu do użytkowników czerwonych surowców żelazistych często stosowany będzie termin „społeczność paleolityczna”, pod którym rozumie się grupę złożoną z kilku lub kilkunastu rodzin (Sulgostowska 2005, 18), ale także mniejsze, kilk osobowe grupy. Określenia „artefakt”, „przedmiot”, „surowiec” dotyczą surowców intencjonalnie opracowanych i nieopracowanych, odnalezionych na stanowiskach archeologicznych. Dla skał naturalnego pochodzenia stosuje się termin „skała hematytowa”, „skała” lub także „surowiec”. Dla skupień czerwonych artefaktów żelazistych mniejszych niż 5 mm stosuje się określenia „mikroartefakt żelazisty”, „mikroartefakt”, „proszek”.

Termin „ochra” pojawia się w tej pracy tylko w cudzysłowie, także tam, gdzie określenie to jest cytatem. Wyjątkiem są sytuacje, gdzie mamy do czynienia z ochrą w sensie zwietrzliny złożonej ze związków żelaza, minerałów ilastych, kwarcu, substancji organicznej, związków fosforu i minerałów detrytycznych (por. Ryka, Maliszewska 1991, 249; Kotlarczyk, Ratajczak 2002, 13). Na seminarium „Autour d’hematite” (Namur, Belgia, luty 2013 r.) z udziałem archeologów, archeometrów i geologów uzgodniono, że termin „ochra”, stosowany głównie do opisu kopalin w aspekcie ich cech użytkowych oraz naturalnych pigmentów żelazowych (por. Cornell, Schwertmann 2003, 512), powinien być zastępowany innymi określeniami definiującymi genzę surowca. Termin „ochra”, mimo że ułatwia życie dzięki powszechnemu, aczkolwiek powierzchownemu zrozumieniu przedmiotu opisu, jest nadużywany. Stosowanie niejasnej terminologii prowadzi do błędnych interpretacji wyników: jest to problem dotyczący m.in. surowców krzemionkowych (np. Sulgostowska 2005, 21).

Określenie „hematyt” stosowane jest w odniesieniu do minerału hematytu pochodzenia naturalnego lub w odniesieniu do otrzymanego ekspery-

mentalnie hematytu i nanohematytu. We wszystkich innych przypadkach stosuje się określenia: „skała hematytowa”, „czerwony surowiec żelazisty”, „czerwona skała żelazista”.

Określenia: „barwa”, „kolor”, „zabarwienie” używane są tutaj wymiennie. Gdy w ogólnym kontekście używane jest określenie „czerwone”, to dotyczyć może także surowców wiśniowych, różowych, rudych. W szczegółowych opisach używa się konkretnych określeń barw.

Zdecydowanie unika się określenia „barwnik”, „pigment”, chyba że funkcja wynika jasno z kontekstu. Nadużywanie tego określenia jest niestety powszechne.

Geologiczne określenia chronologii opierają się na bieżącej tabeli stratygraficznej (<http://www.stratigraphy.org>) oraz na określeniach stosowanych w cytowanej literaturze. Archeologiczne określenia chronologii opierają się na danych z cytowanych źródeł (Kozłowski 2004).

Dla opisu przemian termicznych używa się terminu „przegrzanie” lub „przepalenie”. Ten ostatni sugeruje zniszczenie substancji wskutek działania zbyt wysokiej temperatury (<http://sjp.pwn.pl>), ale w oglądzie makroskopowym może ono nie być widoczne.

Przedmiot i cel badań

Celem niniejszej pracy jest analiza możliwości: a) określenia źródeł pochodzenia surowców dla czerwonych artefaktów i mikroartefaktów żelazistych; b) wskazania kryteriów ich przetwarzania; c) wskazania źródeł pochodzenia tych surowców, które uległy przetworzeniu. W intencji autorki rezultaty niniejszych badań mają stanowić pomoc w badaniu pochodzenia surowca, jego dystrybucji, analizy frekwencji różnych jego typów, zależności między rodzajem surowca a sposobem jego wykorzystania, identyfikacji procesów selekcji surowca, przetwarzania surowca, we wskazaniu zjawisk korozyjnych (wietrzeniowych) artefaktu.

Charakterystyka zakresu i obszaru badań

Dotychczasowe badania pochodzenia czerwonych surowców żelazistych opierały się na analizie wystąpień najbliższych danemu stanowisku. Jest to niewątpliwie podejście słuszne, ale w przypadku „ochr” nie powinno być jedyne. Analizy czerwonych surowców żelazistych z wielu stanowisk paleolitycznych [np. ze środkowopaleolitycznego stanowiska Bečov (Trąbska *et al.* 2010) czy z południowoafrykańskich stanowisk MSA (Hensilwood *et al.* 2001)] wskazują na ich różnorodność genetyczną¹. Aborygeni zwykli udawać się po określony typ „ochry” na kilkusetkilometrowe wyprawy pomimo znacznie łatwiej dostępnych innych jej rodzajów (Jercher *et al.* 1998). Zdaniem Svobody (2008, 198) związki między górnopaleolitycznymi społecznościami graweckimi w pewnym czasie (przed ostatnim maksimum zasięgu lądolodu) odbywały się „na skalę kontynentalną”. Na dalekosiężny transport surowców w grawetienie z terenów Niemiec zwracają też uwagę Floss i Kieselbach (2004). Szczególnie „ochr” mógł dotyczyć duży i nietypowy (tzn. odbiegający od kierunków cyrkulacji surowców krzemionych) zasięg pozyskiwania surowców – z następujących względów: a) mogły być one pozyskiwane w miejscach o znaczeniu sakralnym²; b) surowce żelaziste mogły podlegać wymianie lub innego rodzaju cyrkulacji o charakterze nieutylitarnym – ze względu na swoje szczególne znaczenie; c) większość czerwonych surowców żelazistych jest dość lekka, stąd mogła być przemieszczana na duże odległości.

Zdaniem autorki nie można zatem poprzestać na badaniach potencjalnych surowców znajdujących się w niewielkim promieniu wokół stanowiska. Jednocześnie trudno posiadać informacje na temat wszystkich możliwych skupień związków żelaza – jest ich znacznie więcej od skupień surowców krzemionkowych i są bardziej od nich zróżnicowane. Dlatego idea przyświecająca tworzeniu tej pracy opiera się na charakterystyce cech pozwalających wskazać typ skały, np. pstry łupek. A czy będzie to łupek z fliszu żdanickiego na Morawach, czy serii magurskiej spod Żywca, czy może będzie

to pstry łupek kulmu albo sfałdowanych serii alpejskich – odpowiedzi na to pytanie będzie można szukać na kolejnych etapach prac. Dążono zatem do wyłonienia wspólnych cech mikrostruktury i wielkości krystalitów hematytu dla danego typu genetycznego.

Próby czerwonych skał hematytowych pochodzą z różnych miejsc w Polsce i Europie. W wyborze prób referencyjnych (naturalnego pochodzenia) kierowano się różnorodnością ich genezy. Wobec bardzo wielu typów skupień skał hematytowych wybrano arbitralnie kilka, a mianowicie: drobnokrystaliczne skały dewonu, permu i triasu, utwory hydrotermalne, wybrane skały zmetamorfizowane i metamorficzne, terra rosę różnego wieku, pstre łupki karpackie, pstre łupki kulmu, skały wulkanogeniczne oraz zwietrzeliny powstałe na różnym podłożu. Wiele innych typów pozostaje do dalszych badań.

Przykładowo, dolnotriasowe hematytowe ilowce i mułowce były eksploatowane przez liczne społeczności górnego i schyłkowego paleolitu w kopalniach tego surowca między Wąchockiem a Skarżyskiem-Kamienną w kompleksie nazwanym Rydno i obejmującym wiele pól wydobywczych (Schild, Królik 1981; Schild *et al.* 2011). Z tym obszarem sąsiadują czerwone utwory pstręgo piaskowca południowej części Gór Świętokrzyskich, czerwone utwory permu oraz terra rosa, która w tamtym regionie prawdopodobnie charakteryzuje się złożoną genezą (Urban 2009). Pozyskiwanie śmietany hematytowej z Rudek koło Nowej Słupi ma także długą historię (Filonowicz 1968; Nieć 1965). Powstaje pytanie, czy można je rozróżnić?

W niniejszej pracy zaproponowano następujące „odciski palca”: pokrój i wielkość krystalitów hematytu, mikromorfologię próbki, skład fazowy i cechy mikrochemiczne (por. rozdział 3). Zaproponowane cechy diagnostyczne pozwalają na porównywanie zabytków oraz skał na poziomie mikrostrukturalnym. Wynika to ze specyfiki materiału archeologicznego, który może być uszkodzony w minimalnym zakresie lub występuje w postaci mikroartefaktów.

Mikrostruktura i skład fazowy, pokrój hematytu w skali mikronowej oraz wielkość krystalitów hematytu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych (104) są cechami dystynktywnymi czerwonych surowców żelazistych badanymi w tej pracy. Krystalit definiowany jest jako obszar koherentnie rozpraszający promieniowanie X (Kelsall *et al.* 2012, 96). Próbkę skały oraz próbki materiału archeologicznego poddano obserwacjom z zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego do światła prze-

¹ Należy mieć na uwadze, że różne genetycznie skupienia związków żelaza mogą w pewnych warunkach występować blisko siebie.

² W społecznościach rdzennych mieszkańców Australii pokłady „ochry” były uważane za przelaną krew Przodków. Zresztą cały pejzaż australijski był uformowany przez działanie Przodków i jako taki nasycony był znaczeniem (Bakke 2004, 13). Oczywiście, nie ma możliwości przykładania aspektów tego świata do społeczności paleolitycznych.

chodzącego i mikroskopu skaningowego z mikroanalizatorem promieniowania X. Oznaczono skład fazowy tych próbek i określono rozmiar krystalitów hematytu. Porównano wymienione wyżej cechy w parach: skała macierzysta – zwietrzelina, ponieważ duża część artefaktów to właśnie zwietrzeliny. Zwrócono uwagę na różnice mikrostrukturalne, w szczególności na różnice w wielkości krystalitów hematytu. Wykonano także badania eksperymentalne: część próbek skał utarto, po czym porównano mikrostrukturę skał surowych i utartych, próbując ustalić, czy cechy pierwotne zachowują się, pozwalając na określenie typu genetycznego skały pierwotnej. Z obserwacji materiału archeologicznego wynika bowiem, że duża część „ochr” była poddawana proszkowaniu, pigmenty malowideł jaskiniowych i naskalnych są tylko jednym z przykładów.

Wybrane próbki przegrzewano w dwóch zakresach temperatur, porównując mikrostruktury i wielkości krystalitów hematytu. Zadano pytanie o wpływ tego procesu na cechy pierwotnej mikrostruktury. Przeanalizowano także wybrane cechy dystynktywne w materiale ze stanowisk archeologicznych, próbując wyciągnąć wnioski dotyczące ich pochodzenia i przetworzenia.

Zapewne wiele czerwonych surowców żelazistych znajduje się na stanowiskach archeologicz-

nych w formie przetworzonej. Zdefiniowanie faktu i rodzaju przetworzenia nie jest łatwe. Możliwość zastosowania proponowanych parametrów w praktyce archeologicznej prześledzono na podstawie analizy (mikro)artefaktów pochodzących z kilku stanowisk górnopaleolitycznych. Wybór paleolitu wynika z wciąż niewielkiej i trudno uchwytnej informacji na temat tak ważnego surowca, jakim była „ochra”. Ponadto, ten okres prehistorii, szczególnie na etapach najdawniejszych, charakteryzuje się relatywnie niewielką w porównaniu z późniejszymi ilościami informacji na swój temat. Badania surowcowe, zwłaszcza „ochr”, znacznie rozszerzają wiedzę o nim. Wybór górnego paleolitu oraz określonych stanowisk podyktowany był dostępnością materiału.

Starano się, aby znalazły się tu artefakty ze stanowisk magdaleńskich (Dzierżysław-35, Gönnersdorf, Monruz) oraz graweckich (Dolní Věstonice I, Brno II, Stadice). Jeden przykład pochodzi ze wspomnianego Rydna, schyłkowopaleolitycznego stanowiska Rydno-Michałów/Piaska. Przeprowadzane badania podporządkowane były jednak wyznaczonemu celowi: charakterystyce mikrostrukturalnej „ochr” i analizie cech mogących wskazywać na ich przetworzenie. Nie jest to praca dotycząca zwyczajów surowcowych ludów graweckich czy magdaleńskich.

3. PROBLEMY BADAŃ POCHODZENIA CZERWONYCH SUROWCÓW ŻELAZISTYCH

W poprzednim rozdziale wspomniano, że specyfika złóż surowców żelazistych warunkuje sposób podejścia do badań ich pochodzenia. Skupienia związków żelaza charakteryzują się ogromną różnorodnością. Badania mineralogiczne czerwonych zabytków żelazistych mogą umożliwić wskazanie takich cech dystynktywnych, na podstawie których będzie można określić pochodzenie danego materiału. Podstawowe reguły, jakie powinny rządzić analizą pochodzenia surowców kamiennych (pominięto zatem w tych rozważaniach badania pochodzenia ceramiki, metali i substancji organicznych), zestawiał Tycot (2004, 415–418). Procedura rozpoczyna się od obserwacji artefaktów i określenia ich cech, najpierw makroskopowo, następnie za pomocą określonych metod laboratoryjnych. Powinny być one dobrane tak, by były możliwie mało destrukcyjne (metody całkowicie niedestrukcyjne nie istnieją), dawały możliwość uzyskania reprezentatywnej informacji z małej ilości próbki oraz aby takimi samymi lub adekwatnymi metodami można było analizować potencjalne surowce.

Dotychczasowe kierunki badań pochodzenia czerwonych surowców żelazistych

Do tej pory zainteresowanie budziło różnicowanie składu izotopowego tlenu w kwarcu współwystępującym ze związkami żelaza w złożach australijskich (Smith, Pell 1997), nierozróżnialne były jednak próby pochodzące z tego samego regionu. Istotnie statystycznie rezultaty otrzymano tylko dla niektórych prób i niektórych odsłoneń. Również dla złóż australijskich badano własności magnetyczne, które ujawniały nieco większe zróżnicowanie związków żelaza z rozmaitych wystąpień (Mooney *et al.* 2003). Badania podatności magnetycznej przeprowadzono dla kilkunastu przedmiotów ze stanowiska Dzierżysław-35 (Přichystal,

manuskrypt). Jedna z próbek charakteryzowała się odmienną od pozostałych wartością tego parametru i była to rzeźba Wenus (por. też rozdział 17). Największa liczba prac koncentruje się na cechach geochemicznych surowców żelazistych. Analizowane są zarówno powiązania artefaktów i złóż (np. MacDonald *et al.* 2011; Popelka-Filcoff *et al.* 2008), jak i homogeniczność zespołów mikroartefaktów (głównie pigmentów) (np. Bu *et al.* 2013; Jezequel *et al.* 2011). Skład chemiczny wraz z analizą mikrostruktury umożliwiły identyfikację surowca prawdopodobnie lokalnego pochodzenia w czerwonej farbie pokrywającej powierzchnię muszli ze stanowiska Obłazowa (Łaptaś, Paszkowski 2003) słynnego ze znalezionej tam najstarszego, jak do tej pory, bumerangu na świecie (Valde-Nowak *et al.* 2003).

Zdaniem autorki istnieją jeszcze inne możliwe cechy dystynktywne hematytu, które można wykorzystać do badań pochodzenia artefaktu oraz identyfikacji jego przetworzenia. Perspektywiczne wydają się badania składu izotopów żelaza w hematycie w zależności od jego genezy mimo wciąż inicjalnego charakteru tych prac. Do tej pory wiadomo jednak, że skład izotopów żelaza może być wykorzystany do interpretacji genezy złoża (Horn *et al.* 2006, Frost *et al.* 2006) oraz że skład izotopowy minerałów wtórnych najprawdopodobniej odzwierciedla skład izotopowy minerałów pierwotnych (Horn *et al.* 2006; Markl *et al.* 2006).

Analiza składu inkluzji oraz izotopów C, S, H i O definiuje temperaturę tworzenia się hematytu w utworach metamorficznych i hydrotermalnych (Markl *et al.* 2006, Prochaska *et al.* 1995). Wyniki datowań krystalicznego hematytu (metoda U-He) mogą być także wskaźnikiem jego pochodzenia (Markl *et al.* 2006). Identyfikacja minerałów towarzyszących hematytowi (oraz identyfikacja ich specyficznych cech) może również być bardzo istotna w określaniu środowiska jego powstawania, niestety nie zawsze ze względu na niewielką ilość próbek

jest możliwa do ustalenia. W szczególnych przypadkach w identyfikacji skały macierzystej pomocne mogą stać się mikroskamieniałości.

Cechą dystynktywną dla określenia pochodzenia może być skład chemiczny kryształów hematytu oraz skład chemiczny drobnodispersyjnych związków żelaza znanych ze swoich właściwości adsorpcyjnych dla niektórych pierwiastków, np. dla arsenu (Cornell, Schwertmann 2003, 165, 265, 283, 468)¹. Skład chemiczny jest najczęściej obecnie stosowaną metodą dla rozróżniania i wskazywania pochodzenia czerwonych przedmiotów żelazistych.

Problemy badań pochodzenia „ochr”

Problemem prawie zawsze pomijanym w pracach dotyczących badań proveniencji jakichkolwiek surowców jest zakres możliwości porównania danych uzyskanych z badań zabytków i prób z naturalnych odsłoneń. W przypadku analiz chemicznych i towarzyszących im analiz statystycznych względnie łatwo określić stopień podobieństwa obydwu grup w ramach przyjętego przedziału ufności. We wszystkich innych przypadkach to „przełożenie” jest trudniejsze. Niepewności interpretacyjne wynikają z sytuacji „ukrytej” w następujących obszarach: przetworzeniu artefaktu, sposobie opróbowania zarówno skały, jak i materiału ze stanowiska, odnalezieniu wspólnych dla zabytku i próbki referencyjnej cech dystynktywnych, zastosowaniu adekwatnych metod badań oraz interpretacji wyników.

Przetworzenie. Niektóre artefakty kamienne mogły zostać przetworzone lub ulec wietrzeniu w stopniu utrudniającym interpretację pochodzenia surowca. Ta uwaga dotyczy także przedmiotów wykonanych z czerwonych surowców żelazistych, a rodzaju przetworzenia, jakie należy brać pod uwagę, to ucieranie, przepalanie (przegrzewanie), oczyszczanie (usuwanie grubszych frakcji; ręczne, przez płukanie), mieszanie z innymi surowcami żelazistymi, mieszanie z innymi substancjami (np. tłuszczami, woskiem...). Przetworzenie nie eliminuje całkowicie możliwości określenia pochodzenia: cechy mineralogiczne i petrograficzne artefaktu w różnym stopniu „reagują” na ten zabieg (zabiegi). Nie zmienia się na przykład wielkość krystalitów hematytu po relatywnie krótkotrwałym, nawet kilkugodzinnym ucieraniu (Lemine 2009). W miarę

możliwości należy jednak unikać badań powierzchniowych części zabytków. Temu etapowi pracy towarzyszy niepewność wynikająca z ograniczonej znajomości zwyczajów przetwarzania surowca w kręgach społeczności paleolitycznych.

Opróbowanie. W pracach archeometrycznych sposób opróbowania jest z reguły pomijany. Tymczasem problem pobrania reprezentatywnych prób dotyczy zarówno artefaktów, jak i naturalnych substancji. Liczba prób powinna umożliwiać obserwację zmienności wewnątrzgrupowej, statystycy proponują 30 (np. Drennan 2009), minimum kilkanaście (Tycot 2004, 416). Zwykle jednak badana populacja jest mniejsza (np. Mooney *et al.* 2003; Štátná, Příkryl 2009). W odniesieniu do artefaktów liczba prób zależy od liczby przedmiotów na stanowisku [np. na stanowisku Keblice odnaleziono tylko jeden czerwony artefakt żelazisty (Vencl 1992)] i od możliwości poddania ich badaniom. Liczba prób powinna także wynikać ze stopnia zmienności materiału. Dla materiału niehomogenicznego musi być ona większa niż dla homogenicznego, ale konkretne wartości muszą zostać wyznaczone indywidualnie dla każdego przypadku.

Sposób opróbowania złoża/wystąpienia powinien wynikać ze znajomości jego zmienności (por. np. Nieć 1990). W praktyce (Nieć 1990) dla określenia rodzaju zmienności złoża/wystąpienia potrzebna jest duża liczba prób. Tylko w niewielu przypadkach (tych dotyczących złóż o znaczeniu ekonomicznym) istnieją dane dotyczące stopnia i rodzaju zmienności złóż i wystąpień. W pozostałych trzeba polegać na przybliżonych oszacowaniach. Zmienność może dotyczyć kilku cech lub jednej cechy. Może być to także zmienność wtórna, np. wskutek adsorpcji pierwiastków metali ciężkich na powierzchni związków żelaza wywołanej czynnikami antropogenicznymi.

Pomijając problem kosztów (nierzadko kluczowy), nawet przy najlepszym możliwym rozpoznaniu potencjalnej bazy surowcowej praktycznie niemożliwe jest sięgnięcie do złoża w tym samym miejscu, w którym eksplorowano surowiec kilka, -naście, -dziesiąt tysięcy lat temu. Niepewność wzrasta, gdy na stanowisku zastosowany został surowiec pochodzący ze złoża wtórnego, przemieszczony wskutek naturalnych procesów grawitacyjnych, fluwialnych, fluwio-glacialnych i glacialnych.

Wspólne cechy dystynktywne. Cechy dystynktywne poddawane porównywaniu muszą być oznaczalne w surowym materiale, w artefakcie oraz w mikroartefakcie. Dla materiału homogenicznego proces identyfikacji surowca na podstawie cechy lub grupy cech jest relatywnie mało skomplikowa-

¹ Zwłaszcza że desorpcja zarówno anionów, jak i kationów nie jest nigdy całkowita (Cornell, Schwertmann 2003, 264, 283).

ny [np. tak się rzecz ma z obsydianami, gdzie zasadniczą cechą dystynktywną jest skład chemiczny (Tycot 2004)], natomiast surowce żelaziste znajdują się pod tym względem na dokładnie odwrotnym biegunie. W małych próbach, a zatem także w artefaktach i mikroartefaktach, niektóre powszechne w skale surowej cechy mogą w ogóle nie być widoczne. Przykładem jest chalcedonit z Teofilowa charakteryzowany jako skała spongiolitowa ze względu na dużą ilość igieł gąbek (Michel 2011, 50). Natomiast w materiale przebadanym przez autorkę spikule nie są w ogóle widoczne (rozdział 10).

Adekwatność metod. Zastosowane metody muszą zapewniać możliwość obserwacji cechy lub zespołu cech w jednakowym stopniu dla naturalnego materiału (skały) i dla (mikro)artefaktu. Jednocześnie muszą być one jak najmniej niszczące, dostępne i rozpowszechnione. Niepewność pojawiająca się na tym etapie badań wynika z tego, że każda metoda posiada swoje nieprzekraczalne ograniczenia, stąd stosuje się zwykle kilka metod, możliwie komplementarnych.

Interpretacja wyników odbywa się w oparciu o jedno z podejść: a) wskazanie konkretnego złoża (wystąpienia), gdy cechy artefaktu jednoznacznie je identyfikują; b) wskazanie grupy złóż lub wystąpień (Oloffsson, Rodushkin 2011, 1146). Grupami mogą być np. surowce krzemienne związane

z określoną formacją litostratygraficzną (Oloffsson, Rodushkin 2011, 1146) albo hematyt pochodzenia hydrotermalnego (por. rozdziały 10, 11). Komfortowy przypadek pierwszy jest możliwy do zrealizowania, gdy wszystkie potencjalne źródła surowca są dobrze rozpoznane i wyraźnie się różnią pod względem jakiejś cechy oraz nie zachodzi podejrzenie możliwości pochodzenia surowca z jakiegoś „nietypowego”, bardzo odległego miejsca. Zdaniem autorki podejście drugie rozszerza możliwości wskazania lokalizacji surowca, nie zawężając jej *a priori* do określonego obszaru. Rzadko jednak można wskazać lokalizację w zasięgu regionalnym lub lokalnym. Interpretacja w pierwszym przypadku obarczona jest zdecydowanie mniejszą niepewnością niż w drugim, ale zawsze istnieje, i o tym trzeba pamiętać.

Należy podkreślić potrzebę prowadzenia systematycznych badań mineralogicznych i geologicznych w odniesieniu zarówno do czerwonych surowców żelazistych, jak i do innych surowców kamiennych. Konieczne jest konstruowanie baz danych (litotek). Niezbędne jest dokładne i obejmujące dużą liczbę prób badanie przedmiotów ze stanowisk archeologicznych. Tylko takie badania pozwolą bowiem na prześledzenie rzeczywistych kierunków eksploracji terenu oraz uchwycenie obecności kierunków nietypowych.

4. MORFOLOGIA KRYSZTAŁÓW I WIELKOŚĆ KRYSZTAŁITÓW HEMATYTU W ŚWIETLE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ PRZYRODNICZYCH

Pośród wielu cech dystynktywnych stosowanych w badaniach czerwonych surowców żelazistych szczególnie przydatna jest analiza pokroju i wielkości kryształitów hematytu.

Pokrój hematytu

Propozycja wykorzystania analizy morfologii hematytu do określania przybliżonych warunków jego powstawania pojawia się w pracy Liu *et al.* (2010, 398). Pokrój kryształów hematytu ulega modyfikacjom w zależności od środowiska, w jakim się tworzy i znajduje. Pojawianie się takiej czy innej postaci związane jest z wartością energii powierzchniowej danych płaszczyzn. Najniższa energia charakteryzuje płaszczyzny (001), stąd najczęściej spotykany jest tabliczkowy pokrój minerału. Wartości energii powierzchniowych dla różnych płaszczyzn hematytu są zbliżone, tym tłumaczy się łatwość przechodzenia jednej postaci w inną wskutek zmian w otaczającym środowisku (Cornell, Schwertmann 2003, 81–87). Zmiany te są zależne od czasu, mogą być multistadialne, może dochodzić do współdziałania wielu czynników.

Badania pokroju hematytu można przeprowadzać różnymi metodami. W zależności od kształtu kryształów tego minerału nieco różny jest obraz widm w podczerwieni (Rendon, Serna 1981; Iglesias, Serna 1985, *vide* Liu *et al.* 2010), różny jest stosunek intensywności refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od różnych płaszczyzn hematytu (Cornell, Schwertmann 2003, 83; Liu *et al.* 2010). We wszystkich przypadkach zachodzi konieczność poddawania obserwacji czystych kryształów minerału, bez domieszek innych faz. Dla naturalnych zwietrzelin i skał hematytowych, gdzie hematyt tworzy fazy drobnodispersyjne i często współwystępuje z innymi minerałami, może być to trudne – a często skały takie i pochodzące z nich mikroartefakty były przedmiotem zainteresowania przodków. Multistadialność procesów dotykających skał

hematytowych oraz artefaktów w trakcie procesów postdepozycyjnych wywołuje częściowe lub całkowite zmiany mikromorfologii kryształów hematytu oraz współwystępowanie licznych postaci innych związków żelaza (tabela 4.1). Optymalną metodą dającą szerokie spektrum obserwacji jest zatem mikroskopia skaningowa.

Makroskopowo zróżnicowany pokrój minerału widoczny jest w okazach kolekcjonerskich, mikroskopowo można je zaobserwować pod mikroskopem skaningowym lub transmisyjnym. Są też takie przypadki, kiedy hematyt w mikronowej skali wielkości tworzy skupienia kryptokrystaliczne o pokroju grudkowatym, płatkowym, krzaczkowatym. W skali makroskopowej hematyt występuje różnorodnie: jako czerwono-wiśniowe, ziemiste, „ochrowe” skupienia, jako skupienia zbite, twarde, skrytokrystaliczne i w różnych postaciach krystalicznych. Wśród tych ostatnich wymienić można następujące postaci: romboedryczną, pseudokubiczną, pryzmatyczną (= graniastą), skalenoedryczną, tabliczkową różnej grubości (w tym płytkową, mikropodobną), rozetową, radialną, włóknistą, nerkową, groniastą, stalaktytową, kolumnową, ziemistą, granulowaną, oolitową, konkretyjną. Hematyt występuje też w postaci pseudomorfoz: po magnetycie (zwykle w postaci oktaedrow), pirycie (w postaci dodekaedrow) lub po innych minerałach, np. gipsie. Hematyt może także powstawać z goethytu przez dehydroksylację, zachowuje w ten sposób kształt blaszek lub igieł goethytu (Glotch *et al.* 2004). Podobna postać może charakteryzować różne środowiska (tabela 4.2). Wtedy identyfikacja typu skały macierzystej (warunków, w jakich powstała) jest możliwa w oparciu o specyficzne cechy pokroju (np. obecność figur trawienia) lub inne cechy hematytu bądź samej skały.

Na podstawie cech mikromorfologii hematytu oraz porównawczych badań eksperymentalnych podejmowane są próby rekonstrukcji paleośrodowisk, w jakich powstawać mogły różne skupienia hematytu marsjańskiego, np. analiza hematytu z Rio Tinto w Hiszpanii (Fernandez-Remolar *et al.* 2005) czy ana-

liza hematytu z tefr bazaltowych Mauna Kea (Morris *et al.* 2005; Glotch, Kraft 2008). Postać i wielkość krystalitów hematytu wpływa na jego własności magnetyczne [m.in. koercję magnetyczną i przejście Morina, np. (Liu *et al.* 2010), dla tego problemu istnieje bardzo szeroka literatura], co sprawia, że jest to mineral bardzo interesujący dla nanotechnologii.

Z hematytem mogą współwystępować inne tlenki oraz tlenowodorotlenki żelaza (rozdział 2). Ich pokrój, podobnie jak w przypadku hematytu, jest zmienny w zależności od warunków, w jakich powstają. Podstawowe cechy ich makro- i mikromorfologii zestawiono w tabeli 4.1. Niekiedy są one łudząco podobne do hematytu.

Tabela 4.1. Podstawowe cechy pokroju tlenków i tlenowodorotlenków żelaza innych niż hematyt (minerały i fazy syntetyczne)

Mineral	Pokrój minerałów żelaza	Źródło
Maghemit	Drobne płytki, igły	Cornell, Schwertmann 2003, 92
Magnetyt	Oktaedry, rombododekaedry, skupienia owalne, elipsoidalne, „fistaszkowe”	Cornell, Schwertmann 2003, 87
Goethyt	Tabliczki, igły, rozety, bipiramidy, globularne naskorupienia, wiechy	Cornell, Schwertmann 2003, 64–73 de la Fuente <i>et al.</i> 2011, 609 Peterschmitt <i>et al.</i> 1996, 242
Schwertmanit	Drobnoigłowe sferoidalne agregaty	Cornell, Schwertmann 2003, 75
Akaganeit	Drobnoigłowe rozety, kryształy o kształcie cygar	Cornell, Schwertmann 2003, 75 de la Fuente 2011, 613 Štajdohar <i>et al.</i> 2013, 294
Lepidokrokit	Delikatne tabliczki („płatki”), tabliczki zdeformowane, izolowane grudki, słupki, drobnoigłowe agregaty	Cornell, Schwertmann 2003, 74 de la Fuente <i>et al.</i> 2011, 609, 613
δ-FeOOH	Płytki, płytki heksagonalne, płytki zwinięte	Cornell, Schwertmann 2003, 94
Ferrihydryt	Sferoidy, agregaty	Cornell, Schwertmann 2003, 78

Tabela 4.2. Postaci hematytu powstałego w różnych środowiskach. Dane dotyczą skali makro- i mikroskopowej

Postać hematytu	Środowisko	Skaly goszczące	Źródło	
1	2	3	4	
Rozety (utworzone z tabliczek)	Hydrotermalne i metasomatyczne	Granitoidy (Szwecja)	Plümper, Putnis 2009	
	Możliwe: hydrotermalne, metasomatyczne, procesy diagenetyczne	Tuf myślachowicki	Smolak, Michalik 2002	
	Hydrotermalne, metasomatyczne	Strefa zeolityzacji bazaltów (Nowa Szkocja, Kanada)	Pe-Piper, 2000	
	Hydrotermalne, metasomatyczne	Żyły typu alpejskiego	Foord <i>et al.</i> 1986	
	Wpływ diagenety	Wpływ diagenety	Piaskowce triasowe, (wiercenia ok. 3000 m)	Weibel 1998
			Piaskowce dolnokarbońskie (wiercenia ok. 3000 m)	Salem <i>et al.</i> 1998
Wpływ diagenety	Wpływ diagenety	Węglanowy cement współczesnych utworów tropikalnych i subtropikalnych	Adams, Schofield 1983	
Formy pierścieniowe	Wpływ diagenety (?)	Prekambryjne stromatolity w formacji BIF (Brazylia)	Ribeiro da Luz, Crowley 2012	
Sferolity radialne i koncentryczne, wielkości 10–100 μm oraz dublety sferolitów	Wpływ diagenety poprzez stadium siarczanów Fe lub bezpośrednia precypitacja z Fe (II) uruchomionego z bazaltów	Mauna Kea, tefra bazaltowa, asocjacja z jarosytem i afunitem	Morris 2005 Sefton-Narh, Catling 2008	
Sferolity o koncentrycznym wzroście, od mm do cm (różne w zależności od typu gleby, klimatu, historii diagenety, składu wód gruntowych, fluktuacji wód gruntowych, pH, Eh)	Procesy pedogeniczne	Arkoza triasowa, pustynia Navajo, konkretne złożone głównie z goethytu, współwystępują z kwarcem i niezidentyfikowanymi fosforanami	Wilson <i>et al.</i> 2012	

1		2	3	4
Kryptokrystaliczne skupienia		Wpływ diagenety	Cement w szczelinach międzyziarnowych piaskowca kredowego (Etiopia)	Wolela 2010
Mikropłytki		Metamorficzne, metamorfizm regionalny	Z utleniania syderytów pod wpływem temperatury ok. 100°C	Morris 2012
Drobne blaszki		Metasomatyczne	Strefa uskokowa, żyły metasomatyczne	Stheeman 1932
Grube tabliczki (spekularyt)		Hydrotermalne	Strefa okalająca żyły polimetaliczne	Potter <i>et al.</i> 2011
		Hydrotermalne, wyziewy wulkaniczne	Elba Na płaszczyznach (001) mogą pojawiać się spiralne dyslokacje lub/i figury trawienia (Sunagawa 1962)	Cornell, Schwertmann 2003, 81–87
		Wpływ diagenety, wpływ procesów tektonicznych	Piaskowce permskie, Utah	Reynolds 1985
		Wpływ diagenety oraz procesów metasomatyczno-hydrotermalnych	Piaskowce proterozoiku (Athabaska, Kanada)	Kotzer, Kyser 1995
Spekularyt (< 100 µm)		Złoże epitermalne, strefy przemian hydrotermalnych wokół żył siarczków (w aluwjach)	Brazylia, Uruguay Mine	Renac <i>et al.</i> 2014
Igły		Metasomatyczne	Granitoid	Putnis <i>et al.</i> 2007
Włókna		Metasomatyczne	Florence Mine, Cumbria, Wielka Brytania	Chattopadhyay <i>et al.</i> 2002 Dunham 1983
Włókna		Hydrotermalne	Kopalnia Hohberg, Schwarzwald	Horn <i>et al.</i> 2006
Pseudomorfozy hematytu po ilmenicie i magnetycie		Metasomatyczne	Wielofazowa mineralizacja czerwonych piaskowców triasowych, Chesire, Anglia	Ixer, Vaughan 1982
Pseudomorfozy po kostkowym i owalnym pirycie		Strefa wietrzenia galeny	Atlas Marokański	Chou <i>et al.</i> 2014
Postaci mieszane	Rozety i tabliczki, płytki	Wpływ diagenety	Boksyt	Bhattacharyya, Kakimoto 1982
			Kolmatat studni głębinyowych w permskich czerwonych piaskowcach i mułowcach, Oklahoma	Westrop <i>et al.</i> 2013
	Rozety i igłowe skupienia gwiazdziste	Hydrotermalne i metasomatyczne	Riodacyt, Anty-Atlas, Maroko	Berrada <i>et al.</i> 2009
	Płytki, wiechy, gwiazdki	Wpływ diagenety, możliwa metasomatoza	Dedolomit kambryjski (Missouri, USA)	Frank 1981
	Spekularyt, rozety	Hydrotermalne	Strefa kontaktu tektonicznego dajek diabazowych i formacji metaosadowych (Ontario, Kanada)	Babcock, Babcock 1995
			Skarnowe	Rumunia
	Kolomorficzny, elipsoidalny, globularny, stalaktytowy, tabularny	Infiltracja i wietrzenie (cykliczne rozpuszczanie i wytrącanie związków żelaza)	Lateryty, Etiopia	Salama <i>et al.</i> 2012
	Płytki, rozetki	Wpływ diagenety	Lateryty, Ghaty Zachodnie, Indie	Peterschmitt <i>et al.</i> 1996
Płytki, rozetki, cienkie igły	Hydrotermalne i metasomatyczne	Granity (Fe z fluidów z rozpadu hornblendy)	Putnis <i>et al.</i> 2007	

1	2	3	4
Owalne, migdałowe, kalafiorowe naskorupienia, bardzo drobne blaszki, skupienia poliedryczne („splocione warkocze”)	Wpływ wieloetapowej diagenety	Lateryty, środkowa Afryka	Beauvais 1999
Krytykryształiczne, o nieregularnym kształcie, mikrosferolity, formy bakteryjne, naskorupienia na powierzchniach wapiennych szkieletów	Diagenety z udziałem bakterii	Czerwone dewońskie wapienie, południowa Francja	Preat <i>et al.</i> 1999
Rozety, „plaster miodu” (po rozpuszczonym gipsie)	Wpływ diagenety	Pustynia polarna, Devon Island, Kanada	Leveille 2007
Rozety, wypełnienia porów, pokrywy ziaren	Wpływ diagenety	Paleozoiczna (sylur-dewon?) playa, środkowa Brazylia	Goldberg <i>et al.</i> 2011
Mozaikowe granoblasty, mozaiki kataklastyczne magnetyt/martyt/hematyt; spekularyt zondulowany; „ołówkowo” ułożone blaszki spekularytu; neomorfiniczny spekularyt rosnący wzdłuż płaszczyzny osiowej kłiważu; wzrost spekularytu w dylatacyjnych mikrospekaniach magnetytu; sigmoidane ułożenie spekularytu	Rekryształizacja metamorficzna, deformacje tektoniczne		Siemes <i>et al.</i> 2003 Rosiere <i>et al.</i> 2001
Hematyt porowaty	Martytyzacja (hematyt I)	Brazylia, Conceicao.	Rosiere, Rios 2004
Hematyt granoblastyczny	Metamorfizm regionalny (hematyt II)	Złoże Fe-Au, typu Jacutinga	
Tabliczkowy, płytkowy	Fluidy silnie słone, temp. 120–350°C (hematyt III)		

Tabela 4.3. Hematyt otrzymany eksperymentalnie: pokrój, wielkość krystalitów i warunki powstawania

Postaci	Odczynniki Temperatura Czas, pH, Inne	Wielkość krystalitów hematytu	Uwagi	Źródło
1	2	3	4	5
Romboedry	Hematyt ze starzenia FeOOH	Niska krystaliczność, defekty na początku procesu	Ogrzanie spowodowało zmianę dystrybucji kształtu cząstek z log-normalnego na polimodalny	Zysler <i>et al.</i> 2001
Sferolity z wgłębieniami	Następnie wyżarzany do 600°C, oziębiany po 4h, 1 st/min	Duże krystality hematytu (ostre refleksy XRD), zmalał parametr c		
Romboedry z mikroporami	Azotan Fe + KOH + KH ₂ PO ₄ , powstaje ferrihydrit W 100°C powstaje hematyt	Brak danych	Większość fosforu wchodzi w strukturę hematytu W 1073K pojawiają się mikropęcherzyki	Galvez <i>et al.</i> 1999

1	2	3	4	5
Tabliczki	Podstawienia Al w hematycie, 70–150°C Al/Al + Fe = 0,05	Brak danych		Cornell, Schwertmann 2003, 81–87
Płytki, bardzo cienkie	Podstawienia Al w hematycie 70–150°C Al/Al + Fe > 0,05	Brak danych		
Tabliczki owalne (z nałożenia postaci pseudoheksagonalnych)	Wyjściowy agakanait Otoczenie silnie alkaliczne 70°C, 8 dni Obecność NaCl Metoda zol-żel	Brak danych	Wpływ temp. początkowej żelu na wielkość kryształów Wpływ stężenia alkaliów (gdy mało, powstawał też igłowy i gwiazdkowy goethyt) Wpływ stężenia NaCl na unifikację wielkości	Sugimoto <i>et al.</i> 1998
Tabliczki grube	Wyjściowy goethyt syntetyczny Środowisko Na ₂ SO ₄ 100°C	Brak danych		Sugimoto <i>et al.</i> 1998
Tabliczki cienkie	Wyjściowy goethyt syntetyczny NaOH 250°C, 6h	Brak danych		Sugimoto <i>et al.</i> 1998
Płytki	Wyjściowy akaganait w środowisku alkalicznym 70°C, 8h Metoda zol-żel	Brak danych	Wpływ koncentracji alkaliów: przy jej zmniejszaniu zmiana płytek owalnych na igielki i gwiazdki	Sugimoto <i>et al.</i> 1998
Pręciki (ołówki)	Wyjściowy FeCl ₃ * 6H ₂ O + woda + kwas oleinowy + eter benzyłowy + tlenek propylenu 30 min mieszanie i wirowanie Następnie + tetralina (pochodna naftalenu) w 168°C Metoda zol-żel + krystalizacja „by reflux”	Brak danych		Woo, Lee 2004
Sferolity: radialne, snopkowe, koncentryczne	Środowisko siarczano-we, pH < 5 Wzrost włókien hematytu następuje wzdłuż osi c	Brak danych	Wzrost następuje z temperaturą i czasem Postaci różnią się wielkością kryształitów hematytu Różnią się koncentracją Fe Mechanizm nie do końca jasny	Golden <i>et al.</i> 2008

1	2	3	4	5
Sferolity	Roztwór z jonami Mg, Al, Fe, SO ₄ , Cl 150–200°C, czas 4, 16, 24, 72 h Metoda syntezy hydrotermalnej	Wzrost wielkości krystalitów hematytu z czasem (od 13 do 44 nm)		Glotch <i>et al.</i> 2004
Podwójne sfery, „orzyszki ziemne”	Wyjściowy FeCl ₃ , 100°C – powstaje kubiczny hematyt Modyfikacja morfologii przez dodanie AAS (ammonium amido-sulfonate), 160°C 1–6 h b. niskie pH	Brak danych	Wpływ czasu (1 h – pilśni, 1,5 h – mikrotabczki, 4 h – hantle, 72 h – podwójne sfery)	Zic <i>et al.</i> 2009
Sferolity złożone z płatków	Wyjściowy FeCl ₃ ·6H ₂ O Złożony bromek amonu, n-octan, n-butanol, NaOH Intensywnie mieszano Metoda mikroemulsji	Wzrost wielkości krystalitów hematytu ze zmianą stosunku woda/surfaktant (rośnie) oraz surfaktant/n-octan (maleje)		Han <i>et al.</i> 2011
Grona złożone z romboedrów, tabliczek heksagonalnych, sferolitów, prostokątów	Hematyt otrzymany przez kalcynację goethytu w 600–900°C	750°C – duże krystality hematytu (ostre refleksy XRD) Spektroskopia Ramana – raczej szerokie pasma	Współwystępuje maghemit, kłaczkowaty	Legodi, de Waal 2007
Granularny, polidomenowy elipsoidalny	Szczawiany pH 6–7 60°C	Brak danych		Cornell, Schwertmann 2003, 81–87
Elipsoidalny	Krzemiany pH 12	Brak danych		
Elipsoidalny	Fosforany, pH 9	Brak danych		
Elipsy, wrzeciona	Wyjściowy FeCl ₃ + jon PO ₄ 100°C, 6 dni	Brak danych	Bez jonu fosforanowego: sferolity i romboedry	Ocana <i>et al.</i> 1995
Porowaty hematyt	Różne emulsje organiczne	Brak danych		Housaindokht, Pour 2011
Zbrylony	Mielenie 1–48 h	Maleje rozmiar krystalitów hematytu po 16 h		Lemine 2009
Owalny	Mieszanka Fe + SiO ₂ Mielenie	Duży rozmiar krystalitów hematytu po 340 h		Pozo-Lopez <i>et al.</i> 2009

Obserwacja skał hematytowych oraz zabytków w mikro- i nanoskali może ujawniać obecność hematytu o nietypowym, rzadko obserwowanym pokroju. Stąd odwołanie w tym miejscu do wyników badań laboratoryjnych i warunków powstawania różnych postaci minerału (elipsoidalnych, wrzecionowatych, „orzyszki ziemne”, sferolitów pojedynczych i różnorodnie połączonych, dysków, form pierścieniowych z pustym środkiem oraz form mieszanych, tabela 4.3).

Z tego przeglądu (tabela 4.2, 4.3) wynika, jak różnorodny może być hematyt zarówno makroskopowo, jak i w obrazie mikroskopii wysokiej rozdzielczości. Danych wciąż przybywa, gdyż drobno-

krystaliczne produkty syntezy hematytu prowadzonych różnymi metodami budzą zainteresowanie wielu gałęzi współczesnego przemysłu. Jest to, z zachowaniem wszelkich proporcji, także bardzo interesujący obszar analogii dla badań procesów przyrodniczych. Należy pamiętać jednak, że procesy eksperymentalne są ściśle określone co do parametrów fizykochemicznych, parametry te są nie-liczne, kontrola procesu jest łatwa, czas trwania eksperymentu bardzo krótki w porównaniu z procesami geologicznymi, a nawet zachodzącymi na stanowiskach archeologicznych. Procesy naturalne są ich dokładnym przeciwieństwem: trwają długo, nakładają się na siebie, „uśredniają się”, wie-

le czynników o nieznanym kinetyce brało w nich udział. Oszacowanie składników i dynamiki procesu może być jedynie przybliżone (głównie na podstawie badań inkluzji i izotopów). Ostrożne porównania mogą jednak naświetlić przyczyny obecności mało typowych postaci hematytu.

Wielkość krystalitów hematytu

Wielkość krystalitów hematytu w badaniach geologicznych była obserwowana w skałach typu terra rosa z różnych lokalizacji (Boero, Schwertmann 1989; Durn 2003). Zaproponowano zastosowanie tego parametru dla oszacowania pochodzenia hematytu w skałach osadowych (Trąbska, Gawęł 2007a). Powszechnie wykorzystuje się ten parametr dla oceny rozmiaru krystalitów nanohematytów otrzymywanych eksperymentalnie, zarówno w obszarze nanoinżynierii materiałowej (por. tabela 4.2), jak i w badaniach mających na celu odtwo-

rzenie warunków powstawania określonych skupień hematytu na Marsie (np. Golden *et al.* 2008).

Hematyt jest minerałem, którego wielkość krystalitów zależy od środowiska, w jakim powstaje (np. Boero, Schwertmann 1989). Na ten parametr wpływ może mieć wiele czynników: temperatura, ciśnienie, intensywność deformacji mechanicznych, obecność innych substancji, pH, czas wzrostu minerału, mono- lub polistadialność procesów (Cornell, Schwertmann 2003). Wstępne badania potwierdziły tę obserwację (Trąbska, Gawęł 2008). W przypadku materiału archeologicznego wpływ na wielkość krystalitów hematytu mogą mieć także procesy indukowane przez człowieka (por. rozdziały 6, 14). Zmienność tego parametru w niektórych typach skał hematytowych jest niewielka, np. w terra rosie (Boero Schwertmann 1989) lub w mułowcach permskich (niniejsza praca), ale w innych może się wahać w szerokich granicach, o czym niżej.

5. MORFOLOGIA KRYSZTAŁÓW I WIELKOŚĆ KRYSZTAŁITÓW HEMATYTU W ŚWIETLE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ ZABYTEKÓW ARCHEOLOGICZNYCH

Obserwacje morfologii czerwonych mikroartefaktów żelazistych prowadzone były najczęściej w odniesieniu do pigmentów malowideł jaskiniowych, rzadziej „luźnych” proszków. W pierwszym przypadku zagadnienie to dotyczy możliwych związków pomiędzy czasem wykonania malowidła i rodzajem stosowanego pigmentu (por. niżej omawiany przykład z La Garma). Obserwacje mikrostruktury mają też na celu identyfikację hematytu powstałego wskutek celowego przepalenia goethytu (Pomiès *et al.* 1999a, 1999b). W jednym z czerwonych mikroartefaktów ze stanowiska epigraewckiego Riparo Dalmeri (prawdopodobnie także związanym z malowidłami) zidentyfikowano mikrofragment kości. Morfologia tej próbki jest odmienna od pozostałych, ale autorzy nie objaśniają tej obserwacji (Gialanella *et al.* 2011, 960).

Pokrój hematytu

W jaskini La Garma (okolice Santander, Hiszpania) odkryto malowidła i obiekty sztuki ruchomej o różnej chronologii. W jaskini znajdują się malowidła graewckie i magdaleńskie. Pierwsze powstały w przedziale 27–21 tys. lat temu, są to głównie negatywy rąk, punkty i czerwono malowane zwierzęta. Drugie, datowane na 16,5–11,5 tys. lat temu, to przede wszystkim malowidła czarne, czerwone plamy i „krople” na sedymencie oraz czerwone zdobienia przedmiotów ruchomych. Większość malowideł wykonano bardzo starannie, materiał malarski był również pieczołowicie przygotowany. Pigmenty czerwone, w obrazie SEM, są zróżnicowane morfologicznie: w malowidłach magdaleńskich (oznaczonych jako II, IIIb, IV, VII, IX oraz na obiekcie sztuki ruchomej) charakteryzują się obecnością dość sztywnych blaszek wielkości ok. 0,5 μm , o nierównych brzegach, chaotycznie ułożonych lub tworzących kuliste agregaty, natomiast w malowidłach, także magdaleńskich, oznaczonych jako Ib, Ih, II, VI, VIII, zidentyfikowano smu-

żyste koncentracje nieregularnych, drobnych, homogenicznych co do wielkości (około 1 μm) i pokroju płatków o nieregularnych brzegach. Nieco podobną mikromorfologią charakteryzuje się fiolet, w skład którego obok żelaza wchodzi związek manganu. W malowidle graewckim budowa pigmentu czerwonego jest płatkowa, płatki są większe niż poprzednio, kilkumikrometrowe, ułożone „pakietowo”. Autorzy widzą wyraźnie różnicę mikrostruktury pigmentów w różnych malowidłach, nie analizują jednak jej pochodzenia, naturalnego lub z przepaleń (Arias *et al.* 2011, 439, 441).

Na środkowopaleolitycznym stanowisku Es-Skhuł (Góra Karmel, Izrael) odkryto luźne grudki żółtego, pomarańczowego i czerwonego surowca żelazistego. Szczegółowe badania czterech z nich (d’Errico *et al.* 2010) ujawniły zróżnicowanie morfologii, składu fazowego i chemicznego. Trzy z nich zostały uznane za przepalone (nie wiadomo, czy celowo, czy przypadkowo) w temperaturze ok. 300°C. Wniosek ten wyciągnięto na podstawie zaobserwowanych w mikroskopii transmisyjnej charakterystycznych struktur dowodzących przemiany termicznej goethytu w hematyt. W dwóch przepalonych próbkach złożonych z hydroksyapatytu i hematytu obserwuje się drobne owalne, wyraźnie zarysowane skupienia o podobnych wymiarach (ok. 1 μm)¹, które przy większym powiększeniu okazują się charakteryzować „językowatym” pokrojem i są puste w środku. W kolejnej przepalanej próbce obecny jest tylko hematyt, a jego pokrój odbiega zupełnie od obserwowanego w poprzednich: występują tutaj dość bezładnie, miejscami rozetowo ułożone tabliczki różnej wielkości. Ostatnia próbka, surowa, złożona jest z drobnych (poniżej 1 μm) romboedrycznych kryształów hematytu rozproszonych równomiernie w drobnokrystalicznym kalcyście i glinokrzemianach. Źródeł tych surowców upa-

¹ Towarzyszą im rurkowe skupienia przypominające fragmenty roślin naczyniowych, ten fakt nie został skomentowany w cytowanej pracy (d’Errico *et al.* 2010, 3104).

trują autorzy (d'Errico *et al.* 2010) w okolicznych utworach powstałych na kontakcie skał węglanowych cenomanu-turonu ze skałami wulkanicznymi, surowiec z tabliczkowym hematytem miałby powstać wskutek diagenety wulkanitów. Zatem obserwacja mikrostruktur tego niewielkiego zespołu pozwoliła na odkrycie surowców przepalonych oraz skonstatowanie faktu pochodzenia tych grudek z różnych źródeł.

Mikrostruktura czerwonych surowców żelazistych ze stanowiska Pavlov I analizowana była w aspekcie możliwości ich zastosowania jako pigmentów: wskazywano zatem na obecność płatkowych, łatwo rozcierających się postaci oraz naturalnych domieszek minerałów ilastych (Vandiver 1997). Nie analizowano jednak środowisk tworzenia się tych, skądinąd zróżnicowanych morfologicznie, związków żelaza.

Syntetyczna faza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (zwana dalej hematytem) w sztucznie otrzymanych pigmentach nowożytnych charakteryzuje się zawsze obecnością drobnych (rzędu mikrometrów) kryształów o zunifikowanej wielkości. Kształt kryształów może być różny, odbiega zazwyczaj jednak od kształtu skupień naturalnych (Helwig 2007, 74–76; tabela 4.2). Wynika to ze sposobu otrzymywania syntetycznego hematytu: chemicznego strącania lub prażenia (Musiał 1999) w obecności różnych substancji w różnych stężeniach, w zmiennych temperaturach, przy różnej długości prowadzenia procesu, czasem wskutek mielenia (tabela 4.2). Naturalne skały hematytone, w których obok hematytu obecne mogą być inne związki żelaza oraz inne składniki, są bardziej różnorodne. Zostanie to pokazane dalej bardziej szczegółowo (rozdział 10).

Wielkość kryształów hematytu

Béarat (1996), badając pigmenty gallo-romańskich malowideł ściennych, wyróżnił trzy odmiany pigmentu hematytowego na podstawie obserwacji szerokości jego refleksów (zatem wielkości kryształów minerału), wskazał też na możliwość otrzymania jednego z nich przez przepalenie goethytu (o czym szerzej w rozdziale 14). O ile autorce wiadomo, jest to jedyna praca, w której obserwacja tego parametru posłużyła do wskazania zróżnicowania pochodzenia pigmentów. W odniesieniu do „ochr” ze stanowisk paleolitycznych wielkość kryształów hematytu analizowana była przede wszystkim w aspekcie badań struktury minerału wskutek przepaleń. Wskazywano (Pomiès *et al.* 1999a, 1999b) na poszerzenie się refleksów w hematy-

cie przepalonym w niezbyt wysokiej (tj. do 800°C) temperaturze. Parametr ten nie był wykorzystywany do badań pochodzenia artefaktów i mikroartefaktów, pomimo iż zauważano jego zróżnicowanie w hematycie różnych skał żelazistych (Onorati 1985). Autorka wraz z Kolegami zastosowała go w badaniach pochodzenia czerwonego proszku rozartego na powierzchni otoczaka z oryniackiej warstwy na stanowisku Klissoura oraz wskazała na przedziały wielkości kryształów hematytu w skałach hematytonej różnej genezy (Trąbska, Gawęł 2007). Badania przeprowadzone w tym samym zespole pozwoliły na odkrycie niehomogeniczności genetycznej zbioru czerwonych artefaktów ze stanowiska Dzierżysław-35 (Trąbska, Gawęł 2008).

Na obecność krystalicznego hematytu (*well-crystallized haematite*) zastosowanego jako pigment w malowidłach naskalnych Hoz de Vicente (Hiszpania) wskazali Hernanz *et al.* (2010). Ta cecha minerału uwidoczniła się w ostrym pasmie 409 cm^{-1} na widmie ramanowskim. Cytowane badania są jedynymi znanymi autorce pracami, w których wskazuje się na stosowanie pomiaru wielkości kryształów hematytu jako parametru wskazującego na pochodzenie surowca.

Próby wskazania przetworzeń (mikro)artefaktów

Próby identyfikacji przepaleń czerwonych zabitek żelazistych były i są podejmowane. Badania takie dla czerwonych i żółtych skupień związków żelaza oraz próbek otaczającego gruntu przeprowadzono metodą termicznej analizy różnicowej dla przedmiotów ze stanowiska Pavlov I NW. Faktu powstania czerwonych grudek z przepalenia żółtych nie stwierdzono – o przepaleniu zawyrokowano jedynie na podstawie braku w tych pierwszych illitu i kwarcu zarejestrowanych w tych drugich (Vandiver 1997, 377). Nie jest to argument miarodajny: czerwone grudki mogły powstać z przepalenia żółtego surowca o innym składzie.

Na stanowisku Pavlov I SE stwierdzono obecność ok. 1% czerwonych przedmiotów przepalonych. Podstawą do ich wyróżnienia były „dowody przepalenia powierzchni” oraz zmiany kolorystyczne [*grizzly tonality combined with the original colour* (Diez, Vinagre 2005, 179)]. Podobny argument, tj. współwystępowanie w obrębie jednej bryłki różnych barw, np. żółcieni i czerwieni, przedstawiają Bu *et al.* (2013) w odniesieniu do surowców malowideł naskalnych Pecos (Teksas). Jest to zdaniem autorki opinia błędna, ponieważ wielobarw-

ność powierzchni próbek może być rezultatem naturalnych procesów, zwłaszcza wietrzenia: zaistnienia lokalnych warunków redukcyjnych lub/i lokalnych zmian pH (Takeno 2005, 101–103).

Wydaje się, że na stanowiskach paleolitycznych łatwiej zaobserwować przepalone (celowo lub przypadkowo) fragmenty „gliny” niż czerwonych surowców żelazistych: być może wynika to z bardziej powszechnej znajomości makroskopowych cech ceramiki archeologicznej i innych niż „ochry” przepalonych surowców kamiennych. Dużą liczbę fragmentów spieczonych skał ilastych i leśsu (w temperaturze 600–700°C) i prawdopodobnie tylko jeden fragment przepalonego limonitu zidentyfikowano na stanowisku Jarošov II – Podvrška (Hložek, Gregerová 2005, 223–225). Na stanowisku Petřkovice zaobserwowano „przepalenia gliny”, natomiast żadnych takich zjawisk w stosunku do czerwonych surowców żelazistych nie wykryto (Valoch 1996). O przepalonych „ochrach” na środkowopaleolitycznym stanowisku Es-Skhul informują d’Errico *et al.* (2010), por. uwagi wyżej.

Fakt przegrzania goethytu można zidentyfikować w obrazie TEM na podstawie obserwacji obecności wydłużonych mikroporów w powstałym kosztem tlenowodorotlenku żelaza hematycie. Badania tej cechy weszły w krąg analiz czerwonych surowców paleolitycznych dzięki pracom Pomiès *et al.* (1999a, 1999b) zainspirowanej badaniami krystalograficznymi goethytu i hematytu z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (m.in. Watari *et al.* 1983). Jest to jeden z bardzo wielu przypadków wprowadzenia wyników badań nauk przyrodniczych w obszar archeologii i antropologii. Ten kierunek badań kontynuowany jest przez inne zespoły, m.in. przez badaczy czerwonych malowideł epigraweckich ze stanowiska Riparo Dalmeri we Włoszech (Gialanella *et al.* 2011). Należy pamiętać, że te diagnostyczne dla przepalonych hematytu testowane były jedynie dla czystego goethytu (syntetycznego i naturalnego).

Podobne cechy tego minerału mogą pojawić się także wskutek długotrwałego ucierania goethytu. W badaniach eksperymentalnych proces transformacji zaczyna się dopiero po 16 godzinach ucierania. Procesy zachodzące w trakcie przegrzewania goethytu oraz jego długiego ucierania są zatem podobne: w obu przypadkach zachodzi dehydratacja tego minerału, wskutek której powstają wydłużone, ułożone równolegle pory, wokół których buduje się hematyt (Gonzales *et al.* 2000).

Mikrostruktury czerwonych pigmentów wspomnianych malowideł z Riparo Dalmeri obserwowano także pod mikroskopem skaningowym (Gialanella *et al.* 2011).

Dwie próbki „podejrzewane” o bycie przegrzonymi charakteryzują się obecnością drobnych (poniżej 1 mikrometra) ziaren hematytu o wyraźnie zarysowanej i zunifikowanej postaci (pałeczki w jednej oraz pseudoheksagonalne tabliczki w drugiej), o zunifikowanej wielkości. Kryształy hematytu tworzą zbitą, mało porowatą strukturę. W innej próbce pojawiają się cienkie pałeczkowate struktury przez autorów uważane za wtórne związki żelaza powstałe wskutek procesów postdepozycyjnych.

Wspominani badacze „ochr” z Riparo Dalmeri wykonali eksperyment polegający na przegrzewaniu goethytu tak, by otrzymać czerwono-wiśniowy hematyt. Goethyt pochodził z naturalnych wyhodni wokół stanowiska oraz z innych naturalnych źródeł. Zastosowano także goethyt syntetyczny. Tak uzyskany hematyt oraz jedna z prób archeologicznych ma ich zdaniem podobną mikrostrukturę. Jest ona bardzo drobnokrystaliczna, homogeniczna, grudkowata. Na tej podstawie eksperymentatorzy wyciągnęli wniosek o przepalaniu goethytu dla uzyskania ciemnoczerwonego hematytu, którego w okolicy brak (Gialanella *et al.* 2011).

Wciąż analizujemy przemiany dotyczące przepalonego czystego goethytu. Powstaje pytanie, jak wygląda mikrostruktura „ochry” przepalonej, powstałej kosztem goethytu w mieszaninie z innymi minerałami lub kosztem hematytu obecnego w różnych skałach hematytowych i charakteryzującego się różnym pokrojem i wielkością krystalitów.

Metody analizy hematytu bazujące na pomiarze szerokości wybranych refleksów (XRD) lub pasm (spektroskopia Ramana) pozwalają na śledzenie przemian porządkowania się lub dezintegracji krystalitów hematytu pod wpływem oddziałującego ciepła. Jednak zdania eksperymentatorów są w tej kwestii podzielone. Onorotini (1985) zaobserwował inwersję intensywności refleksów 104 i 110 hematytu w stosunku do wzorcowego dyfraktogramu po przegrzewaniu między 250–700°C. Regert (1993, 55–57) zwrócił uwagę na poszerzenie refleksów 012 i 104 w niektórych próbkach hematytu ze stanowiska Monruz, przy czym wykluczył tam taki naturalny typ hematytu: poszerzenie tych refleksów byłoby zatem rezultatem przegrzania. Béarat (1996, 89) przegrzewał w warunkach laboratoryjnych (niesprecyzowanych w cytowanym artykule) czysty goethyt (nieznane są informacje na temat jego krystaliczności, choć autor twierdzi, że czynnik ten jest ważny dla kinetyki transformacji) i obserwował zmiany fazowe na dyfraktogramach. W temperaturze 200°C występują jeszcze refleksy goethytu, od 250°C obecne są już refleksy hematytu, ale

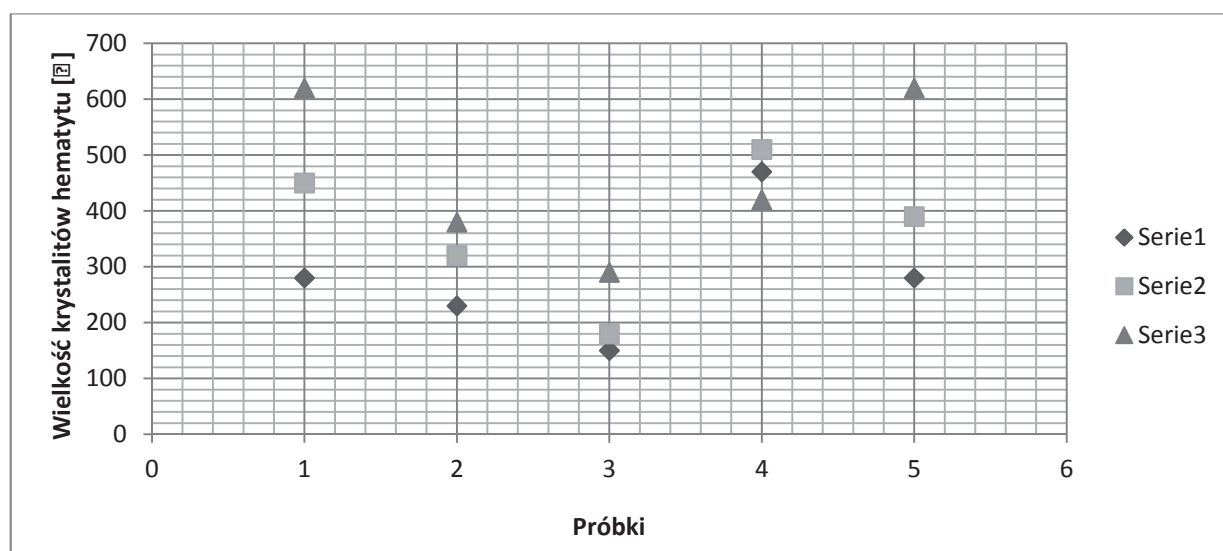
proporcja intensywności refleksów 110 i 104 poniżej 450°C jest większa od 1, podczas gdy w 450°C jest mniejsza od 1 (refleks 104 charakteryzuje się największą intensywnością). Helwig (1997) wskazuje na poszerzenie refleksów innych niż 110, 113, 116 i 300 dla hematytu powstającego z przepalonego goethytu w zakresie 260–300°C. Zdaniem tej autorki można odróżnić hematyt naturalnie kryptokrystaliczny od zdeformowanego termicznie, ponieważ w tym pierwszym tylko refleksy 110 i 300 pozostają ostre. Obserwacje Helwig (1997) nie są zgodne z cytowanymi wynikami badań Béarata (1996). De Faria i Lopes (2007) twierdzą natomiast, że nie jest możliwe odróżnienie hematytu otrzymanego wskutek przegrzania goethytu od hematytu z domenami zmniejszonymi z innych powodów; zaburzenie struktury może wynikać bowiem z ucierania próbki, biodegradacji i wpływu innych procesów wietrzenia. Cornell i Schwertmann (2003, 144) zaobserwowali, że powyżej 800°C czysty hematyt ulega spiekaniu, a jego krystality porządkują się, dając w efekcie ostre refleksy. Brak jednak danych na temat długości trwania tego procesu. Analiza wielkości krystalitów hematytu jako cechy mogącej wspomóc rozróżnienie minerału surowego i przepalonego jest sugerowana także w pracach Pomiès *et al.* (1999a, 1999b). Analizy kształtu refleksów hematytu są bardzo trudne, gdy badaniom poddawana jest skała wieloskładnikowa, w dodatku taka, w której hematyt nie występuje w znaczącej ilości.

Wyżej (Gialanella *et al.* 2011) zwrócono uwagę na charakterystyczną morfologię hematytu w obrazie SEM otrzymanego wskutek przegrze-

wania kryptokrystalicznego goethytu. Podobna jest mikromorfologia hematytu w próbkach syntetycznych historycznych pigmentów i leków otrzymanych z udziałem temperatury (Helwig 2007, 76). Także morfologia nanohematytu otrzymywanego w różnych warunkach (tabela 4.2), ale zawsze przynajmniej w 100°C, ujawnia obecność krystalitów o bardzo podobnej wielkości, nierzadko o wyraźnie określonym kształcie (różnym dla różnych warunków prowadzenia procesu). Drobnokrystaliczność i homogeniczność hematytu może sugerować zatem zaistnienie przegrzania kryptokrystalicznego goethytu lub naturalnej mieszaniny hematytu i goethytu (por. rozdział 16).

Minusem wszystkich przedstawionych rozważań jest, jak wspomniano wyżej, analiza zjawisk towarzyszących przemianom czystego goethytu przy milczącym założeniu, że tak właśnie występujący minerał był poddawany przez przodków obróbce termicznej dla otrzymania czerwieni. Tymczasem, po pierwsze, przegrzewany mógł być goethyt o zróżnicowanych cechach (różnej wielkości krystalitów, różnej powierzchni właściwej, z podstawieniami Al) wpływających na dynamikę procesu. Rezultatem tej różnorodności może być hematyt o odmiennym niż opisywany wyżej pokroju. Po drugie, przegrzewany mógł być nie goethyt, a hematyt – np. dla unifikacji zabarwienia.

Z obserwacji artefaktów ze stanowisk archeologicznych wykonanych w ramach niniejszych badań wynika, że głównym składnikiem wielu z nich są minerały ilaste. Hematyt obecny w takim surowcu ułatwia ich spiekanie i we frakcji drobnej, poni-



Rys. 5.1. Wykres ukazujący zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu w próbkach przegrzanych w różnych warunkach. Seria 1 – skała surowa. Seria 2 – próbka przegrzana w 400°C przez 6 godzin, seria 3 – próbka przegrzana w 800°C przez 2 godziny (Trąbska 2011b). Kody próbek: 1 – 5173, 2 – 5457, 3 – x7, 4 – 3622, 5 – 4549

żej 2 mikrometrów, koncentruje się w postaci grudek i lepiszcza minerałów ilastych (Szamałek, Barczuk 1986). Podczas spiekania wiśniowego surowca ze złoża Pałęgi w temperaturze 950 i 1150°C (Kędzior 2007) hematytone skały mułowcowe i iłowcowe zmieniały się znacząco: w miarę wzrostu temperatury następowała homogenizacja skały i zacieranie pierwotnej struktury definiowanej przez pokrój i ułożenie blaszek minerałów ilastych. Znaczenie miała także szybkość prowadzenia procesu.

W kontekście badań pochodzenia czerwonych surowców żelazistych rodzi się pytanie, czy proces przepalenia może pozostawić pierwotne cechy (mikro)struktury w stopniu umożliwiającym zidentyfikowanie genezy skały. Autorka śledziła przemiany mikrostruktury skały i wielkości kryształitów hematytu w przegrzewanych skałach pelitowych, były to surowce ze stanowiska Dzierżysław-35 (Trąbska 2011b).

Skały te przegrzewane były przez 6 godzin w 400°C i przez 2 godziny w 800°C w piecu laboratoryjnym. Dwie złożone były m.in. z kaolinitu (5173, 5457), dwie z hematytu i kwarcu (x7, 4549), illit wystąpił także w próbce x7. W próbce 3622 obecny był syderyt. Skład fazowy próbek i mikrostruktura pozostawały niezmiennione. Jedynym parametrem, który uległ zmianie, był rozmiar kryształitów hematytu (rys. 5.1). W 800°C silnie wzrosła wielkość kryształitów hematytu w próbce 4549 pozbawionej minerałów ilastych, nieco mniej w próbce x7. Odmienne zachowanie się hematytu w próbce 3622 wynika z obecności w niej syderytu (obok kwarcu i składników ilastych). Dekompozycja kaolinitu najwyraźniej wpływa w tych warunkach doświadczenia na dezorganizację struktury hematytu. Należy mieć na uwadze, że procesy te zaszły w trakcie stabilnego przegrzewania w piecu laboratoryjnym.

6. PROBLEMY BADAŃ (MIKRO)ZABYTEKÓW PRZETWORZONYCH

Analiza mikrozabytków, tj. bardzo drobnych przedmiotów występujących na stanowiskach archeologicznych, jest jednym z dynamicznie rozwijających się sposobów rekonstrukcji przeszłości. Dostęp do informacji niewidocznej lub słabo widocznej nieuzbrojonym okiem umożliwiają metody badawcze stosowane w naukach przyrodniczych i inżynierii materiałowej. Zakres i cel takich badań został już opisany w podręcznikach (Weiner 2010) i stanowi przedmiot nauczania uniwersyteckiego.

Można zakładać, że mikroartefakt został znaleziony w stanie surowym, nieprzetworzonym i jest pozostałością po zdeintegrowanym (rozmytym, rozkruszonym) większym artefakcie. Zaobserwowana czerwona mikrogrudka może być także naturalnym orsztynem czy terra rosą bądź skupieniem allochtonicznym, np. eolicznym. Wreszcie, czerwony proszek mógł powstać wskutek intencjonalnego przetwarzania większych fragmentów.

Mikroartefakty żelaziste mogły zostać sporządzone intencjonalnie dla pokrycia jakiejś powierzchni (poprzez wcieranie w nią substancji, malowanie, zanurzanie w zawieszynie...) nieistniejącej obecnie (skóra, przedmioty drewniane, skały, kości...) lub istniejącej (malowidła). Badania eksperymentalne (Trąbska *et al.* 2007) ujawniają, że po wtarcu drapaczem czerwonego surowca żelazistego w powierzchnię skóry dzika powstają bardzo drobne i bardzo „rozcieńczone” skupienia: zachowanie się ich w sedymencie wydaje się mało prawdopodobne.

Czerwone mikroartefakty mogły powstać także wskutek naturalnej dezintegracji większych fragmentów skał hematytowych. Zależy to od spistości skały i intensywności ruchów otaczającego gruntu. Wystarczy obserwacja sposobu wietrzenia mechanicznego niewielkiego bloku skały hematytowej na powietrzu lub w warunkach muzealnych, by przekonać się, że proces ten szybko może prowadzić do powstania bardzo licznych i bardzo drobnych ziaren. Gradacja uziarnienia oraz kształt

ziaren mogą być różne dla skały utartej i dla zwierzonego proszku, co jednak w materiale archeologicznym może być trudne do uchwycenia.

Czerwone proszki mogą być pozostałościami po surowcach żelazistych lub naturalnych skupieniach skał żelazistych przypadkowo przegrzanych w ognisku lub w jego pobliżu. Żółto i pomarańczowo zabarwione związki żelaza (tlenowodorotlenki) zmieniają zabarwienie w ok. 200°C (Cornell, Schwertmann 2003, 367–381)¹. Wykazano (Wadley 2009), że duża ilość domniemanych „ochr” na południowoafrykańskich stanowiskach archeologicznych może być rezultatem przemian termicznych naturalnych skupień tlenowodorotlenków żelaza obecnych pod ogniskiem i w jego bezpośrednim sąsiedztwie. W końcu, w sedymencie mogą być obecne naturalne koncentracje utworów żelazistych, np. orsztynu. Obok siebie mogą współwystępować zabutki i naturalne skupienia tej samej genezy.

Czerwone artefakty i mikroartefakty żelaziste mogą nieść ślady przetworzenia. W odniesieniu do artefaktów najłatwiej zauważalne są te, które łączą się z opracowaniem powierzchni (wygładzenia, rysy, zakopcenie). Inne rodzaje przetworzeń mogą być trudne do uchwycenia. Są to w szczególności: a) zmieszanie proszku i spoiwa (np. dla wytworzenia farby lub kul „ochry”); b) wytworzenie drobnej frakcji (zawiesiny) i wyeliminowanie tym samym frakcji grubszej; c) ogrzewanie (przepalanie) proszków lub większych fragmentów; d) zmieszanie kilku(nastu) rodzajów czerwonych surowców; e) zastosowanie wielu lub wszystkich wymienionych sposobów przetwarzania.

Zdaniem autorki kryteria przetworzenia proszków są następujące: obecność substancji organicznych w obrębie proszków (np. wosk, żywice roślinne, kleje organiczne, tłuszcze zwierzęce) oraz wy-

¹ Temperatura i dynamika procesu dehydroksylacji tlenowodorotlenków żelaza zależy od czasu, atmosfery, rodzaju fazy lub faz wyjściowych, ich stopnia krystaliczności, zakresu substytucji izomorficznej (Cornell, Schwertmann 2003, 367–381).

stępowanie w obrębie proszków lub w ich bezpośrednim otoczeniu mikroartefaktów innych substancji, np. kości, łusek krzemienych, szczątków roślinnych, popiołu. Będzie to także specyficzny kształt, rozmiar i dystrybucja proszków (np. piramidalne zakończenia, zakrzywienia, zunifikowana wielkość, istniejąca zależność między kształtem i barwą), specyficzny skład chemiczny, np. wysoka koncentracja Ca i P niezwiązana z procesami post-depozycyjnymi, a także specyficzna mikrostruktura lub/i wielkość krystalitów hematytu wskazujące na przegrzanie.

Na środkowopaleolitycznym stanowisku Mastricht zidentyfikowano plamki czerwonego surowca żelazistego charakteryzujące się wyraźnym kontrastem barwnym w stosunku do otaczającego sedymentu. Takich skupień brak w sedymencie poza stanowiskiem. W obrazie mikroskopowym charakteryzują się wyraźnymi granicami i drobniejszą niż otoczenie frakcją. Ponadto, widoczne są czerwone obwódki na ziarnach kwarcu oraz cechy wmakania, penetracji pomiędzy ziarna sedymentu. Badacze stanowiska uważają, że ślady takie powstały wskutek użycia zawiesiny (Roesbroeks *et al.* 2012).

Substancje towarzyszące mikroartefaktom żelazistym mogą być następującej natury:

1. Substancje mineralne i organiczne związane z jakimś intencjonalnym procesem, znajdujące się wewnątrz mikroartefaktów żelazistych.

Mogą to być substancje mineralne i organiczne zastosowane celowo dla modyfikacji własności surowca (ang. *extender*) lub substancje (głównie organiczne) wpenetrowujące w mikroartefakt (kleje organiczne, spoiwa malowideł lub wypełnienia linii znaków). Taka sytuacja może dotyczyć farb. W paleolitycznych malowidłach we Francji i Hiszpanii identyfikuje się „receptury” w oparciu o różne, interpretowane jako celowe domieszki mineralne, np. talk i biotyt w malowidłach Niaux (Chalmin *et al.* 2003, 1591; Martin 1993). Uwagi na temat celowego stosowania domieszek minerałów ilastych wraz ze związkami żelaza (malowidła w Arcy-sur-Cure czy na stanowisku Pavlov I) (Chalmin *et al.* 2003, 1591; Vandiver 1997, 378–379) należy traktować z ostrożnością ze względu częste współwystępowanie tych dwóch grup substancji w różnego rodzaju surowcach żelazistych, w tym terra rosie obecnej w okolicy obu stanowisk.

W czerwonych proszkach ze stanowiska Dolní Věstonice I zidentyfikowano okruchy popiołu kostnego (por. rozdział 16). Pojawiają się informacje o substancjach organicznych stosowanych jako spoiwo w malowidłach i ornamentach, jak np. воск w czerwonej warstwie barwnej z epi-

graweckiego stanowiska z jaskini Riparo-Dalmeri (Rosano, Pellizzaro 2005). Należy mieć na uwadze różnorodność substancji, których rodzaj wynika z lokalnego kontekstu (są to np. bituminy na epipaleolitycznych stanowiskach syryjskich) (Hillgruber 2009).

2. Substancje mineralne i organiczne związane z jakimś intencjonalnym procesem, znajdujące się w najbliższym sąsiedztwie mikroartefaktów żelazistych.

„Najbliższe sąsiedztwo” rozumie się jako odległość możliwą do zaobserwowania w skali ułamków milimetra. Czerwonym artefaktom żelazistym mogą towarzyszyć różne zabytki, których lista w odniesieniu do m.in. stanowisk paleolitycznych znajduje się w pracy Woźnego (2005); są to m.in. muszle lub kości różnych zwierząt. Częste są doniesienia o czerwonych proszkach żelazistych stosowanych jako substancja schudzająca w klejach. Wtedy obok nich mogą występować inne wypełniacze, jak włókna roślinne, węgle drzewne, popioły, drobny piasek, mikroartefakty krzemienne, kości i inne (Shaham *et al.* 2010). Bazą tych klejów były różne substancje organiczne i nieorganiczne – żywice roślinne, różne rodzaje żelatyn, воск pszczeli, smoły i dziegcie, mieszanina gipsu i hematytu, muł (Shaham *et al.* 2010).

3. Substancje mineralne i organiczne będące „echem” procesów biologicznych.

W malowidłach wykonanych z zastosowaniem krystalicznego hematytu na ścianach schroniska Hoz de Vicente (Hiszpania, sztuka lewantyńska²) badanych metodą spektroskopii Ramana często wraz z ziarnami pigmentu hematytowego identyfikowano szczawiany: whewellit $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i weddelit $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obecność tych minerałów wynika z penetracji metabolitów grzybów i porostów w głąb warstwy malarskiej, jest to fakt powszechnie znany i nie jest to pierwsze doniesienie dotyczące malowideł. Możliwe jest datowanie szczawianów techniką AMS, co w przypadku sztuki naskalnej nie jest bez znaczenia (Hernanz *et al.* 2009).

4. Substancje mineralne i organiczne będące pozostałościami nieistniejącego podłoża.

Można w tym miejscu zwrócić uwagę na mineralne podłoża malowideł (np. wykonanych na powierzchni otoczek), ale także na szczątki podłoży organicznych (kości, włókien). Włókna roślinne zidentyfikowano jako prawdopodobne podłoże mułowego „kleju” odkrytego na krzemienym narzę-

² Malowidła naskalne wschodniej Hiszpanii trudne do datowania, prawdopodobnie epipaleolityczne (8000–5000 r. p.n.e.) (Walker 1971).

dziu ze stanowiska Gesher (reprezentującego neolitu preceramicznego³) w Izraelu (Shaham *et al.* 2010).

Zapytania badawcze odnoszące się do analizy mikroartefaktów ze stanowisk paleolitycznych mogą zatem być umieszczone w trzech podstawowych grupach:

1. Jakiego jest pochodzenia proszków? Na ile homogeniczny jest ich zespół? Jaka jest struktura tego zespołu pod względem genezy surowca i jego własności makroskopowych? Czy w zespole istnieją jakieś proszki naturalnego pochodzenia?
2. Czy surowce mikroartefaktów mają wspólne pochodzenie z surowcami artefaktów?
3. Czy proszki były intencjonalnie przetwarzane? Jeśli tak, to w jaki sposób? Co o tym świadczy?

Trzeba pamiętać, że czerwonymi mikroartefaktami mogą być nie tylko czerwone związki żelaza, ale substancje organiczne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego oraz inne niż żelaziste czerwone minerały, jak np. cynober czy realgar. W kontekście paleolitycznym do tej pory żadne z nich nie były identyfikowane. W przypadku przedmiotów muzealnych należy liczyć się z obecnością przemalówek, a nawet fałszerstw.

Analiza znaczenia kształtu, wielkości i dystrybucji mikroartefaktów żelazistych wymaga specjalnego podejścia metodologicznego w odniesieniu do prowadzenia prac wykopaliskowych: być może pobierania bloków sedymentu, w których możliwa byłaby zarówno obserwacja orientowanych mikroartefaktów, jak i wyznaczanie dokładnego położenia mikroartefaktów względem artefaktów i konstruowanie „składek”, czyli ściśle przypisanie proszku określonemu artefaktowi. Na podstawie obserwacji materiału z kilku stanowisk wydaje się, że byłyby to badania mogące przynieść rezultaty. Inspirująca może być w tym miejscu praca Nerudovej (2011) dotycząca statystycznej analizy zmienności kształtu narzędzi krzemiennych.

Dzięki dynamicznie rozwijającym się badaniom mikroarcheologicznym (doskonalenie metod instrumentalnych), odkryto np. różne rodzaje skrobi na powierzchniach narzędzi górnopaleolitycznych (Revedin *et al.* 2010), zabrudzenia (szczątki pokarmu) na zębach Nandertalczyka (Henry *et al.* 2011), znacznie młodsze, ale jednak liczące sobie 3,5 tys. lat erytrocyty (Sutherland *et al.* 2007). Poszukiwania mikroartefaktów towarzyszących „ochrom” wydają się interesującym i perspektywicznym kierunkiem badań, szczególnie dla interpretacji użytkowania „ochr” na stanowiskach najdawniejszych.

Odrębnym problemem są (mikro)artefakty przepalone. Przepalanie żółtych związków żelaza dla otrzymania czerwonych pigmentów do celów malarskich miało miejsce w całej pisanej (Helwig 1996) i prawdopodobnie niepisanej historii człowieka i trwa do dziś. Prawdopodobnie nie był to jedyny cel obróbki termicznej „ochr”. Możliwe, że przepalanie miało na celu wytworzenie materiału kruchego, zatem nadającego się do polerowania. Z eksperymentalnego przepalania porcelanitów z okolic środkowopaleolitycznego stanowiska Bečov wynika, że przodkowie mogli wykorzystywać tak spreparowaną, „zmiękczoną” skałę (Šajnerová-Dušková *et al.* 2009). Przegrzane artefakty i mikroartefakty mogły pojawiać się wskutek zabiegów intencjonalnych (być może wrzucania do ognia na krótki czas kul ulepionych z żółtych i brązowych związków żelaza) (Audouin, Plisson 1982, 50) oraz wskutek zdarzeń przypadkowych, przegrzewania surowców żelazistych przy ogniskach lub wskutek naturalnych pożarów, w niektórych przypadkach obu na raz. „Ochry” (i inne przedmioty) mogły być deponowane w rozgrzanym popiele, identyfikacja takiego zdarzenia wskazała na użytkowanie ognia przez wczesnych Neandertalczyków (Aldeias *et al.* 2012). Przepalenie czerwonych surowców i artefaktów żelazistych mogło być rezultatem ogrzewania dołów do pieczenia mięsa (Arsenjev 2010, 48) albo do przygotowania wypełniaczy do klejów organicznych (Wadley 2005). W kontekście funeralnym przepalone surowce żelaziste zidentyfikowano na dolnomezolitycznym stanowisku Mszano (Marciniak 2001, 112). Identyfikacja przepalonych lub powstałych wskutek przepalenia czerwonych surowców żelazistych i przedmiotów z nich wykonanych ma szczególne znaczenie dla badań paleolitu: dla rekonstrukcji zwyczajów technologicznych, ale przede wszystkim dla rekonstrukcji aspektów myślenia symbolicznego.

Wskazanie jednoznacznych kryteriów przepalenia czerwonych surowców żelazistych jest trudne. Niełatwo rozróżnić przedmioty przepalone (przegrzane) celowo od tych, które uległy przypadkowym przemianom termicznym. Trudno wskazać przepalenie/przegrzanie, które miało miejsce przy udziale niskich temperatur lub/i krótkiego czasu. Przemiany termiczne, zwłaszcza przebiegające w niestandardowych warunkach, są złożonymi procesami i wymagają analizy wielu aspektów: składu mineralnego artefaktu i otoczenia, stopnia krystaliczności składników, długości trwania procesu, szybkości i wysokości oddziałującej temperatury [pokazują to badania żelazistych surowców ceramicznych, np. (Kędzior 2007; Sza-

³ Wczesny neolit, ok. 10. tysiąclecia p.n.e., na Bliskim Wschodzie (Śliwa 2005, 7).

małek, Barczuk 1986)] oraz wpływu procesów postdepozycyjnych (Weiner 2010, 167). Ogniska charakteryzują się zróżnicowaną dynamiką, wie o tym każdy, kto je choćby kilkakrotnie rozpałał. Decyduje o tym rodzaj i zawilgocenie opału, wilgotność podłoża, obecność pary wodnej, dopływ tlenu, przeznaczenie (ogień długo- lub krótkotrwały), warunki atmosferyczne, wreszcie faza funkcjonowania ogniska.

Analiza kontekstu niewątpliwie może pomóc w identyfikacji „ochr” przepalonych/przeznaczonych. Współwystępowanie z czerwonymi (mikro)artefaktami popiołów roślinnych lub kostnych i innych wyraźnie przepalonych szczątków sugeruje udział czerwonych surowców żelazistych w procesach przepalania, będzie o tym mowa niżej w odniesieniu do zabytków ze stanowisk Dzierżysław-35 i Dolní Věstonice I (rozdział 16).

Pomocą w identyfikacji przepaleń mogą być fazy wysokotemperaturowe pojawiające się wskutek przemian termicznych naturalnych domieszek skał hematytosnych. Jednak trzeba mieć na uwadze, że minerały wysokotemperaturowe mogły być naturalnymi składnikami surowców. Prawdopodobnie z takim przypadkiem mamy do czynienia na stanowisku Pavlov I NW, gdzie w składzie czerwonych i żółtych surowców żelazistych odkryto m.in. maghemit, magnezjoferyt, grossular, andradyt i gismondyt (Vandiver 1997, 373–382).

Wiele skał hematytosnych zawiera minerały ilaste, które ulegają charakterystycznym przemianom termicznym. Problem ten został gruntownie przebadany przez ceramików i ceramologów (np. Rice 2005) i nie będzie tutaj rozwijany.

W czerwonych surowcach typu boksyty, late-ryty i części terra rosy pojawiają się wodorotlenki żelaza (boehmit, gibbsyt, czasem diaspor). Minerale te powstają w określonych przedziałach temperaturowych w warunkach naturalnych oraz po intencjonalnym przegrzaniu. Diaspor przechodzi w korund (Al_2O_3) w temperaturze ok. $360^\circ C$ (Łydka 1995, 191). Boehmit ogrzewany do $300^\circ C$ porządkuje stopniowo swoją strukturę, co widoczne jest w obrazie SEM, na widmach FTIR i wykresach DTA (termicznej analizy różnicowej) (Tettenhorst, Hofman 1980). Na moment pojawienia się faz Al_2O_3 z wodorotlenków glinu wyraźny wpływ ma początkowe uporządkowanie struktury tych ostatnich (minerały o uporządkowanej strukturze trudniej ulegają przemianom) (Tsukada *et al.* 1999).

Sugeruje się (Pomiès *et al.* 1999a, 1999b), że obecność maghemitu wskazuje na zaistnienie przepalenia goethytu lub hematytu w obecności substancji organicznych. Rzeczywiście, jest to minerał,

który został zidentyfikowany w glebach w rejonach popożarowych (Grogan *et al.* 2003), został zsyntetyzowany w obecności związków organicznych w temperaturze $300^\circ C$ (Hyeon *et al.* 2001), ale powstaje także w glebach w czasie powolnej oksydacji związków żelaza Fe(II) w temperaturze $60^\circ C$ (Taylor, Schwertmann 1974) normalnej dla obszarów gorącego klimatu. Znany jest także ze stref wietrzenia złóż żelaza (np. zmetamorfizowanego złoża Horní Hoštice w Górach Żłoty) (Zimák 2008), tworzy się również dzięki precypitacji z siarczanów żelaza w pH 6–7 (Mchibwa 2010). Pomiès *et al.* (2003) uważają, że współwystępowanie goethytu i hematytu wyklucza powstanie tego ostatniego wskutek przegrzewania: jest to mniemanie błędne, bowiem goethyt może być minerałem wtórnym powstającym kosztem wietrzenia hematytu w wilgotnym klimacie lub wskutek depozycji migrujących w otoczeniu związków żelaza.

Procesy termiczne mogły zmienić także przedmioty związane z obróbką czerwonego proszku: interesujący jest pod tym względem otoczak (rozcieracz?) z morawskiego stanowiska Hádi Jéskyne (obserwacje autorki). Jest on pokryty czerwonym proszkiem, ale zaczerwieniona strefa penetruje w głąb szarego otoczaka. Może być to rezultat przepalenia samego kamienia, a może wynikać z rozcierania gorącego proszku. Wyjaśnienie powinno kryć się w cechach mikrostruktury rozrartego mikroartefaktu. Wtedy należy wziąć pod uwagę przemiany pierwotnej struktury czerwonego surowca zarówno pod wpływem ucierania, jak i przegrzewania.

Wydaje się, że termicznie zmienione mikroartefakty żelaziste mogą występować na stanowiskach paleolitycznych częściej, niż się zazwyczaj odnotowuje – głównie ze względu na wspomnianą trudność identyfikacji faktu przepalenia, a także ze względu na możliwość przepaleń wynikających z wielofazowości zasiedlenia, nawet jeśli zabytki były pogrzebane w sedymencie.

Obok przepalonych czerwonych fragmentów skał hematytosnych na stanowiskach paleolitycznych rejestruje się ogniska, w których profilu występują czerwone warstwy (np. Oliva 2007; Wadley 2009). Nie jest wykluczone, że czerwone substancje z nich pochodzące mogły być użyte w działaniach związanych ze sferą sakralną, np. w ceremoniach pogrzebowych: taka sytuacja prawdopodobna jest w grobie kobiecym DV3 ze stanowiska Dolní Věstonice I (rozdział 16), lub praktyczną. Czasem geneza czerwonych wypełnień ognisk nie do końca jest jasna (Audouin, Plisson 1982, 50).

7. METODY BADAŃ SKAŁ HEMATYTONOŚNYCH I CZERWONYCH (MIKRO)ARTEFAKTÓW ŻELAZISTYCH

Metody badań czerwonych artefaktów żelazistych są tymi samymi metodami, jakie stosowane są do analizy struktury i składu skał oraz innych ciał stałych, zarówno w skali makro-, jak i mikro- i nanoskopowej (Kelsall *et al.* 2012). Są to jednocześnie metody stosowane standardowo w badaniach mineralogicznych.

W odniesieniu do czerwonych (mikro)artefaktów żelazistych wykorzystywano szerokie spektrum metod badawczych, m.in.: SEM/EDS, GCMS¹, TEM-EDS, XRD, FTIR, spektroskopię Ramana, spektroskopie synchrotronowe (XANES, EXAFS, XRF), LA-ICP-MS, μ XRD. Przykłady użycia tych metod w różnej konfiguracji znajdują się w licznych artykułach poświęconych badaniom „ochr” oraz w pracach dotyczących stosowania określonych metod badań instrumentalnych w odniesieniu do zabytków archeologicznych (np. Kockelmann *et al.* 2000).

W tej pracy zastosowano łatwo dostępne metody badań pozwalające na określenie cech struktury i tekstury skał hematytowych. Metody mikroskopowe to mikroskopia polaryzacyjna w świetle przechodzącym (PLM) i mikroskopia skaningowa (SEM). Metodami, które umożliwiły otrzymanie informacji na temat składu fazowego, są: rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD), mikrospektroskopia w podczerwieni (μ FTIR) oraz mikrospektroskopia Ramana. Skład chemiczny w mikroobszarze został oznaczony dzięki spektroskopii z dyspersją energii EDS. Próbkę poddano także szczegółowym analizom struktury pod kątem cech hematytu: a) obecności podstawień w strukturze hematytu (nigdzie ich nie zarejestrowano i dalej ten element badań nie będzie wspomniany); b) wielkości kryształitów hematytu; c) jego pokroju. Większość badań ma charakter

niszczący. Należy mieć na uwadze, że badania całkowicie nieniszczące to fikcja. Istotą problemu jest zakres interwencji w (mikro)artefakt.

Mikroskopia polaryzacyjna w świetle przechodzącym (PLM)

Badania mikroskopowe w świetle przechodzącym zostały przeprowadzone przez autorkę na urządzeniu Olympus BX51 w Instytucie Archeologii Uniwersytetu Rzeszowskiego. Uzyskane informacje pozwoliły na określenie struktury i tekstury surowców, artefaktów i mikroartefaktów. Możliwa była także obserwacja kształtu powierzchni artefaktów i mikroartefaktów, identyfikacja mikroartefaktów kostnych, krzemienych i roślinnych oraz określenie sposobu ich współwystępowania z czerwonymi proszkami. Badania te, mimo że niszczące, umożliwiają przeprowadzanie na odkrytej powierzchni płytki cienkiej dalszych obserwacji, np. z zastosowaniem metod SEM/EDS, mikrospektroskopii Ramana czy mikrospektroskopii w podczerwieni.

Mikroskopia skaningowa z mikroanalizatorem EDS (SEM/EDS)

Badania zostały przeprowadzone przez mgr B. Trybalską na Wydziale Ceramiki i Inżynierii Materiałowej AGH. Pracowano na urządzeniu NanoNova FEI Company z mikroanalizatorem EDAX. Większość próbek była napyłana grafitem. Stosowano technikę niskiej próżni. Technika ta umożliwia obserwację próbek nienapyłonych: stosowano ją dla potwierdzenia lub zanegowania obecności związków organicznych w próbkach, w których spodziewano się obecności celowej domieszki tej substancji. Z powodu nienapylenia części próbek jakość ich obrazu jest niższa niż jakość obrazu uzyskanego po pokryciu próbki powierzchnią przewodzącą. W żaden sposób jednak nie obniża

¹ GCMS – chromatografia gazowa ze spektroskopią mas, XANES – rentgenowska spektroskopia absorpcyjna struktury przykrawędziowej (Wolska 2011), EXAFS – spektroskopia rozciągniętej struktury subtelnej progę absorpcji (Wolska 2011), XRF – rentgenowska analiza fluorescencyjna, LA-ICP-MS – ablacja laserowa/spektrometria mas (Cygański 2012). Pozostałe akronimy objaśniono na początku pracy.

to wartości merytorycznej mikrofotografii. Ponadto, w tej technice możliwa była obserwacja artefaktów i mikroartefaktów bez ich zniszczenia (usunięcie napyłonej warstwy jest niemożliwe bez naruszenia powierzchni próbki). Technika niskiej próżni, podczas stosowania której wiązka elektronów biegnie „szerszej” niż w warunkach wysokiej próżni, sprawia, że powierzchnia i głębokość wzbudzenia energetycznego próbki jest nieco większa niż w przypadku próbek napyłonych, co oznacza większy obszar i głębokość, z którego uzyskiwany jest sygnał EDS. Obszar i głębokość analizy (tj. pobudzenia do emisji charakterystycznego promieniowania X) zależy także od napięcia przyspieszającego wiązki. Obszar ten obejmuje mniej więcej 1–5 mikrometra. Wartości napięcia przyspieszającego oraz powiększeń znajdują się przy każdej mikrofotografii. Na osiach pionowych widm znajduje się liczba zliczeń na sekundę.

Dzięki tym badaniom określono mikrostrukturę próbek, w szczególności pokrój hematytu. Określono skład chemiczny analizowanych obszarów lub wybranych punktów. Obserwowano próbki przygotowane standardowo, rzadziej powierzchnię płytki cienkiej.

Analiza rentgenograficzna (XRD)

Analiza, interpretacja dyfraktogramów oraz pomiar wielkości krystalitów hematytu zostały przeprowadzone przez mgr. A. Gawła na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Oznaczenie jakościowe składu mineralnego badanych próbek będące celem tej pracy przeprowadzono rentgenograficznie metodą proszkową – Debye’a-Scherrera. Rentgenogramy wszystkich próbek zarejestrowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips APD X’Pert PW 3020, stosując następujące parametry: promieniowanie CuK_{α} , refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestrację krokową: krok = $0.05^{\circ} 2\Theta$, czas zliczania na 1 krok = 1 sek. W celu wyeliminowania wpływu czynników aparaturowych na intensywność linii analitycznych przed każdą próbką regulowano I_0 względem standardowego preparatu kwarcowego. Otrzymane z rentgenogramów wartości odległości międzypłaszczyznowych wykorzystano do identyfikacji faz mineralnych wchodzących w skład badanych próbek w oparciu o dane zawarte w katalogu ICDD (International Centre for Diffraction Data) i program komputerowy XRAYAN (2007).

Na podstawie analizy położenia refleksu hematytu pochodzącego od płaszczyzn sieciowych (104) ($d = 2,70 \text{ \AA}$) stwierdzono brak podstawień izomor-

ficznych w jego strukturze (nie zaobserwowano przesunięcia pików dyfrakcyjnego). Metodą Scherrera, uwzględniając szerokość połówkową pików 104 (FWHM = Full Width at Half Maximum), wyznaczono rozmiar krystalitów hematytu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych (104), poszukując następnie zależności między wielkością krystalitów (domen) hematytu a genezą i wiekiem surowca.

Niepewność pomiaru FWHM hematytu zwiększa się wraz z malejącą koncentracją minerału w próbce (bardzo mała intensywność refleksu) oraz z obecnością bardzo dużych krystalitów (refleks bardzo stromy). Pomiar staje się niemożliwy, gdy w próbce obecne są w dużym stężeniu minerały, których jeden z refleksów koincyduje z refleksem 104 hematytu. Dla badanych w tej pracy próbek są to: goethyt, dolomit i mullit. Ponadto, gdy w próbce znajduje się hematyt poligenetyczny, rejestrowana jest średnia wielkość krystalitów.

Mikrospektroskopia Ramana

Widma ramanowskie zarejestrowała dr hab. A. Wesełucha-Birczyńska na Wydziale Chemii UJ. Użyto spektrometru Renishaw InVia z mikroskopem Leica wyposażonym w obiektyw o 20- i 50-krotnym powiększeniu. Pozwalało to na pracę w systemie konfokalnym. Próbkę wzbudzano laserem Spectra-Physics Ar+, linią 514.5 nm oraz laserem HP NIR 785 nm, obserwacje przeprowadzono za pomocą mikroskopu Leica. Średnica wiązki lasera wynosiła 1–2 mikrometra. Moc lasera była utrzymywana na niskim poziomie, by nie spowodować zniszczenia próbki. Interpretację widm przeprowadzono w oparciu o dane w bazie ruff (<http://ruff.info>) oraz dane publikowane w literaturze. Metoda została wykorzystana do badań składu fazowego prób przepalonych.

Mikrospektroskopia w podczerwieni (μFTIR)

Analiza została przeprowadzona z zastosowaniem urządzenia FTS40 Pro f-y Digilab, z mikroskopem UMA 500 Digilab przez mgr. M. Pomianowską w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie. Pomiar przeprowadzono przy promieniu odbitym o średnicy 10–20 mikrometrów. Badaniom poddano wybrane składniki preparatów umieszczonych na płytkach cienkich próbek z grobu ze stanowiska Dolní Věstonice I.

8. MATERIAŁ Z ODSŁONIĘĆ ORAZ HEMATYT SYNTETYCZNY

Przebadany materiał reprezentuje skały pobrane w terenie oraz nieposiadające dokładnej atrybucji miejsca (tabela 8.1). Wszystkie próbki pochodzące z odsłoneń w pewnym stopniu zostały dotknięte procesami wietrzenia. Gdy materiał jest „typową zwietrzeliną” *sensu* Ryka, Maliszewska (1993, 90), zaznaczono to. W odniesieniu do próbek pochodzących z Polski nazwy mezo-, czasem makroregionów wprowadzono na podstawie pracy Kondrackiego (2009). W pozostałych przypadkach korzystano z regionalnych map fizycznych. W badaniach wykorzystano dwie substancje będące

wzorcami spektralnymi: syntetyczny hematyt POCh Gliwice oraz wzorzec Krzywy Róg. Szczegóły wytwarzania tego pierwszego objęte są tajemnicą firmy (informacja ustna pracownika firmy). Skład chemiczny drugiego znajduje się w Świadectwie analizy (1966). Wszystkie próbki zostały przebadane metodami PLM, SEM/EDS, XRD, próbki przegrzane – także metodą spektroskopii Ramana. Część próbek poddano badaniom eksperymentalnym. Eksperymenty zostały opisane w rozdziałach 13 i 14. Mikrofotografie PLM oraz wyniki interpretacji dyfraktogramów zamieszczono w aneksie.

Tabela 8.1. Lista próbek z odsłoneń

Geneza	Miejsce opróbowania/ nazwa próbki	Region	Liczba przebadanych prób	Eksperymenty
1	2	3	4	5
Hydrotermalna	Bad Sulzburg	Schwarzwald, Niemcy	11	Ucieranie
	Schonau		4	(-)
	„Bystrzyca”	Góry Orlickie	1	(-)
	Kudowa 1	Kotlina Kłodzka	2	Ucieranie
	Rędziny	Rudawy Janowickie	2	(-)
	Różanka	Góry Świętokrzyskie	1	Ucieranie
	Rudki-Staszic	Góry Świętokrzyskie	1	(-)
	Vyšná Boca	Niskie Tatry, Słowacja	1	(-)
Skały zmetamorfizowane i metamorficzne	Bečov porcelanit „ilasty”	Kraj karlowarski, Czechy	2	Ucieranie
	Črknica	Słowenia, Góry Dynarskie	6	Przepalanie
	Hubina	Góry Považskie, Słowacja	5	Przepalanie
	Miękinia	Garb Tenczyński k. Krakowa	1	(-)
	Tvrdkov	Kraj morawsko-śląski, Czechy	2	Ucieranie
	Krzywy Róg	niejasna	1	(-)
Matrix konglomeratów dewonu i permu	Brno, ul. Kaménna 1	Morawy, Czechy	1	(-)
	Brno, ul. Kaménna 2 („ogródki”)	Morawy, Czechy	1	(-)
	Czerwona Góra	Góry Świętokrzyskie	3	Ucieranie
	Koźlice	Góry Świętokrzyskie	1	(-)
	Krzyszów	Góry Kamienne	1	(-)
	Wambierzyce	Sudety Zachodnie, Obniżenie Ścinawki	4	Ucieranie

1	2	3	4	5
Drobnookruchowe skały permu	Kvílice	Středočeský kraj, Czechy	3	Ucieranie
	Paloznak	Balaton, Węgry	2	Ucieranie
	Sławków	Garb Tarnogórski, Wyżyna Krakowsko-Częstochowska	3	Ucieranie
Drobnookruchowe skały triasu	Baranów	Góry Świętokrzyskie	5	Ucieranie
	Chęciny	Góry Świętokrzyskie	6	(-)
	Kopulak	Góry Świętokrzyskie	5	(-)
	Pałęgi	Płaskowyż Suchedniowski	4	(-)
	Rydno-Nowy Młyn	Płaskowyż Suchedniowski	3	(-)
	Feldberg	Schwarzwald, Niemcy	1	(-)
	Stuttgart	Badenia-Wirtembergia, Niemcy	6	(-)
	Magdała (Turyngia)	Turyngia, Niemcy	1	(-)
	Tatry Czerwona Gлина	Tatry Zachodnie	4	(-)
Pstre łupki CORB ¹	Glisne	Beskid Wyspowy	6	Ucieranie, przepalanie
	Istebna	Beskid Śląski	3	(-)
	Kasina Wielka	Beskid Wyspowy	3	ucieranie
	Przybędza	Beskid Śląski/Beskid Żywiecki	2	(-)
	Sól Podrachowiec	Beskid Żywiecki	1	(-)
	Szczawnica	Pieniny	9	(-)
Pstre łupki kulmu	Dzierżysław	Płaskowyż Głubczycki	1	(-)
Terra rosa i utwory infiltracyjne z nią związane	Brodarica	Dalmacja Środkowa, Chorwacja	1	(-)
	Okolice Szybenika		1	(-)
	Palmiżana		3	(-)
	Bara Bahau	Dordonia, Francja	2	(-)
	Jaroszowiec	Wyżyna Olkuska	3	(-)
	Jaźwica	Góry Świętokrzyskie	2	(-)
	Klissoura	Peloponez, Grecja	1	(-)
	Lovas	Balaton, Węgry	2	(-)
	Ochoz u Brna	Morawy, Czechy	1	(-)
	Podsmreka	Słowenia, Góry Dynarskie	1	(-)
	Gánt	Węgry, Średniogórze Zadunajskie	1	(-)
	Kraków-Czerna	Garb Tenczyński	1	(-)
	Kudowa	Kotlina Kłodzka	5	Ucieranie
	Rudice-Žegrov	Morawy, Czechy	2	(-)
	Teofilów	Wysoczyzna Rawska	1	(-)
Zwierzeliny na wulkanitach	Jawor-Bolków	Pogórze Wałbrzyskie	3	Ucieranie
	Ostrzyca	Pogórze Kaczawskie	2	Ucieranie
Utwory osadowo-wulkaniczne (peperyty) oraz tuf filipowicki (ignimbryt?)	Lubiechowa	Góry Kaczawskie	1	(-)
	Myślachowice	Garb Tenczyński	3	Ucieranie, przepalanie

¹ CORB – określenie pstrych łupków tworzących się od kredy do eocenu w basenie Tetydy (Cretaceous Ocean Red Beds).

Charakterystyka pobranego materiału

Utwory hydrotermalne

Bad Sulzburg i Schonau

Próbki zostały pobrane w południowym Schwarzwaldzie, obszarze znanym z historycznej eksploatacji metali występujących w żyłach hydrotermalnych. W skałach krystalicznych regionu (ordowickich para- i ortognejsach, porfirach żyłowych i pokładowych, amfibolitach) obecne są przejawy intensywnej mineralizacji żyłowej. Zidentyfikowano tutaj ok. 150 żył metalonośnych (Groschopf *et al.* 1996). Hematyt powstawał w stadium wysokotemperaturowym, szacowanym na ok. 300°C oraz niskotemperaturowym ok. 100°C (Markl *et al.* 2006), za wtórny uważany jest hematyt włóknisty (Horn *et al.* 2006).

Próbki z Bad Sulzburg pochodzą ze ściany świeżego przekopu drogi leśnej. Skupienia związków żelaza tworzyły czerwone i czerwono-brązowe zaplamienia w zwietrzelinie, makroskopowo kryptokrystaliczne, znakomicie rozcierające się na skórze dłoni i intensywnie barwiące. Próbki z Schonau zostały pobrane w strefie wietrzącego granitognejsu, hematyt współwystępujący tam z czarnymi związkami manganu tworzył twarde, kryptokrystaliczne naskorupienia i gniazda.

„Bystrzyca”

Próbka jest darem od prof. M. Michalika. Została pobrana w kamieniołomie między Kozią Hałą a Zieleńcem (Góry Orlickie) z silnie zbrekcowanych i zhematyzowanych dolomitów serii strońskiej, części metamorfiku bystrzycko-orlickiego. Kompleks metamorficzny Kopuły Orlicko-Śnieżnickiej złożony jest z gnejsów i różnego rodzaju łupków z przelawiczeniami i soczewami krystalicznych węglanów (Wojewoda 2005). Obszar ten jest silnie zuskokowany, obecne są tu brekcje tektoniczne, silnie impregnowane hematytem.

Kudowa 1

Próbkę Kudowa 1 pobrano przy drodze Kudowa–Nowa Ruda. Była to żyłka hematytowo-kwarcowa grubości kilku milimetrów na ścianie granodiorytu Masywu Kudowy (Cymerman 1996). Pozostałe próbki oznaczone jako „Kudowa” zostały opisane niżej.

Rędziny

Próbka krystalicznego hematytu z kamieniołomu Rędziny jest okazem zakupionym na giełdzie minerałów, jego dokładna lokalizacja nie jest znana. Hematyt

tworzy tabliczkowe skupienia wielkości ok. 2 mm pokryte wiśniowym, kryptokrystalicznym nalotem.

Kamieniołom dolomitu Rędziny znajduje się we wschodniej osłonie metamorficznej granitoidu Karkonoszy, w Sudetach Zachodnich, w NE obrzeżeniu Masywu Czeskiego (Pieczka *et al.*, 2009, tam dalsza literatura). Hematyt w odmianie spekularytowej powstawał w warunkach hydrotermalnych (poniżej 271°C) i wietrzeniowych, w strefie hipergeniczej, w strefach zluźnień i pęknięć tektonicznych (Gołębiowska 2003).

Różanka

Próbka pochodzi z zakupów giełdowych i dokładna jej lokalizacja nie jest znana. Wiadomo tylko, że pobrana została opodal Góry Zelejowej i jest fragmentem żyły typu „różanka”. Zdaniem Migaszewskiego *et al.* (1996, 281) hematyt w tych żyłach stanowi „resorbowaną domieszkę tlenków i wodorotlenków żelaza, głównie pochodzenia krasowego”.

Rudki-Staszic

Próbka jest darem prof. K. Bielenina. Miejsce jej pobrania nie jest znane. Żyłce Rudki, którego odsłonięcia obecnie nie istnieją, powstało prawdopodobnie w strefie przypowierzchniowej w warunkach niskotemperaturowych (Nieć 1965). Wiek soczewy hematytowej określono jako prawdopodobnie permski (Filonowicz 1968). Na ciało rudne oddziaływały wody powierzchniowe bogate w tlen oraz wody podziemne bogate w siarkę. Wskutek tego utworzyły się skupiska hematytu w odmianach krystalicznej, ziemistej i śmietany hematytowej (Filonowicz 1968).

Vyšná Boca – Jasenie-Soviansko

Próbkę pobrano w odsłonięciu krystalicznych żył hematytu i galeny. Kryształy hematytu są tabliczkowe, wielkości ok. 5 mm. Wystąpienie żył hydrotermalnych Soviansko znajduje się w Niskich Tatrach, w obrębie utworów zmetamorfizowanych, przeważnie granitów biotytowych i dwumikowych. Procesy hydrotermalne przebiegały w dwóch etapach: 150–200 oraz 300°C (Ozdín, Putiš 2006). Hematyt powstał w węglanowym etapie mineralizacji, w czasie metamorfizmu kredowego i procesów postmetamorficznego ochładzania i ekstensji, 100–80 mln lat temu (Chovan 2006).

Skąły zmetamorfizowane i metamorficzne

Bečov, porcelanit „ilasty”

Określenie „porcelanit” obejmuje dość szeroką grupę skał (Bolewski, Parachoniak 1988, 329; Ryka, Maliszewska 1991, 287). W niniejszym przypadku

próbki pochodzą z utworów powstałych wskutek naturalnych pożarów ilów, ilowców, mułów i mułowców współwystępujących z warstwami węgla (Minaříková *et al.* 1976, 29–30; Tyraček 2005, 10–12). Skały te są powszechne w trzeciorzędowych skałach osadowych basenu Most w północnych Czechach (Tyraček 1995, 150). Makroskopowo są one homogeniczne, kryptokrystaliczne, zbite i twarde. Stanowią część wczesnomiocenów utworów basenu Most (Teodoris 2003; Kvaček 2004). W Bečovie skały te odsłaniają się w skarpie wzgórza Písečný Vrch, tam też pobrano próbki pomarańczowego i czerwonego porcelanitu.

Črknica

Próbki pobierano w sfałdowanych wapieniach górnego triasu Dynarydów Słowenii przeławicowych wiśniowymi łupkami (Geološka karta Slovenije, 2004). Próbki łupku i jego zwietrzliny pobierano w sztucznym odsłonięciu przy drodze nr 210.

Hubina

Próbki pobierano z pstrych łupków w dolomitach kajpru karpackiego – noryku Gór Považských (Lexa *et al.* 2000). Cały kompleks jest silnie sfałdowany. Obszar ten pod kątem surowców hematytowych w społeczności graweckiej był badany przez autorkę w 1991 r., opis lokalizacji znajduje się w pracy Pawlikowskiego i Trąbskiej (1995, 66). W ramach realizacji niniejszej pracy w odsłonięciu we wsi Hubina ponownie pobrano próbki przeznaczone do szczegółowych analiz.

Miękinia

Próbka jest darem p. A. Górnego. Odsłonięcie już nie istnieje, próbka pobrana w miejscu obecnego boiska, ze strefy kontaktu skał ilastych karbonu z porfirem (Lewandowska 2009).

Tvrdkov

Ruda żelaza z Tvrdkova (Hruby Jeseník, Republika Czeska) ma charakter warstwowy, hematytowo-krzemionkowy i przypomina rudę jaspilitową. Tvrdkov sąsiaduje z wystąpieniami związanymi z dewońskimi ekshalacjami podwodnego wulkanizmu strefy Medlova, Královej, Benkova okręgu górnomorawskiego (Tomšík 1993). Próbki pobrano w nieczynnym kamieniołomie, w powiecie Bruntál.

Matrix konglomeratów dewonu i permu

Brno Kamenna i Brno ogródki

Próbki zostały pobrane w łomiku przy ul. Kaménnej znajdującej się w południowo-zachodniej części miasta oraz nieopodal, na terenie ogródków działkowych. W obu przypadkach jest to ciemnoró-

zowe spoiwo dewońskiego (<http://www.geologicke-mapy.cz/>) konglomeratu, złożonego z utworów węglanowych (Brno Kamenna) lub otoczków skał magmowych (Brno ogródki).

Czerwona Góra

Próbki czerwonego spoiwa pochodzą ze zlepieńca z kamieniołomu w Czerwonej Górze. Jedną z próbek pobrano w miejscu wysokiej koncentracji spoiwa, prawdopodobnie reprezentuje ona litofację Z2 (Zbroja *et al.* 1998), drugą z czerwonego matrix w formach kieszeniowych w obrębie zlepieńca, z ilasto-pyłowo-drobnopiaszczystej frakcji utworów terygenicznym cechsztynu PZt (Zbroja *et al.* 1998).

Krzeszów

Próbka reprezentuje czerwono-rude spoiwo utworów stożka aluwialnego. Próbkę pobrano opodal ogródków działkowych niedaleko dawnego opactwa cystersów. Są to czerwone utwory górnego czerwonego spągowca, stożka aluwialnego, wypełniającego północno-zachodnie obrzeżenie Niecki Śródsudeckiej (Blecha *et al.* 2008). Utwory te powstały wskutek rozmywania starszych pokryw wulkanicznych. Są to skały gruboziarniste, zbudowane z nieobtoczonych i nieuporządkowanych fragmentów różnych skał tkwiących w piaszczystym tle (Cwojdzński, Kozdrój 2007, 85).

Wambierzyce

Wambierzyce leżą na utworach czerwonego spągowca górnego, granicząc od północy z utworami czerwonego spągowca środkowego. Tak zwany zlepieńiec z Wambierzyc reprezentuje najwyższą część dolnego permu identyfikowalną dzięki obecności kopalnych węglanowych kalicze (Wojewoda 2005). Są to czerwono-brunatne fanglomeraty, średnio- i grubookruchowe, silnie zdiagenezowane, o bezładnej teksturze, słabym wysortowaniu materiału i nieregularnym, słabym uławiceniu (Cymerman 1996, 33). Materiał detrytyczny to otoczki porfirów, granitów, kwarcu, kwarcytów i piaskowców wielkości od 0,5 do 5 cm. Spoiwo skały jest piaszczysto-ilaste z domieszką związków żelaza i wapnia. Mułowce obecne w tych utworach są czerwone, brunatno-czerwone i szarzielone (Cymerman 1996, 33). Próbki pobrano na Wzgórzu Kalwarii przy bazylice oraz w sztucznej skarpie przy boisku szkolnym koło bazyliki.

Drobnookruchowe skały permu

Kvílice

Próbki pobrano w wykopie przy zabudowaniach Czeskiej Akademii Nauk, profil odsłonię-

ty został w szopie stacji badawczej (stąd pobierano próbki). Profil jest trójdzielny: w części najniższej (miąższość ok. 1,20 m) znajdują się pstre utwory pelitowo-aleurytowe, w części nadległej, środkowej są to utwory takiej samej frakcji, wiśniowe, w części najwyższej są to przeławicające się utwory ilasto-mułkowe i piaszczyste, pstre. Są to skały autunu (Cháb *et al.* 2007).

Paloznak

Miejscowość położona jest na północno-zachodnim brzegu Balatonu. Próbki pobrano ze sztucznego odsłonięcia przy ul. Rakoczi. Reprezentują one czerwone mułowce formacji Tabajd datowanej jako gwadalup-losing (McCann *et al.* 2008, fig. 10.42). Formacja złożona jest z mułowców, dolomitu, anhydrytu i gipsu. Występują one ponad czerwonym piaskowcem lub przeławicają się z nim. Dolomit i anhydryt występują w postaci nodul, kongrecji, lamin oraz cienkich warstw w obrębie zielono-szarych mułowców. Środowiskiem powstawania tych utworów była przybrzeżna seba, gdzie precypitacja tych minerałów zachodziła dzięki fluktuacjom wód gruntowych w suchym klimacie.

Sławków

Próbki reprezentują czerwono-wiśniowe pstre utwory ilasto-pyłowe rowu Sławkowa. Pobrano je w cegielni „Sławków” z hałd skupiających pstre warstwy, w których znajdował się także poziom gipsowy.

Rów Sławkowa jest głębokim rowem, który powstał wskutek tektonicznej działalności posthercyńskiej we wczesnym permie. Jest to struktura wąska (poniżej 15 m), lecz bardzo głęboka (zrzut uskoków wynosi ok. 1000 m). Osady powstawały w subtropikalnym, półpustynnym klimacie ówczesnego rejonu Krakowa (Szulc 2009).

Drobnookruchowe skały triasu

Baranów

Próbki pobierano w kopalni Baranów z V i VI poziomu eksploatacyjnego, z utworów formacji z Baranowa. Jest to jednostka litostratygraficzna umiejscowiona w górnej części dolnego triasu, w dolnej i środkowej części dolnego anizyku (Ptaszyński, Niedźwiedzki 2006).

Chęciny

Próbki pobrano w Starochęcinach przy przekopie drogi krajowej E7, po stronie zachodniej drogi, z odsłonięć pstrego piaskowca (Filonowicz 1980). Były to wiśniowe mułowce i piaskowce drobnookruchowe.

Kopulak

Osady kamieniołomu Kopulak zaliczane są do najniższego retu i reprezentują tzw. warstwy z Wąchocka. Wchodzą w skład formacji z Baranowa (wraz z młodszymi osadami występującymi właśnie w Baranowie). W kamieniołomie Kopulak znajdują się głównie piaskowce: jest to pięć ławic piaskowców różnoziarnistych i zlepieńcowatych barwy czerwonej. Są one rozdzielone ilowcami i mułowcami z pakietami piaskowców. W spągowej części serii piaskowce i drobnookruchowe zlepieńce zawierają klasty ilowców i mułowców nawet do 15 cm długości. Badania sedymentologiczne wskazują na fluwialną genezę tych osadów (Kuleta *et al.* 2005).

Pałęgi

Kopalnia odkrywkowa Pałęgi znajduje się w zachodniej części mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. W złożu odsłonięty jest kilkunastometrowy profil osadów najwyższej części środkowego pstrego piaskowca. Zaliczane są one do formacji z Samsonowa. Osady te to ciemnowiśniowe ilowce pylaste, brązowo-wiśniowe mułowce ilaste oraz mułowce piaszczyste interpretowane jako utwory równi zalewowej (Kuleta *et al.* 2006, 1081). W Pałęgach miejscami obserwuje się warstewki gipsu (Ptaszyński, Niedźwiedzki 2006, 531).

Rydno-Nowy Młyn

Próbki pobrano: a) na pagórku Nowy Młyn, jest to ciemnoczerwona zwietrzelina; b) w skarpie piasku fluwioglacjalnego, z czerwonej, redeponowanej soczewy utworów dolnotriasowych. Podłożem czerwonych zwietrzelin są utwory górnego retu (Filonowicz 1980; Senkowiczowa 1973, *vide* Schild *et al.* 2011, 55).

Feldberg

Próbkę pobrano w sztucznym odsłonięciu, opodal drogi 500 przy przełęczy Feldberg w Schwarzwaldzie. Są to osadowe, drobnookruchowe utwory górnego triasu: kajpru (Schreiner 1996).

Stuttgart

Próbki pobrano w sztucznych odsłonięciach w parkach miejskich w południowo-zachodniej części miasta. Są to utwory środkowego kajpru, górnej części formacji „Bunte Mergel”. Jest to nieuławicona skała pelitowa, marglista, o prawie wyłącznie czerwonej barwie (Brunner 1998, 51).

Magdala (Tyryngia)

Próbkę pobrano w sztucznym odsłonięciu przy drodze L2308, z czerwonych, nieuławiconych utworów górnego kajpru (Thüringen – Geologische Übersicht 1994).

Tatry (Czerwona Gлина)

Próbki pobrano w skarpie ścieżki biegnącej wzdłuż niebieskiego szlaku Kuźnice–Murowaniec pod wzniesieniem Czerwona Gлина. W miejscu tym występują utwory serii wierchowej, górnej części triasu dolnego: wapienie, dolomity, łupki czerwone i zielone (kampil), piaskowce czerwone i łupki zielone werfenu-scytyku (Kotański *et al.* 1997).

Pstre łupki CORB

Glisne

Pstre łupki w przełęczy Glisne odsłaniają się przy polnej drodze wzdłuż niebieskiego szlaku turystycznego odbijającego od szosy Marki–Górniówka, tam też pobrano próbki. Są to pstre łupki eocenu serii magurskiej (Burtan *et al.* 1976).

Istebna

Próbki pobierano nad Olzą w zwietrzelinie i w świeżej sztucznej skarpie Olzy. Są to pstre łupki eocenu serii śląskiej (Burtan 1972).

Kasina Wielka

Próbki pobierane były w skarpie koło kościoła pw. św. Marii Magdaleny. Są to utwory eocenu serii magurskiej (Burtan *et al.* 1976). Z tych utworów pobrano próbki wiśniowej skały twardej, laminowanej, o teksturze równoległo-falistej oraz próbki skały zwietrzałej o wiśniowym zabarwieniu.

Przybędza

Próbki skały surowej i zwietrzliny pobrano w skarpie przy stacji benzynowej „Tank”. Są to utwory eocenu serii magurskiej (Burtan 1956).

Sól Podrachowiec

Czerwono-wiśniowa zwietrzelina odsłania się wzdłuż czerwonego szlaku prowadzącego z Soli na Rachowiec. Są to utwory paleocenu-eocenu serii magurskiej (Ryłko *et al.* 1990).

Szczawnica

Próbki pobierano na północnym brzegu potoku Grajcarek, wzdłuż trasy narciarskiej, w skarpie przy strumieniu. Próbki reprezentują formację pstrych łupków z Malinowej cenomanu-kampanu należących do serii magurskiej i osłony Pienińskiego Pasa Skałkowego (Kulka *et al.* 1985; Oszczytko, Sałata 2005, tam literatura).

Pstry łupek kulmu

Dzierżysław

Próbkę jasnowiśniowego łupku pobrano w sztucznym odsłonięciu we wsi Dzierżysław, przy drodze nr 420. Jest to łupek facji kulmowej kar-

bonu, prawdopodobnie wizenu górnego-namuru A (Badura *et al.* 1996).

Terra rosa, utwory infiltracyjne i zwietrzliny na różnych podłożach

Brodarica

Próbki zostały pobrane z czerwonych, zbitych, kryptokrystalicznych skupień żelazistych powstających w szczelinach skał węglanowych w strefie pływów Adriatyku i w bezpośrednim sąsiedztwie terra rosy. Pseudożyłowe skupienia infiltracyjne złożone są z redeponowanej terra rosy oraz z rozpuszczanych lub/i koloidalnych związków żelaza, przynajmniej częściowo są to tempestyty.

Okolice Szybenika

Próbki pobrano w odsłonięciu przy drodze nr 8, na wysokości Szybenika. Miejszem ich pobrania była kieszeń krasowa wypełniona rudo-wiśniowymi utworami terra rosy, pozbawiona szaty roślinnej.

Palmižana

Próbki zostały pobrane na nabrzeżu wyspy Tijat. Rude utwory żelaziste, w obrębie wapieni bezpośrednio sąsiadujących z morzem tworzą struktury pseudożyłowe, polewowe i impregnacyjne. Sąsiadują z glebą typu terra rosa.

Bara Bahau

Próbki pobrano opodal jaskini Bara Bahau oraz w jej wnętrzu. Na zewnątrz jaskini pobrano ją z czerwonego naskorupienia na węglanowym podłożu. W jaskini pobrano ją z ilastych utworów dna jaskini wyścielających obficie jej wnętrze.

Jaroszowiec

Próbka pobrana została w kamieniołomie dolomitu i wapienia w Jaroszowcu-Kluczach. W ciemnoszarych, zwięzłych, twardych bitumicznych dolomitach żywetu oraz gruboławicowych jasnoszarych, krystalicznych wapieniach rafowych (Kaziuk, Lewandowski 1980) znajdują się „glinki” barwy wiśniowo-czerwonej, białoszarej i żółtej. Badaniom poddano „glinki” wiśniowo-czerwone, których wiek ocenia się jako kajper (Kaziuk, Lewandowski 1980).

Jaźwica

Próbki pobrano w kamieniołomie dolomitu żywetu (Kozłowski 1986, 153) z kieszeni krasowych wypełnionych wiśniową, ziemistą, dość sypką skałą. Opróbowano ścianę południowo-zachodnią. Prawdopodobnie geneza tych wypełnień jest złożona (Urban 2009), wskazuje się na wpływ procesów hydrotermalnych (L. Marynowski, informacja ustna).

Klissoura

Próbka sypkiej, brunatnej terra rosy została przekazana przez prof. K. Sobczyka. Pochodzi ona z sąsiedztwa stanowiska archeologicznego (Kaczanowska *et al.* 2010).

Lovas

Próbki pobrano w nieczynnym kamieniołomie trzeczorzędowego dolomitu. W skale znajdują się liczne gniazda i kieszenie wiśniowej oraz różowej skały o ziemistym połysku. Z tego miejsca pochodzą liczne kościane przedmioty interpretowane jako narzędzia służące do eksploatacji czerwonej skały w górnym paleolicie (Dobosi 2006).

Ochoz u Brna

Próbkę pobrano ze zwietrzeliny Krasu Morawskiego zmienionej pod wpływem procesów glebowych. Wiek terra rosy na podłożu wapieni dewońskich (Cháb *et al.* 2007) nie jest znany.

Podsmreka

Próbki pobrano przy drodze nr 210, w kamieniołomie sfałdowanego i zuskokowanego dolomitu triasowego słoweńskich Gór Dynarskich (Geološka karta Slovenije 2004), z żyłowymi, kieszeniowymi i sztokwerkowymi skupieniami ziemistych czerwonych związków żelaza.

Gánt

Próbka została zakupiona na giełdzie minerałów w Miskolcu. Sprzedający poinformował, że pochodzi ona ze złoża Gánt (Wzgórza Vértes, Węgry), z dawnej kopalni boksytu (por. Germán-Heins 1994).

Kraków-Czerna

Próbka jest darem od p. A. Górnego. Pochodzi ona z okolic Krakowa. Dokładna lokalizacja próbki nie jest znana. Jest to galman strefy tzw. limonitów śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu (Żabiński 1960, 63).

Kudowa

Próbki pobierano w przekopie kolejowym Kudowa–Lewin Kłodzki. Masyw Kudowy zbudowany jest z granodiorytu tworzącego enklawy w młodszych monzogranitach (Cymerman 1996, 29; Sawicki 1988). W profilu przekopu kolejowego obserwuje się spękane i zbrekcjonowane granitoidy infiltrowane hematytem (tutaj pobierano próbki). Zdaniem Augusta i Wojewody (2004) utworzy interpretowane uprzednio (Gierwielaniec 1969) jako wypełnienia szczelin tektonicznych są regolitem powstałym prawdopodobnie w wilgotnym i ciepłym klimacie górnego karbonu.

Rudice-Žegrov

Próbki pobrano w nieczynnej kopalni odkrywkowej kaolinitu. Pobrano próby „glinki” zabarwionej na żywe wiśniowo-fioletowe barwy oraz próbki czerwonej twardej płaskury. Złoże kaolinitu powstało na granicy biotytowym i biotytowo-amfibolowym (Cháb *et al.* 2007).

Teofilów

Próbkę otrzymano od dr. J. Musiała. Pochodzi ona ze złoża chalcedonitu, który ze względu na dużą liczbę igieł gąbek można nazwać chalcedonitem spongiolitowym. Skała powstała prawdopodobnie wskutek wtórnej sylifikacji wapieni i margli jury w klimacie tropikalnym, przed mioceniem. Fauna datowana jest na góry oxford lub kelowej. Z chalcedonitem przeławicony jest rumosz chalcedonitowy, ił, mułek, pelit krzemionkowy. Składnikami mineralnymi skały są: chalcedon, w mniejszej ilości kwarc, opal, wodorotlenki żelaza, piryt, związki manganu, minerały ilaste. Chalcedonit czerwony jest marginalny w tym złożu. Ze względu na ograniczony zasięg występowania jest to skała unikalna (Michel 2011, tam dalsza literatura).

Jawor-Bolków

Próbki czerwono-wiśniowej zwietrzeliny na podłożu wulkanitów pobrano przy drodze krajowej nr 3, między Jaworem a Świnami. W Niece Północnosudeckiej, w północnowschodniej jej części, opisano lawy i tufy riolitowe oraz prawdopodobnie silnie stopione ignimbryty (Pańczyk, Werner 2004, 311–314). Ponadto, występują tu lawy dwupiroksenowych (augit i enstatyt) trachyandezytów (Mazur *et al.* 2007, 76 oraz fig. 7B). Próbka reprezentuje zwietrzelinę wulkanitów wczesnego czerwonego spągowca, prawdopodobnie law (Mazur *et al.* 2007), na co wskazuje obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym (niniejsze badania).

Ostrzyca

Ostrzyca jest powulkanicznym wzniesieniem w kształcie stożka zbudowanym z wulkanitów mioceńskich o zasadowej lawie (bazanitu) (Słomka 2012). U podnóża znajdują się czerwono-rude zwietrzeliny skał permu: górnej części czerwonego spągowca (Milewicz, Kozdrój 1994), z nich pobrano próbki.

Lubiechowa – peperyty

W kamieniołomie odsłaniają się lawy bazaltowych andezytów Niecki Północnosudeckiej. Zaobserwowano tutaj osiem wypływów lawy grubości 5 do 10 m. Wypływy dolne i środkowe są masywne, górne natomiast migdałowate. W części migdało-

watej znajdują się liczne ksenolity skał osadowych (piaskowców, mułowców, skał węglanowych), czasem obecne są dajki klastyczne i peperyty (Awdankiewicz *et al.* 2006, 23). Próbką wiśniowej, zbitej, kryptokrystalicznej skały (peperytu?) tworzy liczne nieregularne pseudopokłady i soczewki w obrębie potoków lawowych. Pobrana została ze ściany NW kamieniołomu, z części migdałowatej.

Myślachowice – tuf filipowicki (ignimbryt?)

Próbka pobrana została z kopanki przy drodze leśnej z Płok do Myślachowic. Utwory permu Myślachowic i okolic należą do struktur SE Waryscy-

dów oraz ich przedpola. Zlepieniec myślachowicki wypełnia m.in. jeden z rowów tektonicznych (rów Sławkowa) okalających Górnośląski Basen Węglowy od strony wschodniej (McCann *et al.* 2008, 563). Zlepieniec przykryty jest tufem filipowickim (z niego pobrano próbki). Jest to osad piroklastyczny miąższości ok. 20 m; ziarna wulkaniczne charakteryzują się frakcją piaskową, zdarzają się też większe litoklasty (Lewandowska 2009). Parachoniak i Wieser (1985) zaliczyli go do ignimbrytów. Tuf jest silnie zwietrzały. Skała powstała w wyniku wczesnopermskiej działalności wulkanicznej (Smolak, Michalik 2002).

9. MATERIAŁ ZE STANOWISK

Brno II

Graweckie stanowisko Brno II odkryto pod koniec XIX w. w jednej z dzielnic Brna. Inwentarz ponownie przebadano w drugiej połowie wieku XX. Był to grób męczyzny określonego jako szaman. Kościom ludzkim zabarwionym na czerwono towarzyszyły kości zwierząt, krążek z opoki kredowej, męska figurka z kości mamuta i inne przedmioty. Obok niektórych (nr inw. 7855 lub 7852, 7557, 8103) znaleziono fragmenty „czerwonego barwnika” lub zabarwienia „ochra” (Oliva 1996, tam dalsza literatura). Stanowisko ulokowane było w piaskach i żwirach równi zalewowej rzeki Svitavy, przykryte zostało lessem.

Niewielkie fragmenty kości czaszki szamana, z której pobrano próbki, znajdują się w zbiorach Instytutu Anthropos w Brnie. Kość ta jest szara, pokryta licznymi nacięciami oraz ciemnoczerwoną, cienką warstwą (Oliva 1996, fig. 3). Czerwona warstwa nie łuszczy się, przylega dobrze do podłoża. Badaniom w świetle przechodzącym i pod mikroskopem skaningowym poddano płytkę cienką z fragmentem czaszki.

Dolní Věstonice I

Dolní Věstonice I są ważnym stanowiskiem wczesnego grawetienu (pavlovienu) środkowej Europy obok stanowisk Dolní Věstonice II i III, Pavlov I–VI oraz stanowisk środkowych Moraw (Svoboda 2007). Stanowisko znajduje się na plejstocenijskich łałach wapienistych z domieszką rumoszu wapiennego, nad rzeką Dyje, u podnóża Wzgórz Pavlovskich (Oliva 2007, 9, tam dalsza literatura). Stanowisko było eksplorowane przez Absolona (1938a, 1938b) i Klimę (1963, 1995).

Czerwone artefakty i mikroartefakty występują w wielu postaciach (Absolon 1938a, 1938b): jako luźne grudki, proszki rozrzucone na paletach i rozcieraczach, jako proszki i naskorupienia związane

przestrzennie z grobem kobiecym DV3. Na stanowisku obecne są także czerwone warstwy związane przestrzennie z ogniskami (Oliva 2007).

Grób kobiecy oznaczony jako DV3 odkryty został w 1949 r. Został on wykopany w lessie (Klíma 1963). Przed ekspozycją szczątków w pawilonie Anthropos w Brnie (ok. 1965 r.) prawdopodobnie poddano szkielet i sedyment konsolidacji. W 1998 r. wykonywano także odlewy (M. Oliva, informacja ustna). Niemniej jednak w artykule dotyczącym szczątków kostnych zmarłej nie ma ten temat wzmianki (Jelínek, Trinkaus 1997).

W opisie Klímy (1963, 149) górna część szkieletu, zwłaszcza czaszka, była zabarwiona na czerwono. Zabarwienie kontynuowało się na powierzchni i wokół luźno leżących kości, widoczne było także pod prawą skronią czaszki. Zabarwione było też dno grobu. Zdaniem Klímy ciało kobiety nie było spryskane czerwoną substancją, lecz obmazane sedymentem zmieszonym z czerwonym proszkiem. Po rozkładzie miękkich części ciała czerwona substancja miałaby przeniknąć do powierzchni kości, barwiąc je.

Próbki makro- i mikroartefaktów zostały pobrane dzięki uprzejmości dr. hab. M. Olivy z kolekcji Anthropos Zemskego Muzeum w Brnie. Próbkom nie były przypisane numery inwentarzowe. Oznaczenia zostały im przypisane arbitralnie. Pobrano próby luźnych czerwonych i wiśniowych grudek oraz fragmenty skały margliczej z czerwonymi mikroartefaktami i naskorupieniami pochodzącymi z grobu kobiecego DV3. Lista próbek znajduje się w tabeli 9.1.

Dzierżysław-35

Stanowisko położone jest na Płaskowyżu Głubczyckim, na wysokości 260–300 m n.p.m., na prawym brzegu rzeki Morawki, w obrębie jednego z jej paleomeandrów. Stanowisko odkryte przez prof. M. Gedla badane było w latach 1997–2001 przez prof. B. Gintera i dr M. Połtowicz. W obrę-

bie stanowiska znajdowały się gleby czarnoziemne ukształtowane ze znacznym udziałem procesów glejowych, dlatego obecne są tu liczne конкреcje żelaziste. Na badanym obszarze wyeksplorowano kilkanaście skupisk zabytków rozdzielonych obszarami płonymi. Skupienia artefaktów różnią się

liczebnością i miąższością. Największe jest skupienie 11 z ponad 4000 artefaktami. W części skupień występują resztki ognisk i przepalone lub okopcone kamienie, wyjątkowo przepalone podłoże. Grudki „ochry” występują na dnie zagłębień w skupieniach (Ginter *et al.* 2002, 114) (rys. 9.1).

**Tabela 9.1. Zestawienie próbek czerwonych surowców żelazistych ze stanowiska Dolní Věstonice I. „M”
oznacza twardość w skali Mohsa**

Kod próbki	Charakter próbki	Opis makroskopowy	Metody badań
DVI 3	Grudka	Kryptokrystaliczna, homogeniczna czerwona substancja przypominająca wietrzeniowe naskorupienie. Twardość 2M.	PLM, XRD, SEM/EDS
DVI 4	Grudka	Drobnopłaskurka o kryptokrystalicznym żelazistym spoiwie. Twardość 2M.	PLM
DVI 5	Grudka	Skała kalcytowo-hematytowa, czerwony składnik jest kryptokrystaliczny i homogeniczny. Twardość 2M.	PLM
DVI 7	Grudka	Kryptokrystaliczna, homogeniczna czerwona substancja przypominająca wietrzeniowe naskorupienie. Twardość 1M.	PLM, SEM/EDS
DVI 8	Grudka	Kryptokrystaliczna, homogeniczna czerwona substancja przypominająca wietrzeniowe naskorupienie. Twardość 1M.	PLM, XRD, SEM/EDS
DVI 9	Próbka z grobu	Ciemnoszara skała podłoża z ciemnoczerwonym naskorupieniem i czerwonymi proszkami nieregularnie rozmieszczonymi w jej objętości oraz z drobnymi okruchami węgla drzewnego, białych kości i grudek węglanowych do 1 mm. Czerwony składnik jest drobnokrystaliczny, miękki, dający ciemnoczerwoną rysę. Tekstura jest bezładna. Obecne są białe wapniste soczewki do 7 mm długości i drobne fragmenty węgla drzewnego do 2 mm.	PLM, SEM/EDS
DVI 10	Grudka	Skała czerwono-brązowa, kryptokrystaliczna, o równoległej teksturze, umiarkowanie miękka. Twardość 3M.	PLM
DVI 11	Próbka z grobu	Ciemnoszara skała podłoża z ciemnoczerwonym naskorupieniem i czerwonymi proszkami nieregularnie rozmieszczonymi w jej objętości oraz z drobnymi okruchami węgla drzewnego i białych kości do 2 mm. Czerwony składnik jest drobnokrystaliczny, miękki, dający ciemnoczerwoną rysę. Tekstura jest bezładna.	PLM, μ FTIR, FTIR, XRD
DVI 13	Grudka	Kryptokrystaliczna, homogeniczna czerwona substancja przypominająca wietrzeniowe naskorupienie. Fragment ten charakteryzuje się wrzecionowatym kształtem wielkości ok. 5 mm. Twardość 2M.	XRD, SEM/EDS
DVI 14	Grudka	Jak próbka DVI 13, o kształcie prostopadłościennym. Twardość 1M.	XRD, SEM/EDS
DVI 15	Próbka z grobu	Podobnie jak próbka DVI 9. Ciemnoczerwone naskorupienie osiąga do 2 mm grubości, penetruje w głąb w nieregularny sposób.	PLM, μ FTIR, XRD, SEM/EDS
DVI 16	Próbka z grobu	Podobnie jak DVI 9. Czerwone naskorupienie znalazło się na krawędzi jakiejś struktury (pokryte są dwie prostopadłe powierzchnie).	PLM, XRD, SEM/EDS
DVI 17A	Próbka z grobu	Ciemnoczerwona, kryptokrystaliczna substancja tworzy tutaj prostopadłościennie skupienie (ca. 17/12/10 mm) o ostrych granicach z otaczającą szarą skałą. Znajdują się w niej także fragmenty węgla drzewnego i ułamek ciemnoszarego łupku do 8 mm długości oraz proszek kostny, biały do 1 mm wraz z białymi grudkami do 13 mm. Obecne są wiśniowe, rozmyte skupienia.	PLM, XRD, SEM/EDS
DVI 17B	Proszek z grobu	Jak próbka DVI 9.	PLM, FTIR
DVI 18	Kilka grudek	Jak próbka DVI 13.	PLM, SEM/EDS
DVI 19	Grudka	Skała krystaliczna, o metalicznym, srebrzystym połysku, włóknista, z równoległymi skupieniami ciemnowiśniowymi, kryptokrystalicznymi. Skała łatwo ulega dezintegracji do srebrzysto-wiśniowego proszku. Twardość 5–6M.	SEM/EDS, XRD

	Y	X	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
26									6478	6070					
25															
24		6270 6433													
23		6208			6233 6256	6144 6152									
22		5742													
21			5160												
20			5173 5242			5457 4814	5539								
19		4549		5324	5515 5324 5387		4934								
18							5081 5339 5331								
17										5088 5186 5358	4865 5097				
16															
15															
14															
13	3488														
12															
11															
10		1230					1341		2138						
9															
8															
7															
6															
5															
4															
3															
2															
	Y	X	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M

Rys. 9.1. Szkic planu stanowiska z zaznaczonymi skupieniami i rozmieszczeniem przebadanych próbek z wyjątkiem próbek znajdujących się w kwadratach v, n, o (na podstawie informacji od prof. B. Gintera oraz z danych z metryczek. Za ewentualne nieścisłości odpowiada autorka). Błękitne kody – surowce, zielone – artefakty, czerwone – mikroartefakty. Na osiach pionowej i poziomej oznaczenia boków siatki arowej

Tabela 9.2. Krótka charakterystyka skupisk, z których pochodzą przebadane zabytki i surowce (na podstawie informacji pochodzących od prof. B. Gintera; odpowiedzialność za ewentualne nieścisłości spoczywa wyłącznie na autorce)

Skupisko	Podstawowe cechy skupiska
1	Skupisko niewielkie, o owalnym kształcie i przebiegu N–S. Znajdowało się w nim niewiele artefaktów. Prawdopodobnie było to obozowisko z dużą liczbą kamieni.
7	Tutaj zarejestrowano plamę „ochry” i kość konia.
8	Skupisko przecięte w północnej części rowem melioracyjnym. Tutaj znaleziono paciorek z niedowierconą półówką, zarejestrowano plamę „ochry”.
9	Obiekt mieszkalny.
9a	Jama wypełniona czerwonym pyłem oraz popiołem kostnym.
11	Duże skupisko z figurką Wenus i innymi atrakcyjnymi czerwonymi artefaktami, dużą liczbą kamieni i śladami przepaleń. W obrębie ok. 1 m średnicy rozproszone są fragmenty przepalonych kości (także bardzo drobnych, średnicy ok. 1 mm). Prawdopodobnie było to zaplecze obiektu.
17	Skupisko bogate, z przekłuwaczami i pazurami.
18	Jest to jedno z ostatnich skupień północnej części stanowiska i nieco odmienne od pozostałych. Skupisko zostało silnie uszkodzone współczesnym wkopem.

Materiał z tego stanowiska został poddany badaniom dzięki uprzejmości prof. B. Gintera i dr M. Połtowicz-Bobak. Wyniki dotychczasowych opracowań tego materiału znalazły się w kilku pracach (Ginter *et al.* 2002, 111–146; Trąbska 2002, 39–40; Trąbska *et al.* 2004; Trąbska *et al.* 2008). Informacje na temat stanowiska znajdują się m.in. w cytowanych pracach Gintera *et al.* (2002; 2005).

Na stanowisku Dzierżysław-35 w czasie prac wykopaliskowych wyeksplorowano kilkaset przedmiotów i nieopracowanych surowców oraz proszków wytworzonych z czerwonych surowców żelazistych. Wśród nich znalazła się figurka Wenus, zawieszka i inne przedmioty, które miały rangę przedmiotów sztuki lub ozdób (Ginter *et al.* 2005). Wiele przedmiotów ma jednak najprawdopodobniej charakter użytkowy: obecne są na nich wygładzenia powierzchni i krawędzi oraz/lub rysy lub grupy rys o różnym przebiegu, szerokości, długości i kształcie przekroju. Analiza ich „graficznej” strony nie jest przedmiotem tej pracy. Wiele drobnych przedmiotów, część z nich ze względu na wymiary klasyfikowana jako mikroartefakty, ma pryzmatyczny kształt. Przedmioty te, podobnie jak część przedmiotów większych, bardzo dobrze dają się uchwycić w palcach.

Obserwacjom makroskopowym poddano wszystkie (ok. 600) artefakty i mikroartefakty. Numery wszystkich próbek poddanych badaniom mikrostruktury i wielkości krystalitów hematytu umieszczono na planie stanowiska (rys. 9.1). Dane dotyczące kontekstu ich występowania pochodzą od prof. B. Gintera (rys. 9.1, tabela 9.2). Za ewentualne nieścisłości odpowiada wyłącznie autorka.

Gönnersdorf

Stanowisko usytuowane jest w Basenie Neuwied w centralnej Nadrenii (Rheinland-Pfalz), w sąsiedztwie Reńskich Gór Łupkowych i obszarów trzecio- i czwartorzędowej działalności wulkanicznej. Stanowisko znajduje się na prawym brzegu Renu, w otoczeniu wzgórz Hunsrück, Eifel, Taunus i Westerwald. Warstwy kulturowe zostały pogrzebane przez pumeks wulkanu Laacher See usytuowanego 11 km na zachód od stanowiska, po wybuchu ok. 10 900 cal BC (w środkowej części interstadialu Allerød). Warstwa pumeksu nie uchroniła stanowiska przed bioturbacją i soliflukcją (Hansen 2006, 37–42). Stanowisko datowane jest na ok. 13 000 cal BC (Stevens *et al.* 2009).

Jest to stanowisko otwarte, którego badania rozpoczęły się w 1968 r. Przebadano wtedy część określoną jako koncentrację I. Odkryto sproszkowany hematyt, ślady ogniska, konstrukcji mieszkalnej, materiał kamienny, statuetki z kości i rogu, plakietki kamienne z rytami, paciorki z gagatu, perforowane zęby zwierzęce i szczątki zwierząt (Bosinski 1979, 18). Warstwa czerwonego, sproszkowanego sedymentu osiąga miąższość od 1 mm do 5 cm (Bosinski 1979, 60). Do sezonu 1994/1995 odkryto pięć koncentracji. Okazało się, że czerwony proszek występuje w trzech na cztery skupiskach związanych przestrzennie z konstrukcjami domostw. W koncentracjach II i III występuje tylko w jamach i pod dużymi kamieniami (Hansen 2006, 37–63).

Próbki czerwonych artefaktów zostały pobrane przez autorkę z kolekcji muzeum Monrepos-

360	365	370	375	380	385	440	441	442
361	366	371	376	381	386	445	446	447
362	367	372	377	382	387	450	451	452
363	368	373	378	383	388	455	456	457
364	369	374	379	384	389	460	461	462 462
100	110	120	130	140	150	240	250	260
101	111	121	131	141	151	241	251	261
102	112 112	122	132	142	152	242	252	262
103	113	123	133	143	153	243	253	263
104 104	114	124	134	144	154	244 244	254	264
105	115	125	135	145	155	245	255	265

Rys. 9.2. Fragment szkicu planu P1–P19 (Bosinski 1979) obszaru, z którego pochodzą badane próbki. Numery w prostokątnych polach oznaczają kwadraty siatki arowej. Skala nie została zachowana. Na czerwono zaznaczono badania XRD, na niebiesko SEM/EDS

Neuwied dzięki uprzejmości M. Streeta. Cały materiał (ok. 400 sztuk) został poddany badaniom makroskopowym, wybrane przedmioty poddano badaniom XRD i SEM/EDS (rys. 9.2). Część próbek (ok. 10%) spośród całego zespołu badanego makroskopowo przez autorkę to grudki wielkości 10–20 mm. Znakomita większość proszków to grudki wielkości ok. 5 mm. Część z nich jest opracowana przez wygładzenie powierzchni i zarysowanie płaszczyzn.

Monruz

Magdaleńskie stanowisko Monruz datowane na ok. 13 000 cal BP było umiejscowione na obecnym północno-wschodnim brzegu jeziora Neuchâtel (Szwajcaria). Epizodów zasiedlenia tego miejsca było prawdopodobnie wiele. W dużej mierze znajdowało się ono w zagłębieniu terenu, co umożliwiło dobre zachowanie szczątków organicznych (węgli drzewnych i zwęglonych ziaren roślinnych). Grudki czerwonych surowców żelazistych otaczają cztery ogniska znajdujące się w południowo-wschodniej części stanowiska. Znaleziska innych surowców mineralnych oraz kości są tu rzadsze niż w pozostałych miejscach. Oprócz grudek występuje tu także wiśniowy i czerwony proszek, pokrywając miejsca oddalone od ognisk. Mikroartefakty występowały również na powierzchniach palet i rozcieraczy. Polowania na konie, które podejmowano, wymagały od łowców oddalania się od stanowiska na duże odległości (Bullinger *et al.* 2006), co mogło mieć znaczenie przy pozyskiwaniu surowców.

Badaniom makroskopowym i za pomocą mikroskopu stereoskopowego poddano 200 próbek. Do badań mikrostruktury wybrano pięć fragmen-

tów grudek, oznaczono je własną numeracją obok numerów inwentarzowych: Mon-2 (N50-867), Mon-3 (S52-27), Mon-4 (R53-587), Mon-5 (V55-155), Mon-6 (L21-436). Pierwszy człon numeru w nawiasach oznacza położenie „ochry” na planie stanowiska.

Rydno-Michałów/Piaska

Rydno jest grupą stanowisk funkcjonujących od schyłkowego paleolitu do wczesnego brązu, słynących z kopalń czerwonego surowca żelazistego, jakim były konglomeraty pstrego piaskowca. Stanowisko badane było przez kilka pokoleń archeologów. Znajduje się ono w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, nad rzeką Kamienną, częściowo w granicach administracyjnych Skarżyska-Kamiennej, częściowo w sąsiadujących wioskach. Składa się z ok. 400 wystąpień na łącznym obszarze ok. 3 km² (Schild, Królik 1981; Schild *et al.* 2011).

Do badań przeznaczono trzy próbki z wiśniowo zabarwionego sedymentu skupiska I/96 (Schild *et al.* 2011, 70). Prezentowana w tej pracy próbka pochodzi z obszaru stanowisk świderskich Michałów-Piaska badanych w latach 1996–2004 przez A.J. Tomaszewskiego i E. Ciepiewską.

Stadice

Stanowisko znajdowało się koło Teplic, w dystrykcie Usti nad Łabą, na wysokości ok. 174 m n.p.m., u stóp wzgórza Rovny (376 m n.p.m.) w pobliżu rzeki Biliny, w obszarze lessowym. Zjawiska soliflukcji nie wpłynęły na zaburzenia położenia warstw stanowiska. W pobliżu znajdują się skały bazaltowe (Vencl 1991, 191) oraz kontakt dia-

	11	12	13	14	15	16	17	18	19
F									
G									
H									
I									
J									
K									
L									
M									
N									
O									

Rys. 9.3. Schematyczny plan występowania wielobarwnych mikroartefaktów żelazistych na stanowisku Stadice wykonany na podstawie planów S. Vencla oraz obserwacji próbek przekazanych do badań. Zaznaczono (X) mikroartefakty przebadane. Kolory reprezentują barwy próbek (niekiedy więcej niż jedna na danym polu). Na osiach poziomej i pionowej oznaczenia siatki arowej (skali nie zachowano)

bazu z wapieniami, w której to strefie znajdują się różowe i pstre skały kryptokrystaliczne, miękkie, o bezładnej teksturze (S. Vencl, informacja ustna). Różowe, czerwone, fioletowe i pomarańczowe „pigmenty” (określenie S. Vencla) występowały w płytkich zagłębieniach wraz z kośćmi i inwentarzem kamiennym oraz w jamie z 10 kg czerwonego surowca. Ich dystrybucja definiuje centrum miejsca zasiedlenia (Vencl 1991). Przypuszcza się, że surowce „pigmentów” pochodziły z nieodległej strefy bazaltów (Vencl 1991).

Próbki makro- i mikroartefaktów zostały pobrane dzięki uprzejmości doc. S. Vencla z kolekcji Czeskiej Akademii Nauk. Kody proszków zostały

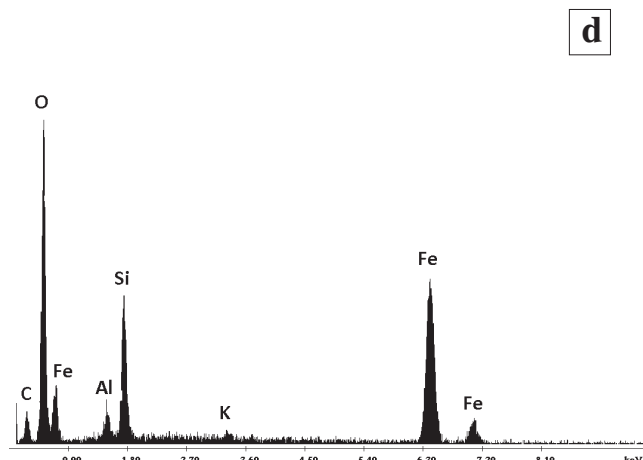
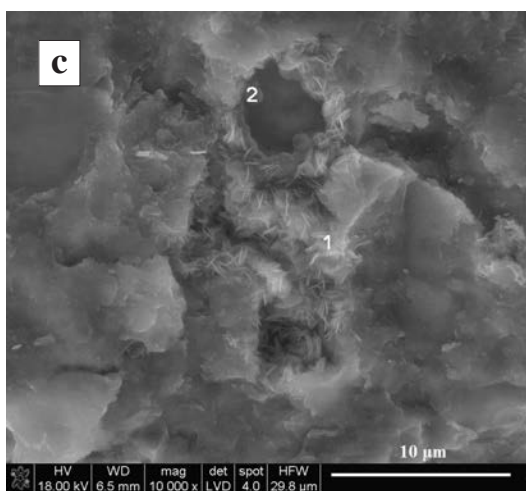
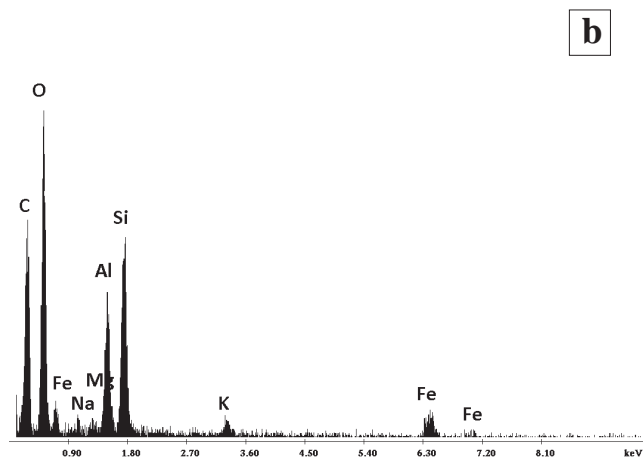
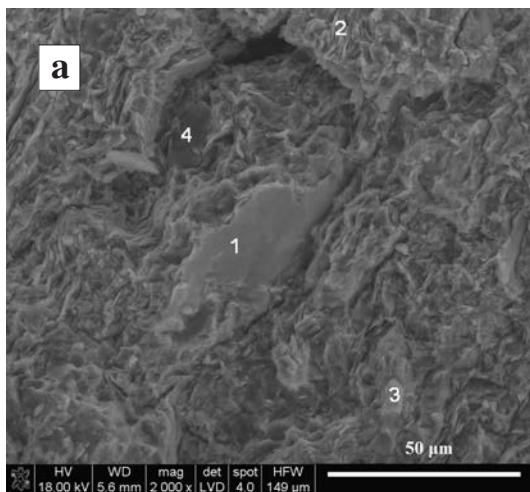
przyjęte arbitralnie, ich numery inwentarzowe nie są znane. Badaniom poddano materiał oznaczony jako stadice 1 (PLM, SEM/EDS, XRD), stadice 1 proszek (PLM, SEM/EDS, XRD), stadice 2 (PLM, SEM/EDS, XRD).

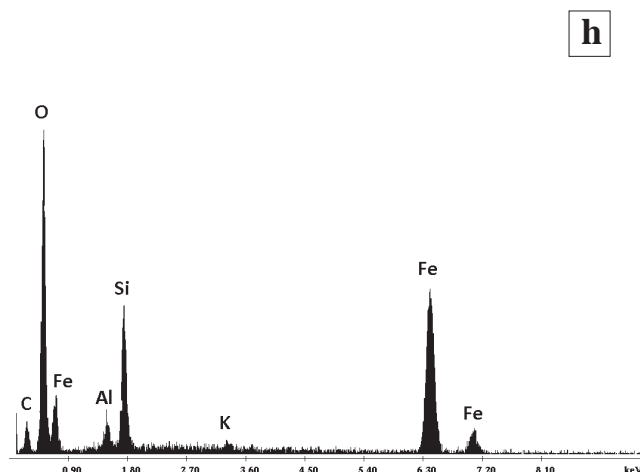
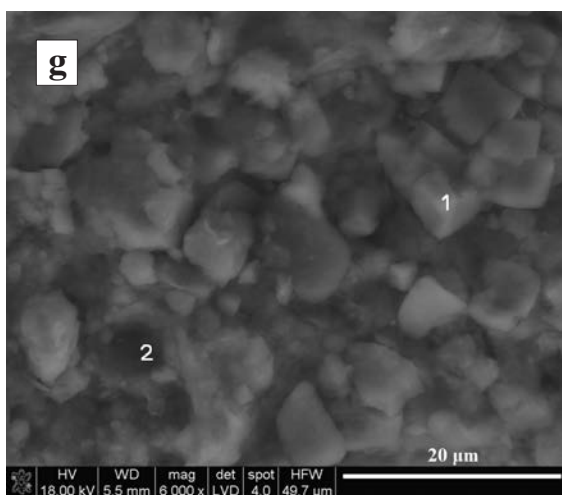
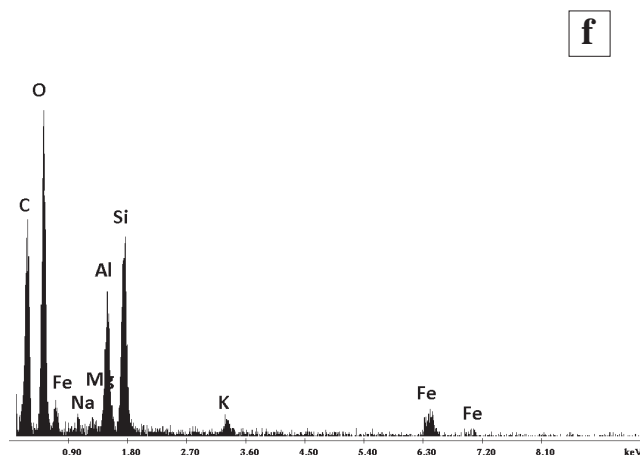
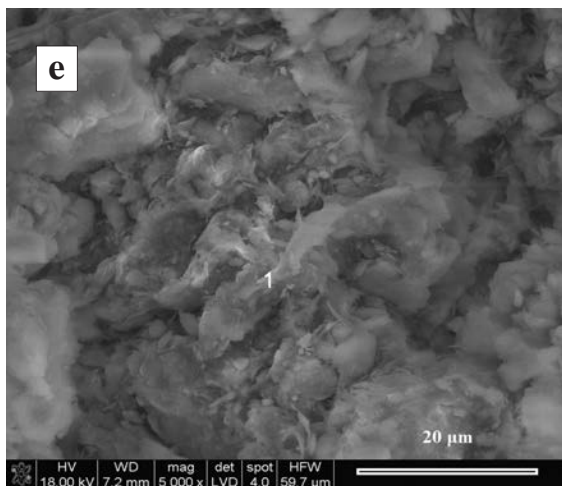
Lista próbek przebadanych mikroartefaktów żelazistych jest następująca: g16 (SEM/EDS), h12 (SEM/EDS), h14 (SEM/EDS, XRD), i14 (SEM/EDS, XRD), j14 (SEM/EDS, XRD), k12 (SEM/EDS, XRD), k14 (SEM/EDS), k17 (SEM/EDS), L12 (SEM/EDS, XRD), n19 (SEM/EDS, XRD). Kody surowców opracowanych zostały przyjęte na podstawie występowania materiału na planie sporządzonym przez doc. S. Vencla (rys. 9.3 powyżej).

10. POSTAĆ KRystaliczna HEMATYTU JAKO CECHA DYSTYNKTYWNA. PRZEGLĄD SKAŁ HEMATYTONOŚNYCH RÓŻNEGO POCHODZENIA

W odniesieniu do materiałów, zwłaszcza mikromateriałów archeologicznych, powstaje pytanie o możliwość zastosowania informacji płynącej z badań mineralogicznych, w szczególności obserwacji pokroju hematytu tak, aby możliwe było ujawnienie warunków powstania minerału – zatem wskazanie genezy skały i ewentualnie jej obszaru źródłowego. Ta kwestia jest szczególnie istotna dla zabytków makroskopowo niekryształicznych: zbitych, ziemistych, miękkich – które bardzo często spotyka się na stanowiskach archeologicznych.

W tym rozdziale przedstawiono cechy pokroju hematytu charakterystycznego dla skał reprezentujących kilka grup genetycznych. Są to drobnoklastyczne skały triasu i permu, czerwone spoiwo dewońskich konglomeratów, terra rosa, infiltracyjne skupienia powstałe w środowisku nadmorskim, boksyt, pstre łupki CORB, utwory hydrotermalne, skały metamorficzne, wulkanity, zwietrzeliny różnej genezy oraz dwa wzorce spektralne (naturalny i syntetyczny). Przegląd ten pozwoli uzyskać orientację, w jakim stopniu może być zróżnicowany pokrój hematytu





Rys. 10.1. Mikrofotografie i widma EDS hematytu w drobnoklastycznych skałach triasowych: a) Baranów otoczek. W p. 4 – kaolinit, w pozostałych punktach (najbardziej w p. 1) koncentruje się Fe; b) widmo EDS dla p. 1; c) Baranów. W p. 1 drobnopłytkowe skupienia związków żelaza: hematytu lub innych związków żelaza; d) widmo EDS w p. 1; e) Baranów. Najbardziej typowy obraz skał osadowych triasu, gdzie związki żelaza nie tworzą automorficznych skupień, a koncentracja ich jest bardzo niewielka (choć i tak wyższa niż w fazach otaczających) (p. 1); f) widmo EDS w p. 1; g) Stuttgart. Widoczne są przede wszystkim drobne kryształy dolomitu. Związki żelaza koncentrują się w niewielkiej ilości w p. 2; h) widmo EDS w p. 2, największej koncentracji Fe

tu w skałach jednego typu, także wskutek powstawania minerału w trakcie wielostadialnych procesów.

Pokrój hematytu z drobnoklastycznych skał triasu (pstrego piaskowca i facji kajpru)

Są to skały klastyczne powstałe w środowisku lądowym lub lagunowym, w gorącym i okresowo suchym klimacie (Feist-Burkhardt *et al.* 2008). Niektóre z nich są złożami surowców ceramicznych, jak np. czerwone mułowce z Baranowa (Wyszomirski, Galos 2007) prezentowane niżej. Zidentyfikowano w nich obok drobnodispersyjnego hematytu rozproszonego w objętości skały także jego skupienia

konkrecyjne i okrucowe (Wyszomirski, Muszyński 2007). W trakcie badań zaobserwowano postaci kryptokrystaliczne, drobnodispersyjne powstałe kosztem wietrzenia minerałów blaszkowych zawierających żelazo. Obecne są także rzadsze postaci blaszkowe stanowiące pseudomorfozę hematytu lub hydrohematytu po goethycie. Nie jest jednak wykluczone, że blaszkowe skupienie reprezentuje goethyt lub lepidokrokite (rys. 10.1 a, e). Zaobserwowano również bardzo niewielkie, drobnoblaszkowe skupienia wielkości ok. 1 μm, okalające owalne kanały, być może są to mikrorizoidy (rys. 10.1 c).

Próbki pobrane w Stuttgarcie charakteryzują się obecnością drobnodispersyjnego hematytu, nie zaobserwowano żadnych innych postaci tego minerału. Specyficzna jest natomiast mikrostruktura ca-

łej próbki: pelitowy margiel stanowi dobrą cechę diagnostyczną tej skały (rys. 10.1 g).

Pokrój hematytu w drobnoklastycznych czerwonych skałach permu

Są to skały powstałe w zbiornikach lagunowych, słodkowodnych lub płytkomorskich w klimacie gorącym i przeważnie suchym, w podobnych warunkach jak analogiczne skały dolnego triasu (McCann *et al.* 2008).

Próbki pobrane w Kvílicach to utwory dolnego permu, autunu (Cháb *et al.* 2007). Żelazo nie tworzy tu własnych koncentracji: powstaje kosztem wietrzejących minerałów blaszkowych, a jego odrębne skupienia nie są widoczne nawet w obrazie SEM. Wysoką koncentrację żelaza – wraz z glinokrzemianem K, Ca, Mg – zaobserwowano w dużej blaszkowej strukturze (rys. 10.2 a–b).

Sławków położony jest na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej. Czerwone gliny wypełniają głęboki rów tektoniczny (Szulc 2009). W intensywnie czer-

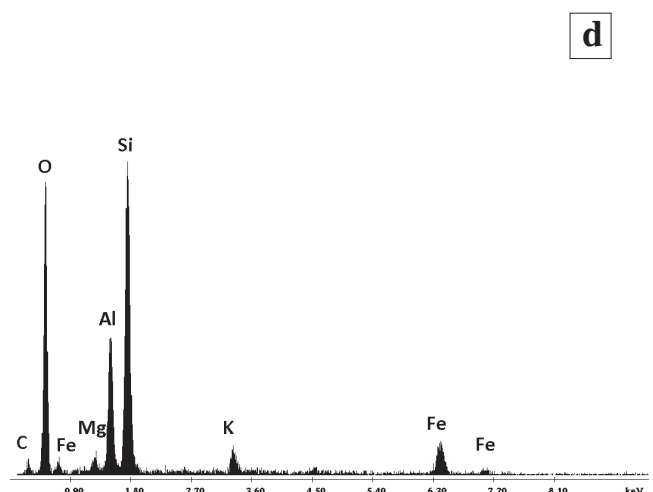
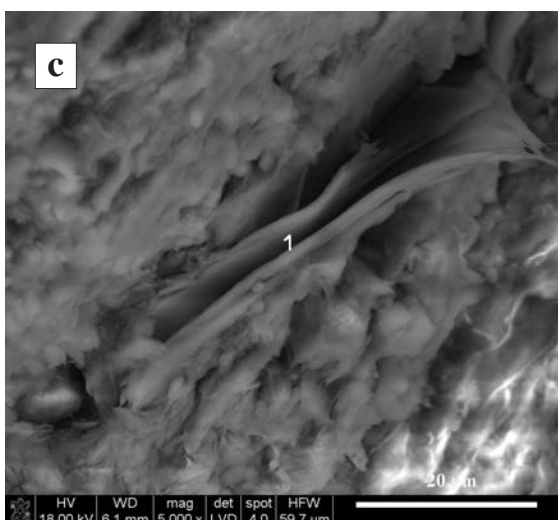
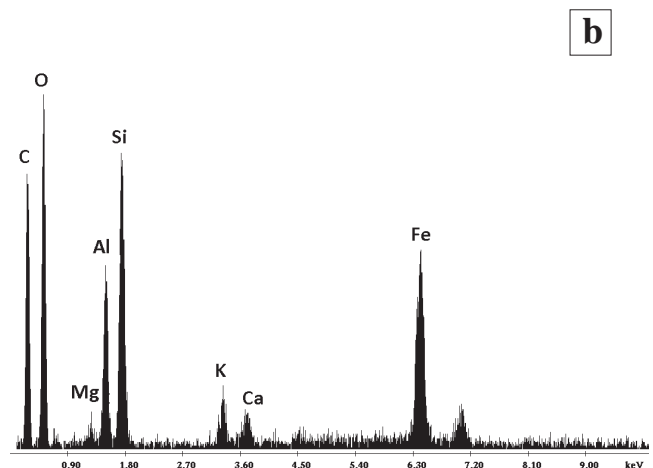
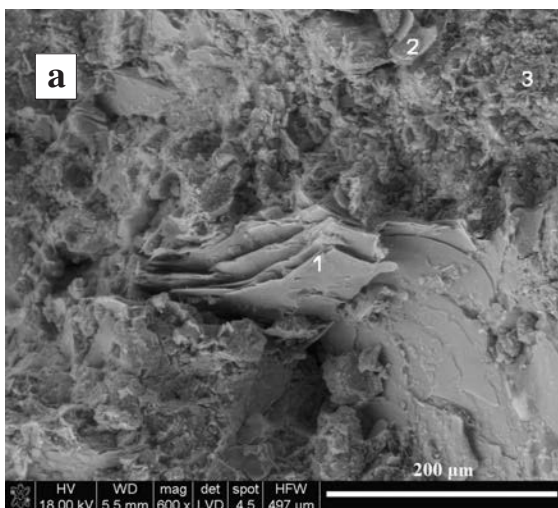
wonej skałe występuje bardzo niewielka ilość żelaza. W tym miejscu jest ono podrzędnym składnikiem wietrzejącej blaszki złożonej głównie z Si, Al, K (Mg). Ilość glinu i krzemu jest w niej prawie równorzędna (rys. 10.2 c–d).

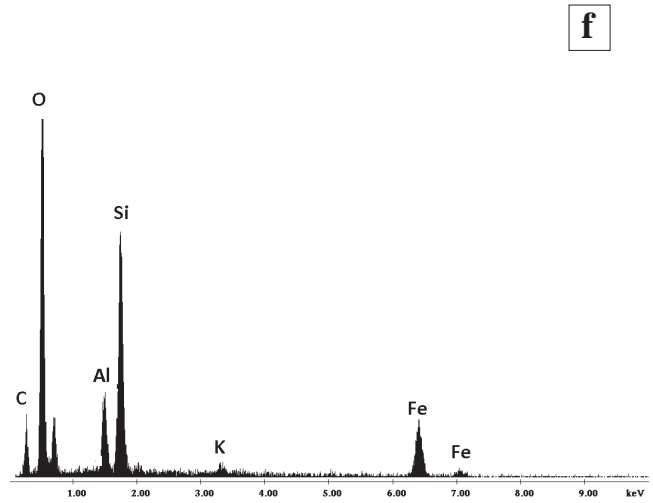
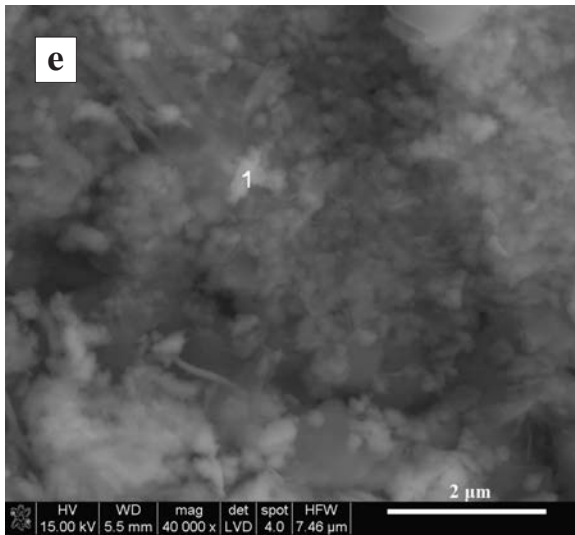
Mikromorfologia hematytu w czerwonym spoiwie dewońskich konglomeratów

Są to gruboziarniste skały okruchowe, których spoiwo jest wiśniowo-czerwone (rys. 10.2 e–f). Związki żelaza nie tworzą własnych krystalicznych postaci dostrzegalnych w obrazie SEM. Zaskakujący jest przy tym duży rozmiar krystalitów hematytu, który wynosi 840 i 600 Å (por. rozdział 11).

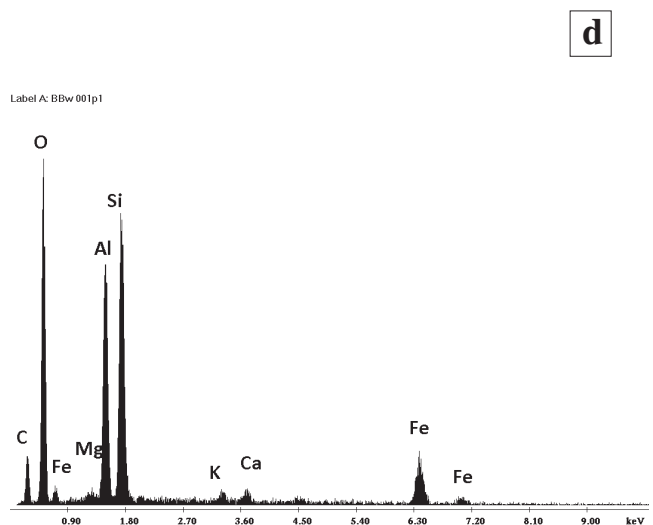
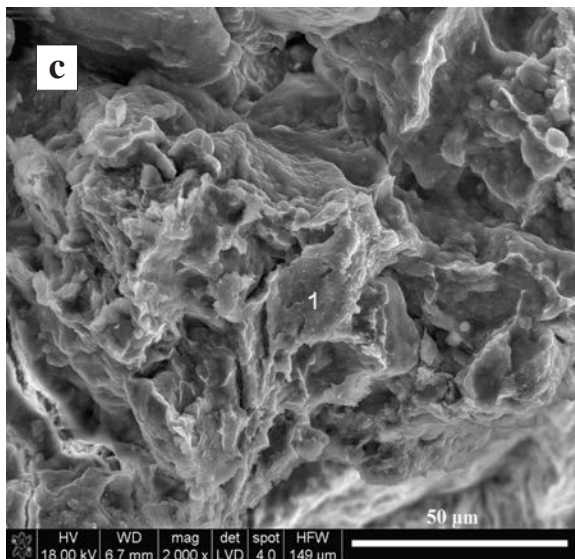
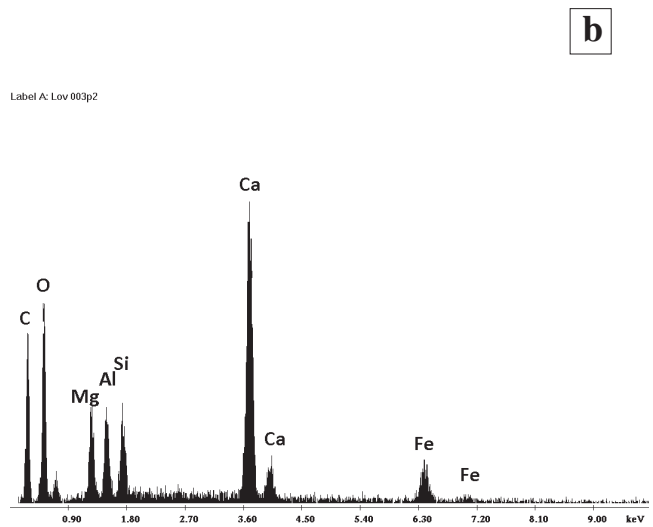
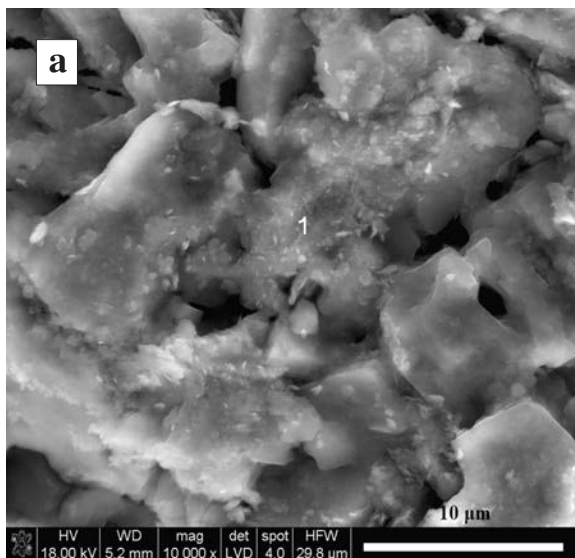
Pokrój hematytu w terra rosie

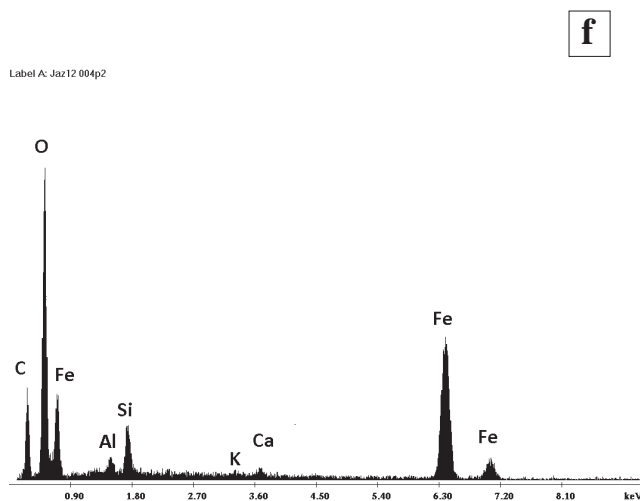
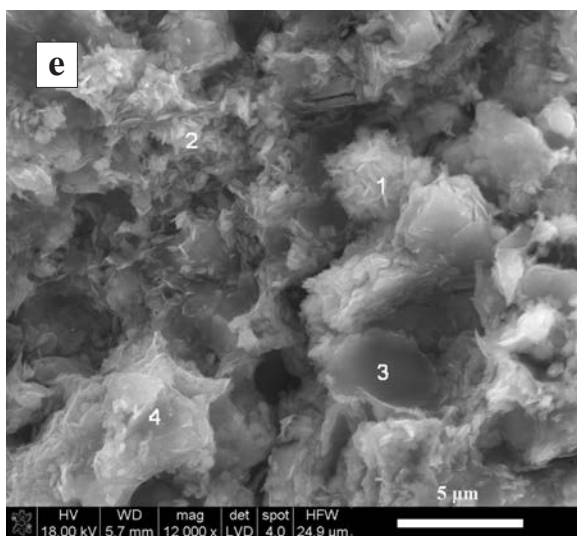
Terra rosa jest utworem rezydualnym tworzącym się w obrębie skał węglanowych w klimacie zbliżonym do śródziemnomorskiego, obecnie



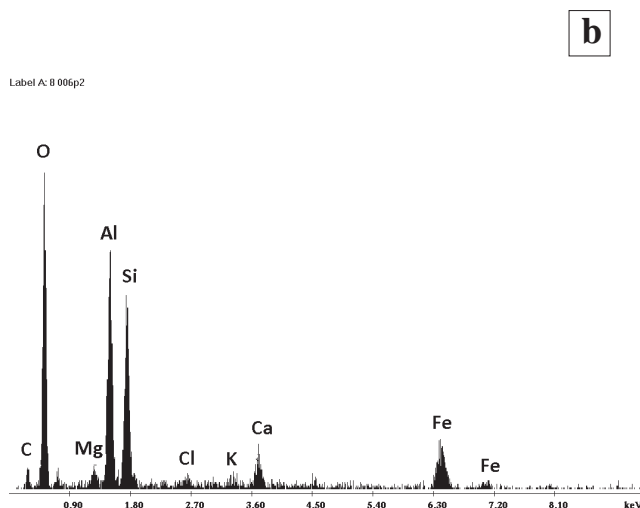
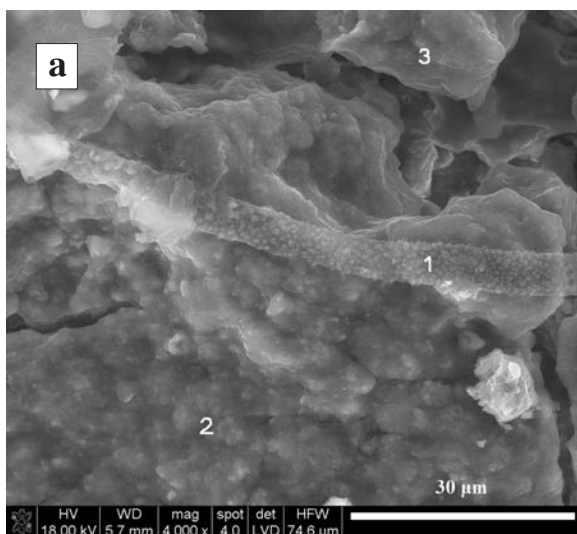


Rys. 10.2. Mikrofotografie i widma EDS hematytu w drobnoklastycznych skalach permu i dewonu:
 a) Kvilice. Drobnodispersyjne skupienia związków żelaza z wietrzejącą w kierunku koncentracji związków żelaza, blaszką smektytu (?); b) widmo EDS w p. 1;
 c) Sławków. Wietrzejąca w kierunku koncentracji związków żelaza, blaszka smektytu (?);
 d) widmo EDS w p. 1; e) Brno, ul. Kaménna; f) widmo EDS w p. 1





Rys. 10.3. Mikrofotografie i widma EDS hematytu w utworach typu terra rosa:
 a) Lovas. Drobnotabliczkowe skupienie hematytu; b) widmo EDS w p. 1;
 c) Bara Bahau. Kryptokrystaliczne skupienie związków żelaza;
 d) widmo EDS w p. 1 (jest to największa koncentracja związków żelaza na tej powierzchni);
 e) Jaźwica. Terra rosa w dolomitach żywetu. We wszystkich punktach obecny jest hematyt, jednak największa koncentracja obserwowana jest w p. 2. Zwracają uwagę drobnotabliczkowe skupienia hematytu; f) widmo EDS w p. 2



Rys. 10.4. Mikrofotografia i widmo EDS hematytu w pomarańczowych utworach infiltracyjnych wybrzeża Dalmacji: a) Palmiżana. Kryptokrystaliczne skupienia hematytu.
 W p. 1 i 2 analiza EDS jest podobna, w p. 3 obecny jest kaolinit i kalcyt;
 b) widmo EDS w p. 2

i w przeszłości geologicznej. Wypełnia nierówności podłoża, kieszenie i szczeliny, bardzo często stanowi substrat gleb ferralitowych (Boero, Schwertmann 1989; Durn 2003). Często występuje w jaskiniach i tam, gdzie obecne są paleolityczne malowidła, zwykle bywała surowcem dla czerwonej farby. Pod względem mikromorfologii zarówno skała, jak i hematyt powinny być podobne do innych zwierzelein i przeważnie tak właśnie jest w przypadku terra rosy współczesnej i trzeciorzędowej. Hematyt jest tu

drobnodispersyjny lub/i bardzo drobnotabliczkowy. Ta ostatnia postać została zaobserwowana w próbkach pobranych z czerwonych, kieszeniowych i gniazdowych skupień związków żelaza powstałych w trzeciorzędowych dolomitach odsłaniających się w Lovas koło Balatonu (Węgry) (rys. 10.3 a–b). Hematyt drobnotabliczkowy, obok kryptokrystalicznego, zaobserwowano także w terra rosie występującej w kamieniołomie dolomitów żywetu (Kozłowski 1986, 153) Jaźwica w Górach Świętokrzyskich (rys.

10.3 e–f). Geneza czerwonych utworów jest tam złożona: obok terra rosy występować tu mogą eoliczne utwory triasu lub/i permu (Urban 2009). W Jaźwicy powstały one, przynajmniej częściowo, kosztem wietrzenia pirytu (por. aneks). Krystaliczny, tabliczkowy hematyt jest najprawdopodobniej autigeniczny. Wielkość kryształitów hematytu wynosi 760 Å, co różni te próbki od terra rosy współczesnej i trzeciorzędowej (por. rozdział 11).

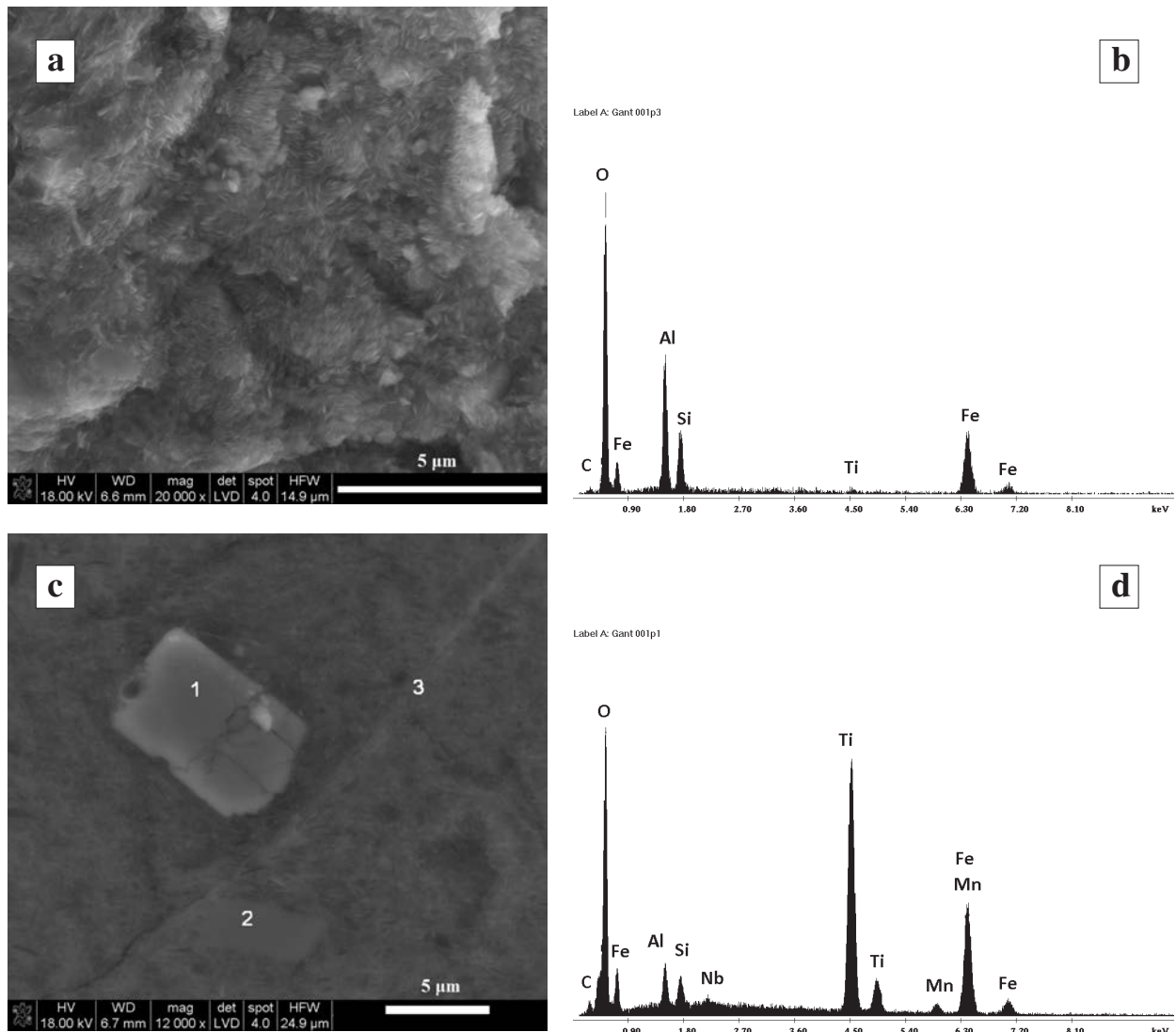
Jaskinia Bara Bahau (Le Bugue, Dordonia, Francja) zlokalizowana jest w obrębie kredowych (kampan) utworów węglanowych. Czerwone związki żelaza tworzą wewnątrz i na zewnątrz jaskini grube pokrywy oraz wchodzą w skład kory nerkwatych krzemieni. Prawdopodobnie nie zostały one dotknięte procesami fluwialnymi (Delluc, Delluc 1997), nie ma tu zatem allochtonicznych

okruchów detrytycznych. W próbkach z tej jaskini zaobserwowano wyłącznie drobnodispersyjne skupienia hematytu (rys. 10.3 c–d).

Hematyt drobnodispersyjny wystąpił także w próbkach terra rosy z sąsiedztwa jaskini Klisso-ura, gdzie wielkość jego kryształitów wynosiła ok. 100 Å (Trąbska, Gawel 2007).

Pokrój hematytu w utworach infiltracyjnych środowiska nadmorskiego

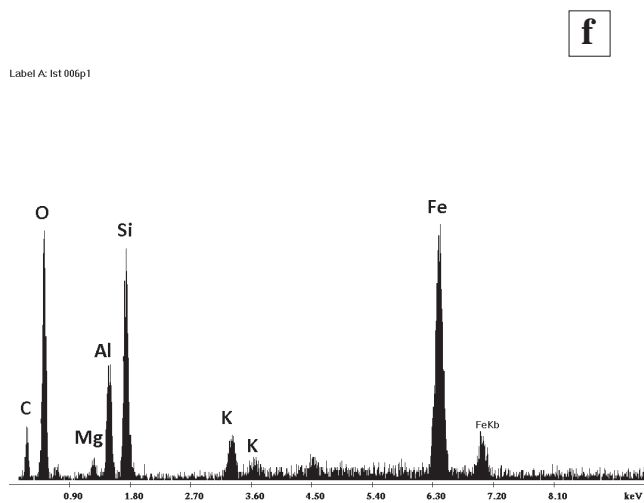
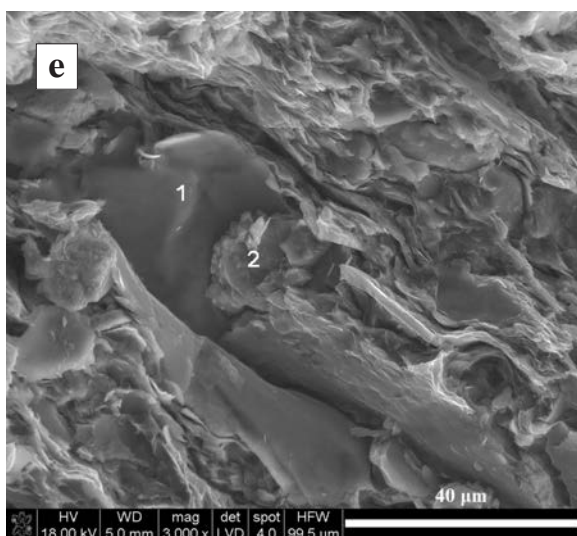
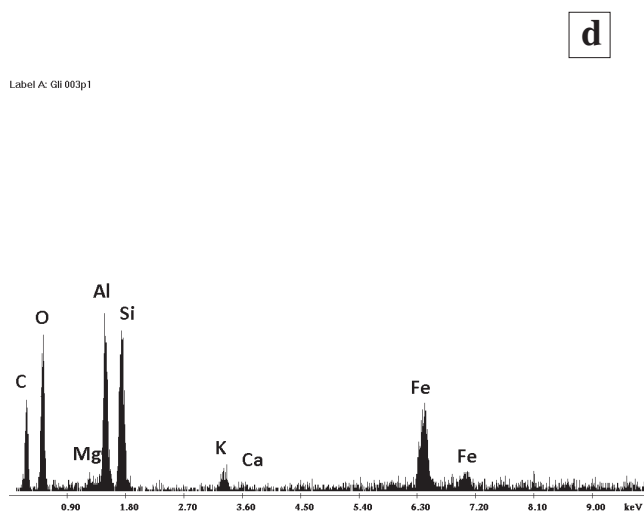
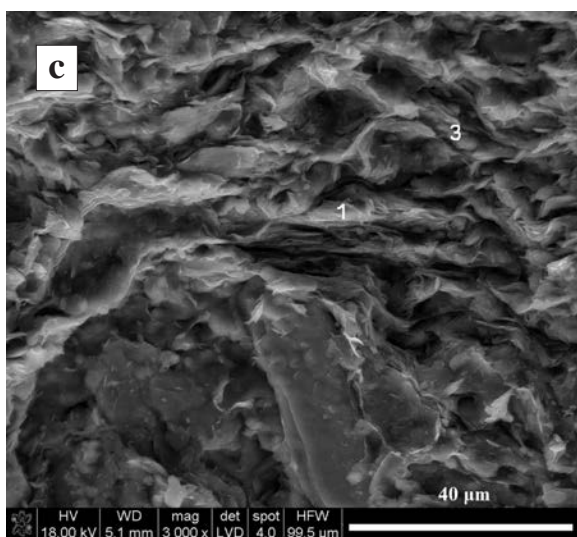
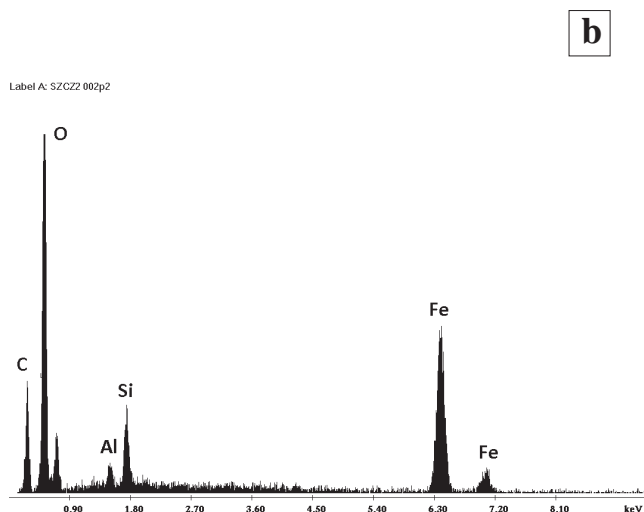
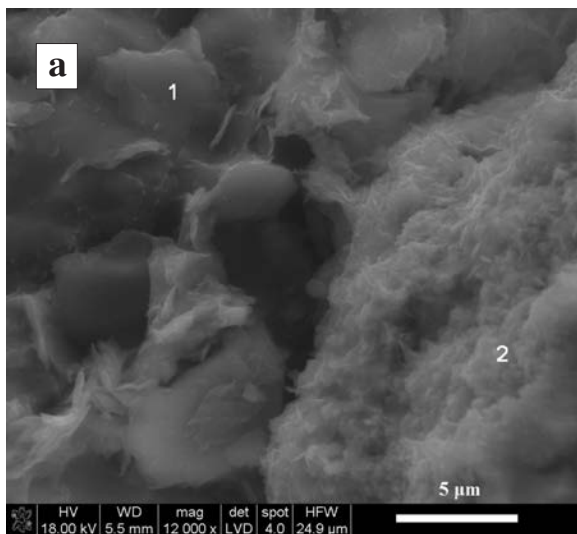
Czerwone i czerwono-rude utwory infiltracyjne w skałach węglanowych strefy przybrzeżnej Adriatyku tworzą formy pseudożyłowe oraz naskorupienia różnej twardości. Najprawdopodobniej ich



Rys. 10.5. Mikrofotografie i widma EDS hematytu boksytu i hematytu w boksycie, Gánt, Węgry:

a) drobnopłatkowa zwierzelina związana genetycznie z boksytami węglanowymi;

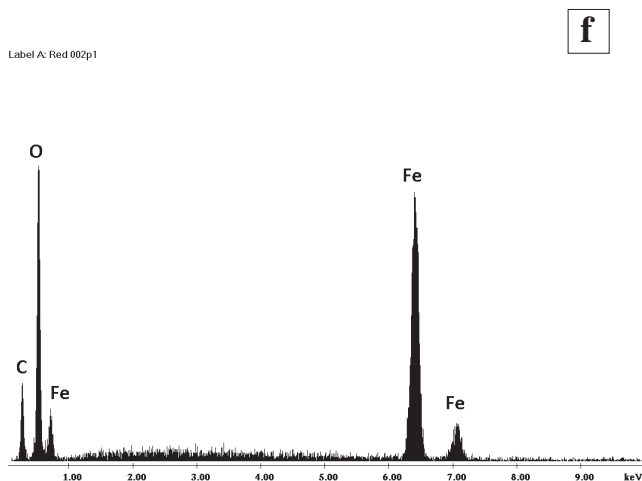
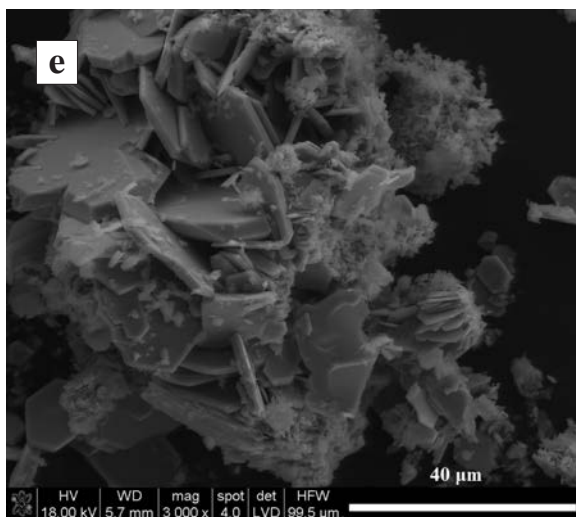
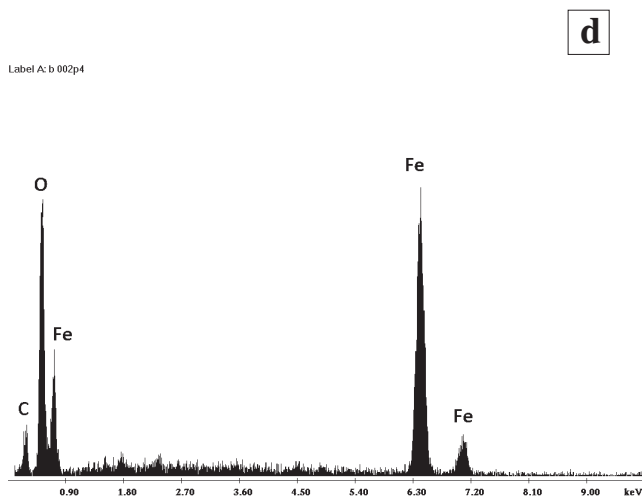
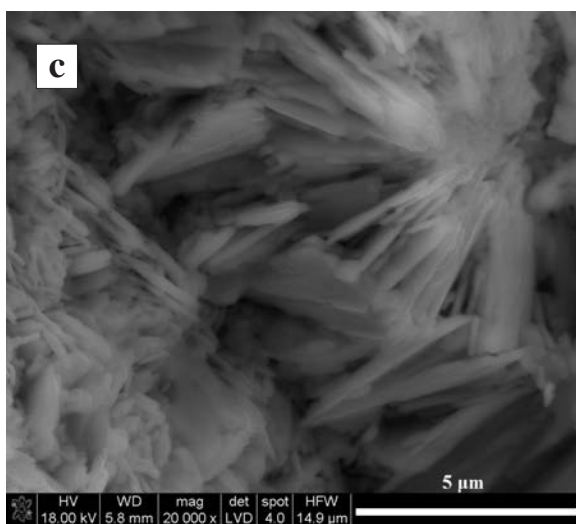
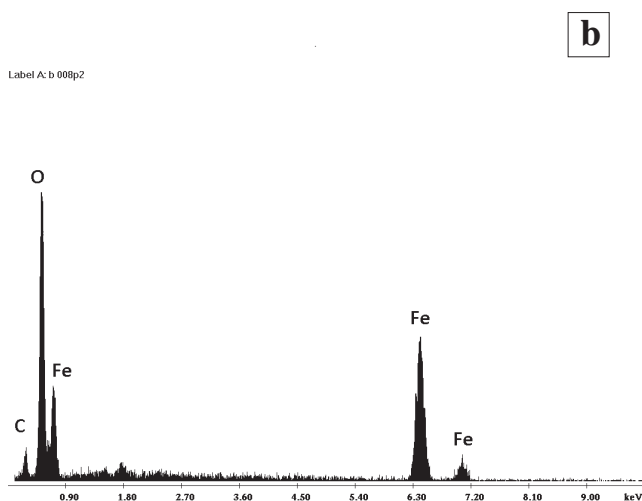
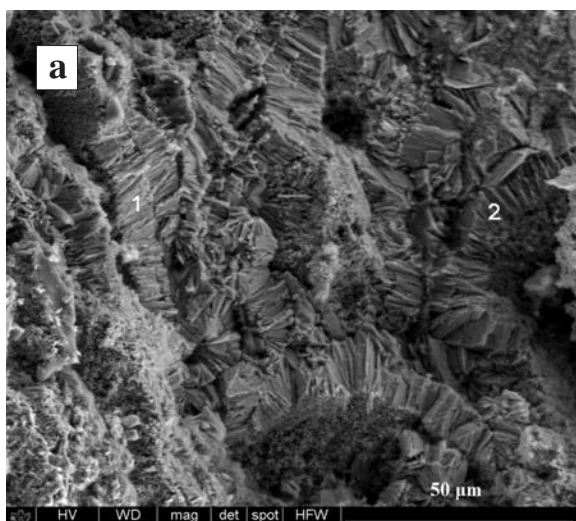
b) widmo EDS powierzchni obszaru na fotografii; c) zanurzone w związkach żelaza minerały skupiające Ti i Nb; d) widmo EDS w p. 1, w p. 3 jak wyżej. W p. 2 – Al, Si, Fe, Ti z niewielką ilością Nb

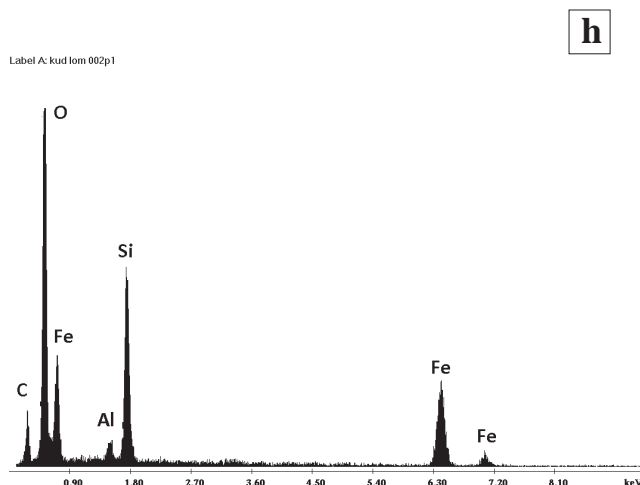
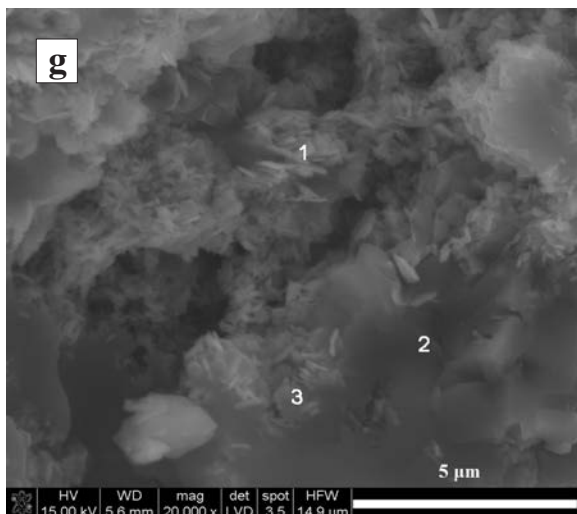


Rys. 10.6. Mikrofotografie i widma EDS skupień związków żelaza w pstrych łupkach:
 a) Szczawnica. Miękki pstry łupek węglanowy. Przy dużym powiększeniu widoczne kłaczkowe grudki związków żelaza (p. 2). W p. 1 – SiO₂; b) widmo EDS w p. 2; c) Glisne. Podwyższona koncentracja żelaza (i glinu) zarejestrowana została w p. 1; d) widmo EDS w p. 1;
 e) Istebna. Wyraźne skupienia hematytu w blaszkach (p. 1). W p. 2 przeważa sygnał Si, Al;
 f) widmo EDS w p. 1

geneza wiąże się z bardzo bliską obecnością (zwykle kilku metrów) terra rosy, która zostaje wymywana falami morskimi i deszczem, związki żelaza są silnie rozdrabniane, a nawet rozpuszczane (na co wskazują kolomorfnicze struktury) i wytrącane w szczelinach przybrzeżnych wapieni. Przykładem prezentowanym tutaj jest próbka pobrana w Pal-

miżanie (Dalmacja, Chorwacja). Skupienia związków żelaza (bardzo nikiłe) zarejestrowano w p. 1 i 2 (rys 10.4 a, b). Kryptokrystaliczny hematyt, którego żadne autonomiczne skupienia nie są w tym obrazie widoczne, rozproszony jest w kalcycie. Analizy EDS wskazują na wyższą koncentrację glinu niż krzemu.





Rys. 10.7. Mikrografie i widma EDS skupień hematytu w utworach hydrotermalnych i metasomatycznych: a) Bad Sulzburg. Kryształy hematytu są tabliczkowe, gęsto upakowane; b) widmo EDS w p. 2 (w p. 1 jest identyczne); c) Bad Sulzburg. Rozetowe skupienie sztywnych tabliczek hematytu o wąskim przekroju; d) widmo EDS rozetowych skupień; e) Rędziny, ziemista zwietrzelina; f) widmo EDS całości obrazu; g) Kudowa1. Drobnotabliczkowy hematyt. W dolnej części fotografii kwarc ulegający hematytyzacji; h) widmo EDS w p. 1. W p. 2, 3 przeważa Si

Pokrój hematytu w boksycie powstałym na podłożu węglanowym

W boksycie powstałym na węglanowym podłożu (próbka Gánt) krystaliczne fazy związków żelaza nie są widoczne w obrazie SEM, występują tu wyłącznie skupienia bardzo drobnopłatkowe, homogeniczne pod względem wielkości i kształtu, o owalnych zarysach. Koncentracja żelaza jest wysoka. Związki żelaza (przede wszystkim hematyt) występują z fazami tytanowymi, Fe-Ti lub Fe-Ti-(Nb) (rys. 10.5 a–d). W składzie chemicznym zwraca uwagę wysoka koncentracja glinu charakterystyczna dla utworów wietrzenia alitowego.

Pokrój hematytu w pstrych łupkach karpackich CORB

Są to skały osadowe, które powstawały w warunkach oceanicznych w górnej kredzie i eocenie. Mogą być to łupki krzemionkowe lub węglanowe (Hu *et al.* 2005). Związki żelaza są w nich pochodzenia allochtonicznego lub/i autochtonicznego (Neuhuber, Wagneich 2011). Koncentracja związków żelaza mimo intensywnie czerwono-wiśniowej barwy jest w tych skałach niewielka. Związki żelaza tworzą trzy rodzaje skupień: grudkowate, kryptokrystaliczne, niewykluczone, że powstałe niedawno przy współdziałaniu organizmów glebowych (rys. 10.6 a–b, próbka Szczawnica), oraz drobnodysper-

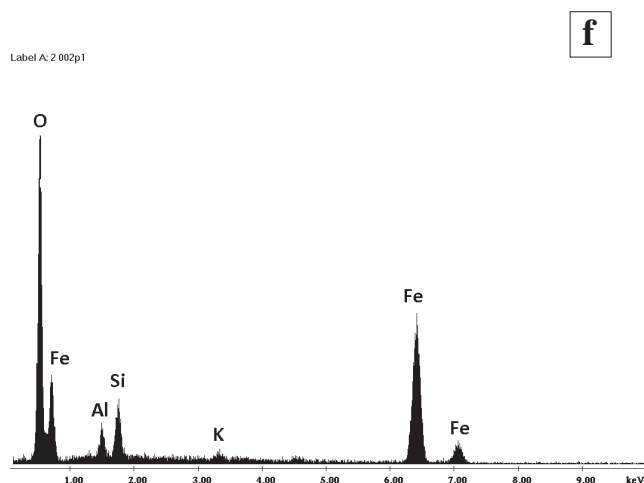
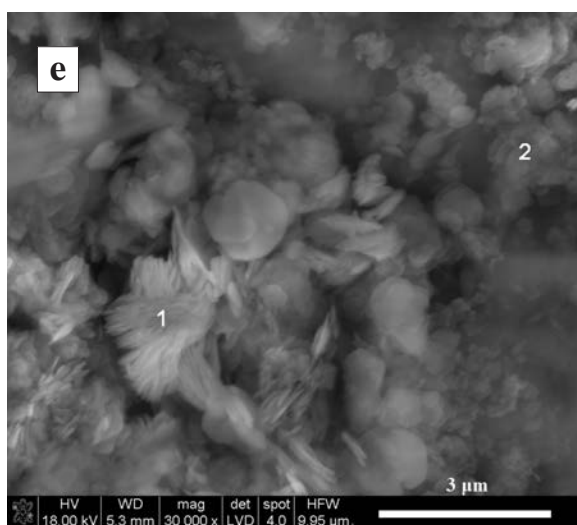
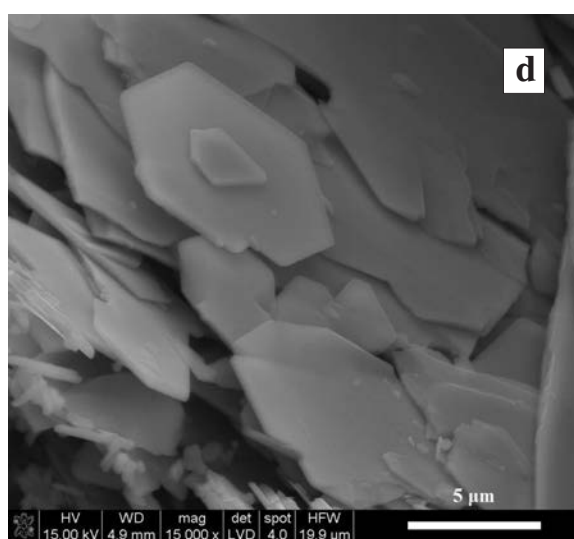
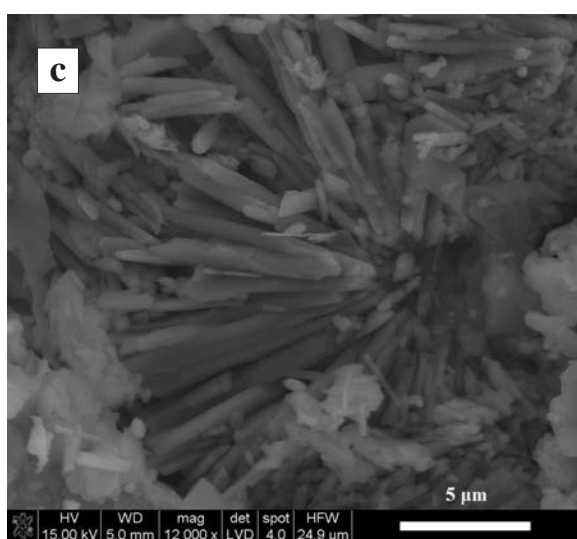
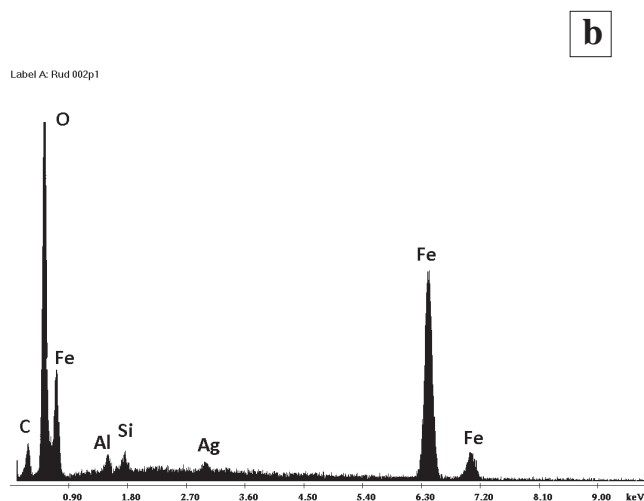
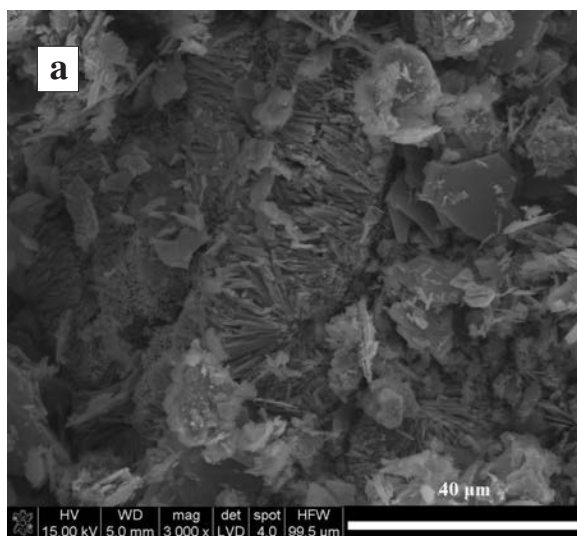
syjne, związane z wietrzejącymi minerałami blaszkowymi, być może z pseudomorfozami po goetycie (rys. 10.6 c–f, próbki Glisne, Istebna). Uwagę zwraca wysoka koncentracja glinu w niektórych próbkach pstrych łupków (Glisne), wskazuje to, być może, na związek hematytu ze zerodowaną terra rosą (Neuhuber, Wagneich 2011).

Pokrój hematytu w utworach hydrotermalnych

W utworach hydrotermalnych hematyt tworzy różne układy sztywnych tabliczek. Taka sytuacja zaobserwowana została dla próbek pochodzących z żył schwarzwaldzkich (z miejscowości Bad Sulzburg i Schonau), z Rędzin, z okolic Zieleńca, Kudowy oraz z Rudek k. Nowej Słupi.

W skałach krystalicznych Schwarzwaldy obecna jest intensywna mineralizacja żyłowa. Hematyt z opróbowanych utworów, mimo że makroskopowo całkowicie skrytokrystaliczny, w mikrostrukturze ujawnia tabliczkowe i rozetowe skupienia. Tabliczki są sztywne i zbite, o wąskim przekroju, układające się w wyraźne zrosty (rys. 10.7 a–d). Hematyt współwystępuje tutaj z barytem.

Hematyt z kamieniołomu Rędziny charakteryzuje się tabliczkową budową zarówno w makro-, jak i mikroskali. Mikromorfologia ziemistej zwietrzliny ujawnia obecność sztywnych tabliczkowych kryształów o różnej grubości i wielkości chaotycznie ułożonych wskutek wpływu procesów hi-



Rys. 10.8. Mikrofotografie i widma EDS skupień hematytu w utworach hydrotermalnych makroskopowo niekryształicznych: a) Rudki k. Nowej Słupi. Cienkotabliczkowe (mikopodobne) kryształy hematytu, możliwe, że także goethytu; b) widmo EDS powierzchni próbki. Zwraca uwagę obecność Ag; c) Rudki. Rozetowe skupienia tlenków żelaza; d) Rudki. Tabliczkowe, sztywne skupienia tlenków żelaza o regularnych krawędziach; e) okolice Zieleńca. Drobnotabliczkowe, snopkowo-rozetowe skupienia hematytu lub/i goethytu; f) widmo EDS w p. 1. W p. 2 – mniejsza koncentracja Fe, wyraźna – Ti

pergenicznych (rys. 10.7 e, f). Zróżnicowanie wielkości i grubości blaszek wynikać może z zaistnienia kilku pulsów hydrotermalnych.

Drobnotabliczkowe, chaotycznie ułożone kryształy hematytu powstające kosztem kwarcu zaobserwowano (rys. 10.7 g–h) w żyłce hydrotermalnej powstałej w strefie mineralizacji hematytowej granitoidu Kudowy. Wielkość krystalitów hematytu wynosi 760 Å, jest więc znacznie mniejsza niż w przypadku wyżej opisanych próbek.

Próbka z Rudek k. Nowej Słupi makroskopowo stanowi kryptokrystaliczną, homogeniczną, silnie barwiącą skałę. Mikromorfologia ujawnia obecność cienkotabliczkowych kryształów hematytu (rys. 10.8 a–d) tworzących robaczkowe zrosty, umiarkowanie uporządkowane pakiety i rozetowe skupienia. Tabliczki charakteryzują się dobrze wykształconymi ścianami.

W kryptokrystalicznej, wiśniowej, luźnej skale z okolic Zieleńca (próbka „Bystrzyca”, Góry Orlickie) związki żelaza występują w postaci drobnotabliczkowych skupień układających się w rozety oraz większych, wiechciowatych postaci złożonych z cienkich tabliczek (rys. 10.8 e–f).

Pokrój hematytu w utworach metamorficznych

Z tej szerokiej grupy skał wybrano do badań próbki reprezentujące tylko kilka środowisk, a mianowicie czerwone łupki, które uległy działaniu ciśnienia kierunkowego, skały wulkanogeniczne zmetamorfizowane regionalnie oraz skały, które uległy metamorfizmowi termicznemu. Czerwone łupki ze stref wysokiego ciśnienia kierunkowego pochodzą z okolicy miejscowości Piestřany nad Wagiem (Hubina, Považsky Inovec, Słowacja), ze sfałdowanych dolomitów kajpru/noryku (Lexa *et al.* 2000). Hematyt tworzy w nich skupienia kryptokrystaliczne. Zaskakująco wysoki jest rozmiar krystalitów minerału: 1500 Å. Mikrotekstura skały jest wyraźnie równoległa (rys. 10.9 a–b). Taka sama prawidłowość widoczna jest w materiale ze słoweńskich Gór Dynarskich (próbka Črknica).

W skale magnetytowo-hematytowo-kwarcowej z Tvrđkova hematyt może być skoncentrowany w tetraedrycznych fazach, byłby to zatem martyt. Hematyt lub magnetyt występuje także w szczelinach kwarcu w postaci tabliczkowych nieregularnych, zbitych wystąpień (rys. 10.9 c–d).

W skałach zmienionych termicznie, reprezentowanych przez próbkę z Miękini (okolice Kra-

kowa, Polska), hematyt obecny jest w bardzo niewielkiej ilości (pomimo intensywnego zabarwienia tych skał), nie zaobserwowano samodzielnych, krystalicznych jego skupień. Hematyt tworzy w tej skale skupienia drobnodispersyjne, być może wskutek wtórnych procesów wietrzenia (rys. 10.9 e–f).

Porcelanit z Bečova (rys. 14.1 a–b) charakteryzuje się drobnogruzelkową i dość zbitą strukturą, bywają w nim widoczne skrzemionkowane szczątki roślin naczyniowych. Hematyt charakteryzuje się nieregularnym, kalafiorowatym pokrojem, występuje w nielicznych grudkach, tworzy też bardzo drobne, grudkowate skupienia. Jego koncentracja w skale jest bardzo niska.

Pokrój hematytu w skupieniach żelazistych w wulkanitach permskich

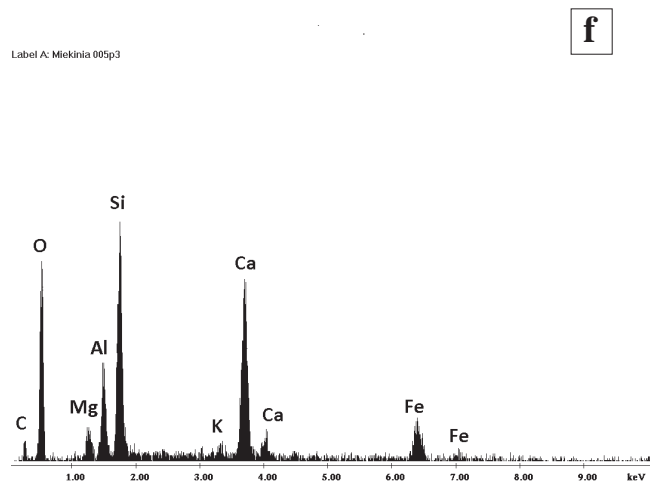
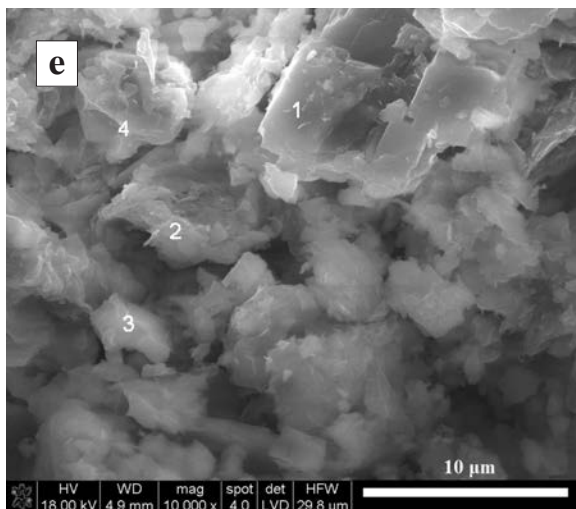
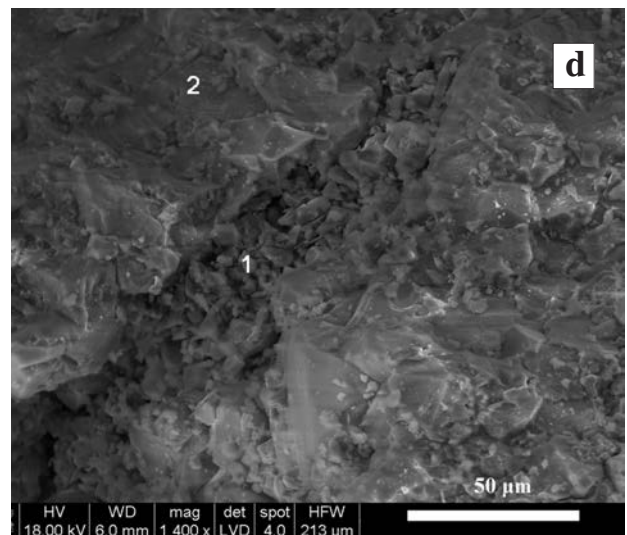
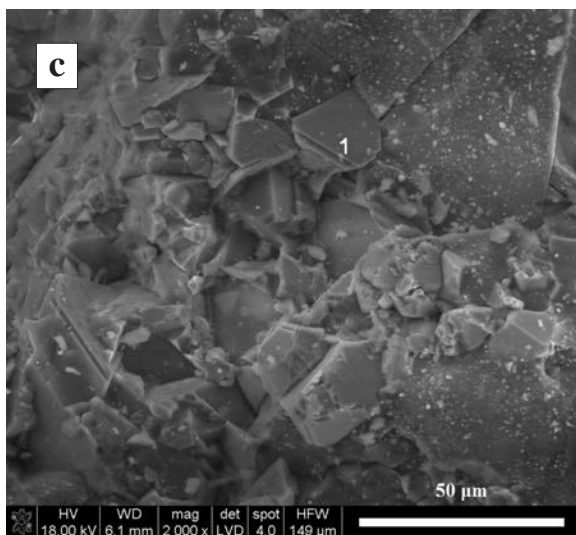
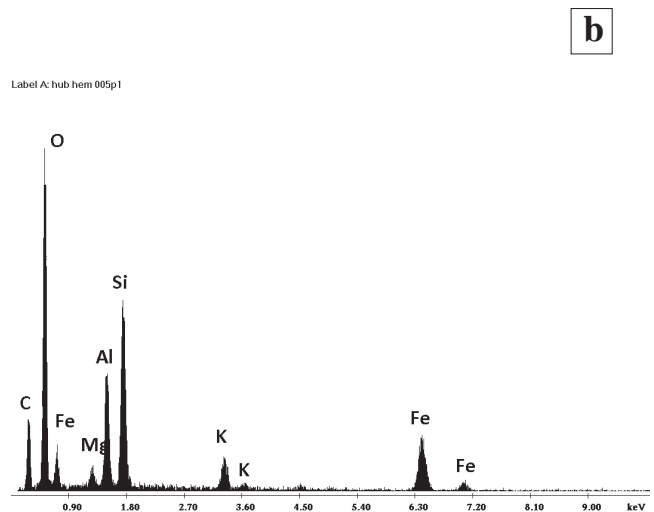
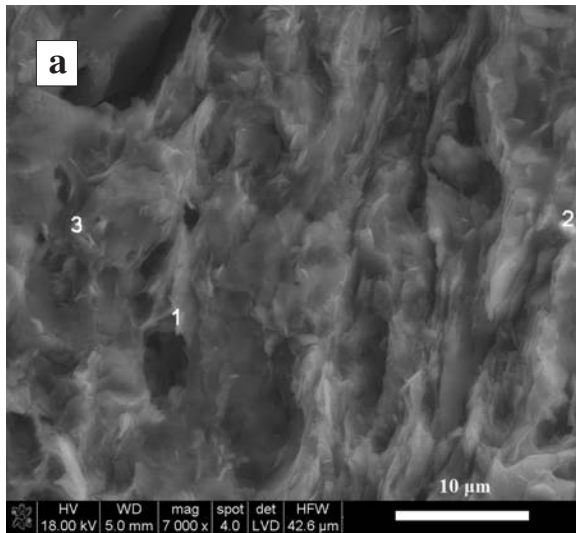
Ciemnoczerwone skupienia z kamieniołomu w Lubiechowej występują jako pseudopokłady, soczewki i naskorupienia w obrębie wulkanitów permskich (bazaltowych andezytów), ich geneza jest najprawdopodobniej złożona, niewykluczone, że są to peperyty (Awdankiewicz *et al.* 2006). Hematyt tworzy drobno- i bardzo drobnotabliczkowe skupienia (rys. 10.10 a–b).

Skupienia związków żelaza w tufie filipowickim (ignimbrycie? próbka Myślachowice) są drobnodispersyjne lub charakteryzują się krótkosłupowym pokrojem (rys. 14.2 e–f). Te pierwsze powstawały, przynajmniej częściowo, kosztem wietrzenia minerałów blaszkowych, te drugie, być może związki żelaza i tytanu, mogą być skupieniami pierwotnymi. Wielkość krystalitów hematytu jest tutaj zaskakująco wysoka (3000 Å, rozdział 11).

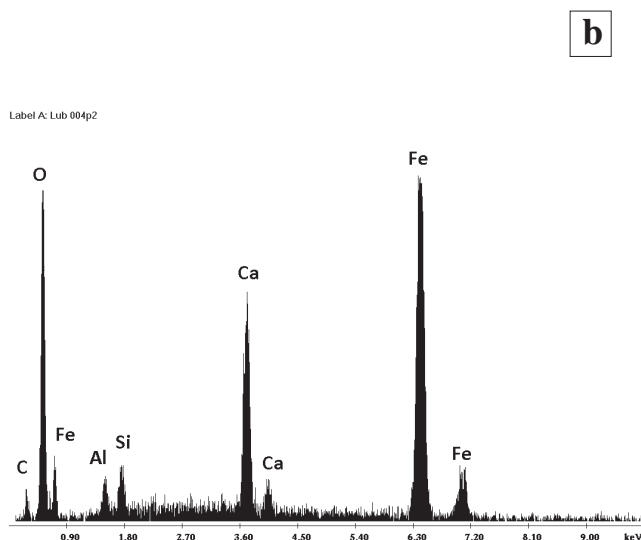
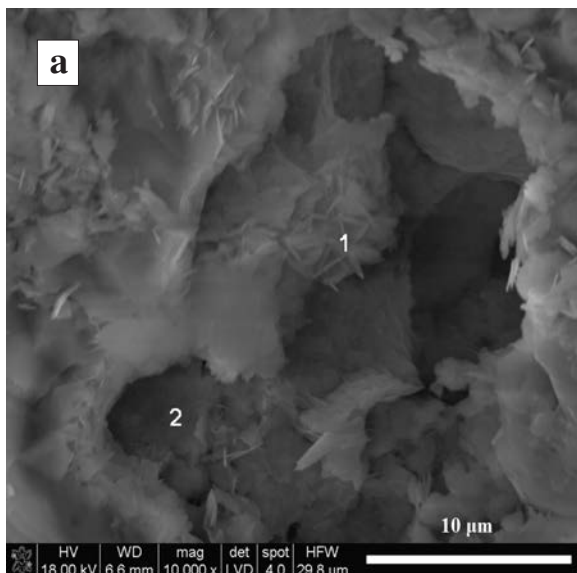
Pokrój hematytu w zwietrzelinach

Wszystkie skały omawiane do tej pory były opróbowywane w strefie hipergenicznej i w różnym natężeniu uległy w niej przemianom. W tym miejscu przedstawiono utwory będące zwietrzelinami, które zatraciły całkowicie cechy skały macierzystej. W szczególności są to próbki zwietrzałych wylewnych skał permskich spod neku Ostrzycy, regolitu z przekopu kolejowego Kudowa–Lewin Kłodzki, żelazistego chalcedonitu z Teofilowa oraz czapy żelaznej (galmanu limonitowego) (Żabiński 1960) na galenie z Czernej k. Krakowa.

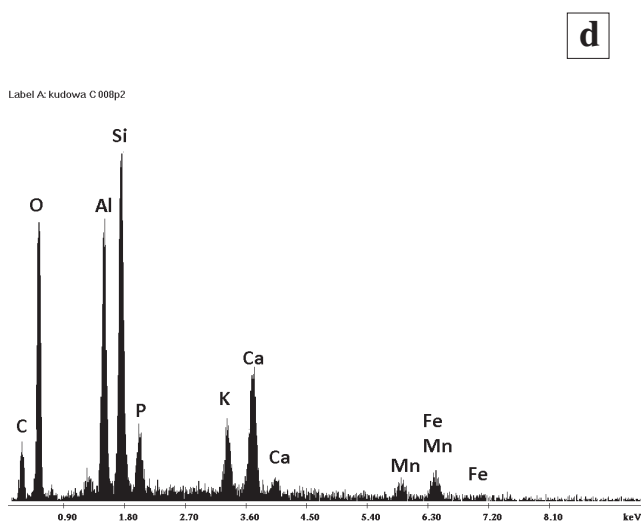
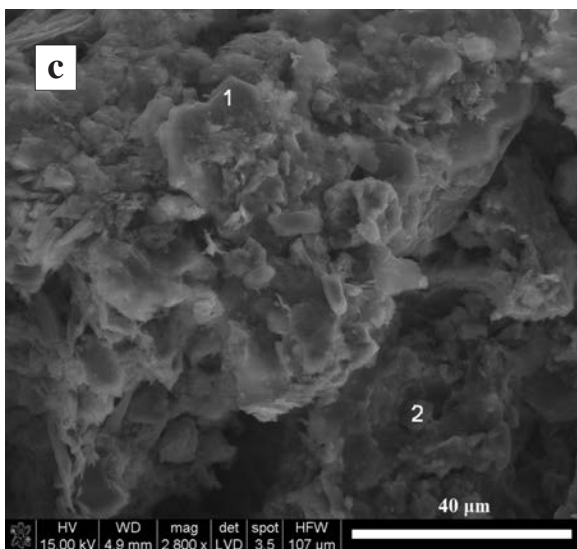
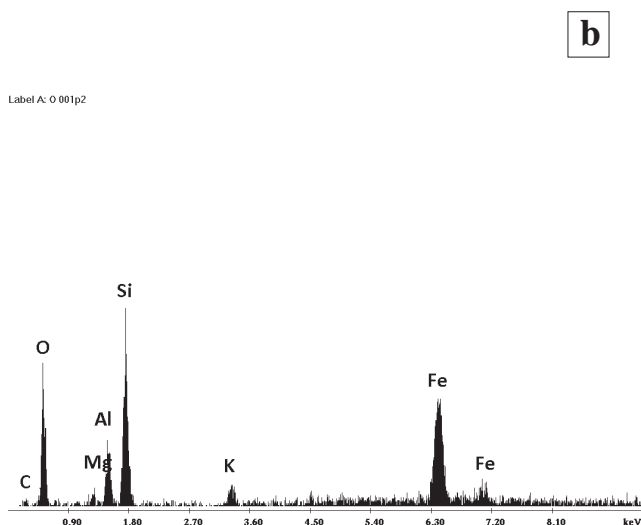
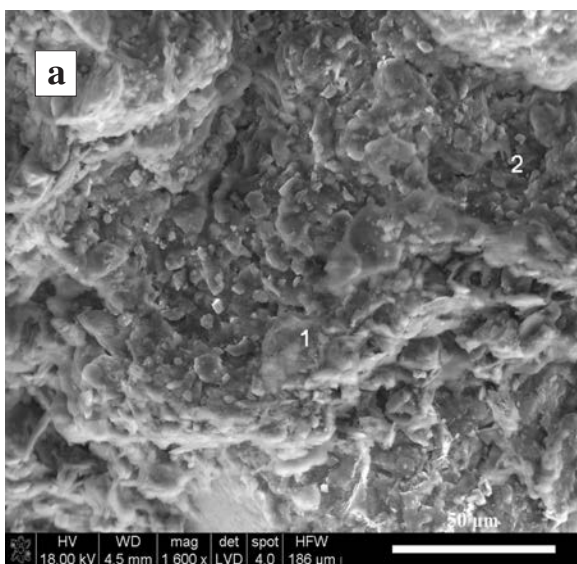
Czerwona zwietrzelina u podnóża Ostrzycy reprezentuje zwietrzałe lawy górnej części czer-

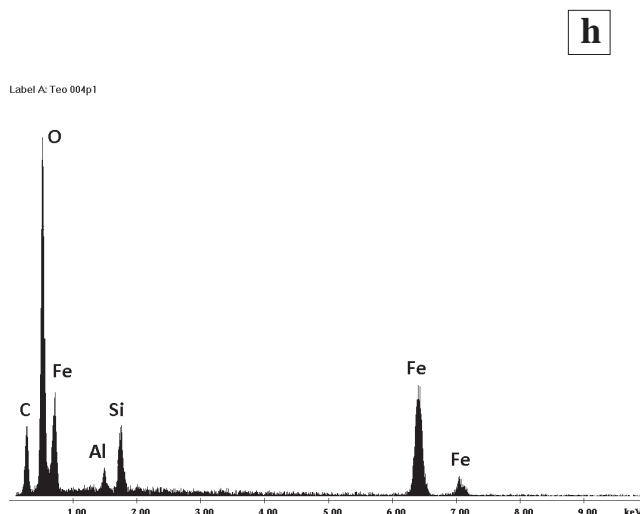
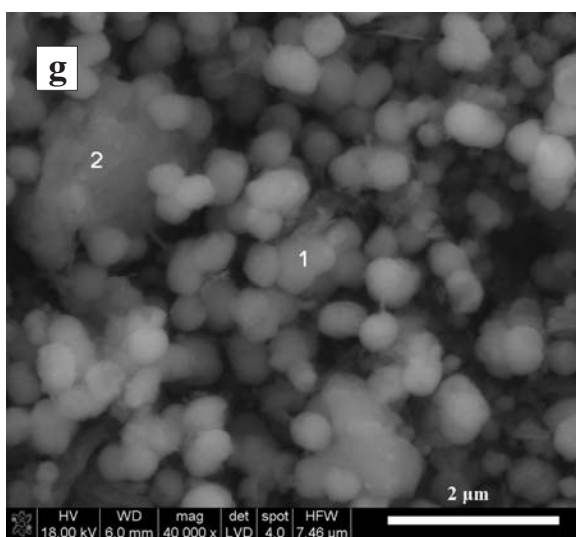
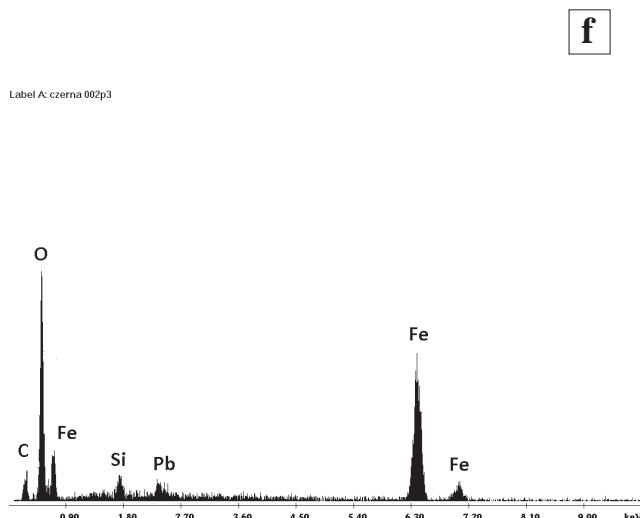
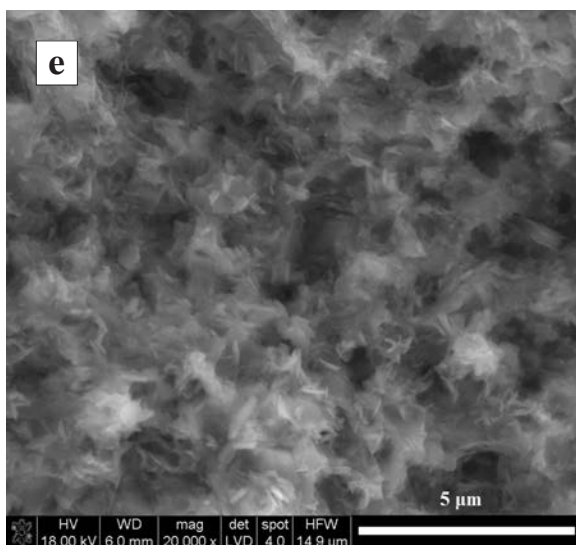


Rys. 10.9. Mikrofotografie i widma EDS skupień hematytu w skalach zmetamorfizowanych i metamorficznych: a) Hubina. Skupienia związków żelaza najwyższe są w p. 1; b) widmo EDS w p. 1. W pozostałych punktach skład chemiczny jest podobny, z mniejszą znacznie koncentracją żelaza, w p. 3 ponadto obecny jest tytan; c) Tvrdkov. Tetraedryczny kryształ może być magnetytem lub martytem; d) Tvrdkov. „Zbrekcjowany” hematyt lub magnetyt (p. 1). Wokół kwarc; e) Miękinia. Koncentracja żelaza jest największa w p. 3; f) widmo w p. 3. W p. 2 mniejsza koncentracja żelaza, w p. 1, 4 brak Fe, poza tym skład chemiczny podobny we wszystkich punktach



Rys. 10.10. Mikrofotografie i widma EDS skupień hematytu w peperytach:
 a) Lubiechowa. W p. 2 znajduje się bardzo duża koncentracja hematytu;
 b) widmo EDS w p. 2, w p. 1 koncentracja Fe jest niższa, ale skład jest taki sam





Rys. 10.11. Mikrofotografie i widma EDS skupień hematytu w zwietrzelinach: a) Ostrzyca. Jedyna wyraźna koncentracja związków żelaza została zaobserwowana w p. 2: jest to skupienie kryptokrystaliczne lub amorficzne, grudkowate; b) widmo EDS w p. 2. W p. 1 – skład chemiczny taki sam, mniejsza koncentracja hematytu; c) Kudowa. Kryptokrystaliczne skupienia hematytu w p. 2; d) widmo EDS w p. 2. W p. 1 obecne są tylko glin (więcej) i krzem; pokrój blaszki wskazuje na kaolin; e) Kraków-Czerna. Drobnotabliczkowe, homogeniczne skupienia hematytu (możliwe, że także goethytu) w czapie żelaznej na galenie; f) widmo EDS charakteryzujące średni skład próbki. Zwraca uwagę obecność Pb; g) Teofilów. Morfologia skupień związków żelaza (przeważa tu hematyt, jak wynika z badań XRD, zwł. p. 1) sugeruje udział mikroorganizmów (bakterii?) w ich powstawaniu lub wietrzenie framboidalnego pirytu; h) widmo EDS w p. 1. W p. 2 skupienie krzemionki z niewielką ilością Fe

wonego spągowca dotknięte procesami glebowymi (Milewicz, Kozdrój 1994). Struktura skały jest ziarnista, chaotyczna, form krystalicznych związków żelaza nie ma wcale. Skała dość słabo barwi, co wynika z niewielkiej zawartości hematytu w jej składzie. Skupienia związków żelaza są nieliczne, drobnodyspersyjne (rys 10.11 a–b).

Podobna makroskopowo, choć silniej barwiąca, jest zwietrzelina pobrana w przekopie kolejowym Lewin Kłodzki–Kłodzko. Obserwuje się tutaj spękane i zbrekcjonowane granitoidy, w szczelinach których obecne są obfite skupienia hematytu.

Uważane były one za infiltracje wygenerowane procesami tektonicznymi (Gierwielanec 1969), jednak badania Augusta i Wojewody (2004) wskazują, że jest to regolit. Próbkę mikrostrukturalnie zdecydowanie bardziej przypominają zwietrzeliny aniżeli skupienia innego rodzaju, na co wskazuje ich chaotyczna tekstura i kryptokrystaliczne skupienia hematytu (rys. 10.11 c–d).

Próbka Kraków-Czerna pochodzi z czapy żelaznej, która powstała na wietrzącej galenie. Makroskopowo jest ona ciemnoczerwona, z wiśniowymi smugami, silnie barwi. Mikrostrukturalnie

hematyt jest bardzo drobnotabliczkowy, kryształy układają się w chaotyczną siatkę (rys 10.11 e–f).

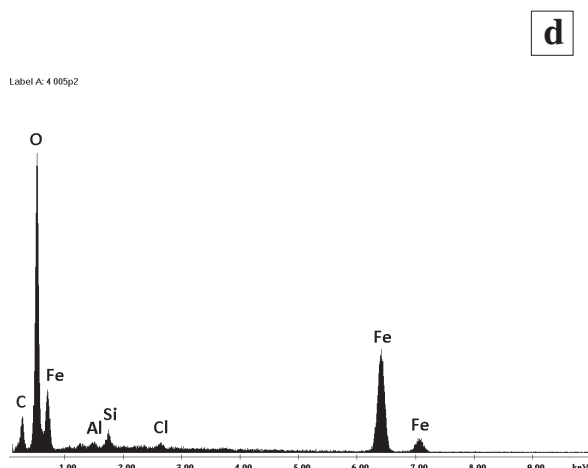
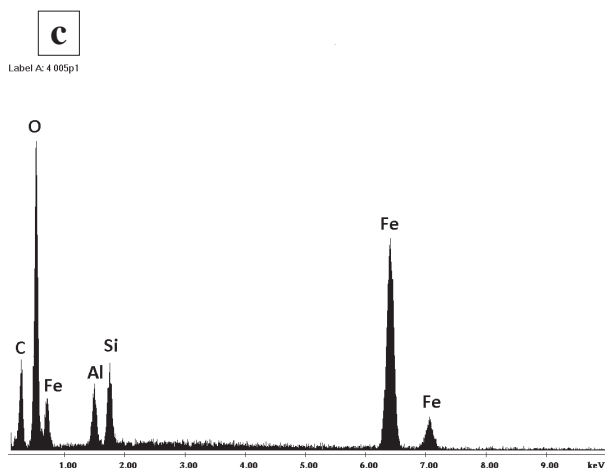
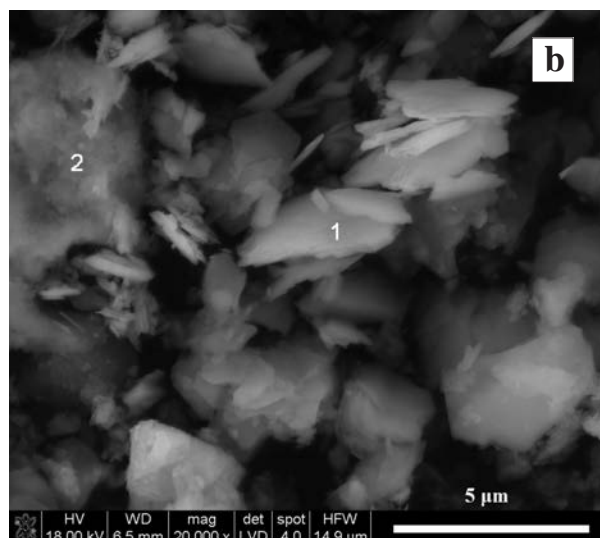
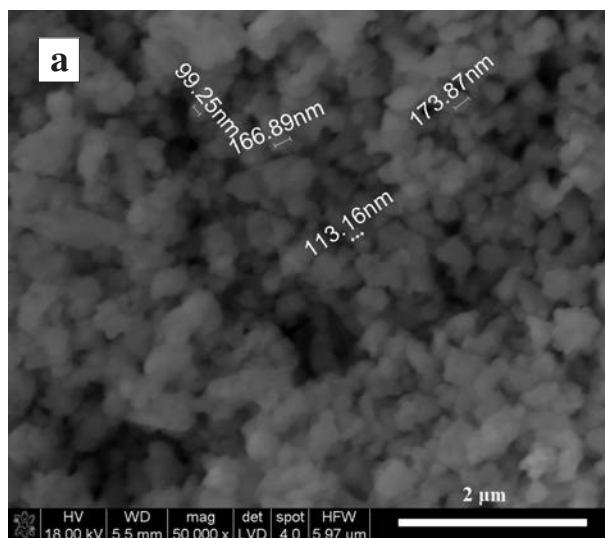
Utwory żelazonośne z Teofilowa związane są przestrzennie i genetycznie ze skałami krzemionkowymi kredy lub trzeciorzędu, jest to chalcedonit żelazisty. Mikromorfologia tych skupień – podobnej wielkości, elipsoidalne twory (rys. 10.11 g, h), wskazuje, że prawdopodobnie są one pochodzenia bakteryjnego (Kolo *et al.* 2009) lub pochodzą z wietrzenia framboidalnego pirytu (Sawłowicz 2000).

Pokrój hematytu w syntetycznym produkcie POCh Gliwice i we wzorcu spektralnym „Krzywy Róg”

Obydwa wzorce były wzorcami spektralnymi (Świadectwo... 1966). Sposób wytwarzania wzorca POCh Gliwice jest objęty tajemnicą firmy. Na podstawie cech mikromorfologii można domnie-

mywać, że był on wytwarzany w wysokiej temperaturze, powyżej 100°C, lub powstał wskutek strącania chemicznego, ponieważ takimi metodami uzyskuje się syntetyczny pigment hematytowy w skali przemysłowej (Musiał 1999). W obrazie SEM ujawnia się jego drobнокrystaliczna, prawie homogeniczna morfologia. Kształt większości krystalitów jest pryzmatyczny lub zbliżony do owalnego, nieliczne charakteryzują się słupkowym pokrojem (rys. 10.12 a).

Pochodzenie wzorca „Krzywy Róg” nie jest znane. Obserwuje się tu tabliczkowe, bezładnie ułożone, nieco postrzępione kryształy hematytu obok postaci drobnopłatkowych zbijających się w owalne agregaty. Skład chemiczny obu rodzajów skupień jest podobny, z większą ilością glinokrzemianów w pierwszym przypadku. Przyczyna obecności chloru w drobnopłatkowych skupieniach nie jest znana (rys. 10.12 b–d).



Rys. 10.12. Mikrofotografie i widma EDS skupień hematytu we wzorcach: syntetycznym i naturalnego pochodzenia: a) wzorec POCh Gliwice; b) wzorec „Krzywy Róg”; c) widmo EDS wzorca „Krzywy Róg” w p. 1; d) widmo EDS wzorca „Krzywy Róg” w p. 2

Dane literaturowe (tabela 4.1) dotyczące przyrodniczych warunków powstawania hematytu uwiadcniają znany od dawna fakt: kryształy dostrzegalne w skali makroskopowej i mikroskopowej tworzą się w warunkach hydrotermalnych, wulkanogenicznych, metasomatycznych i niekiedy metamorficznych, czyli tam, gdzie istnieją warunki nukleacji i wzrostu minerału. Sprzyja temu temperatura, ciśnienie, przepływ fluidów gazowych lub ciekłych i inne czynniki (Bolewski *et al.* 1981). Rzadziej pojawiają się w zwietrzelinach i w innych utworach strefy hipergeniczej. Z obserwacji skał oraz z eksperymentów nanotechnologicznych wiadomo, że na pokrój minerału ma wpływ wiele czynników i że subtelne zmiany parametrów mogą prowadzić do tworzenia się nowych postaci (tabela 4.1, 4.3). Z drugiej strony dynamika procesów zachodzących w przyrodzie umożliwia zachowanie postaci odzwierciedlającej najbardziej „uśrednione” warunki.

Zaprezentowane dane z badań własnych wskazują z jednej strony na istnienie prawidłowości potwierdzających dotychczasowe obserwacje, z drugiej jednak na obecność pewnych od nich odchyleń. Te ostatnie pozwalają na odczytanie w skale zdarzeń (np. impulsów hydrotermalnych) promujących powstawanie hematytu o innym niż najczęściej występujący pokroju. Odchylenia te nie maskują postaci charakterystycznych dla skały pierwotnej, jednak z możliwością zaistnienia zjawiska całkowitego „zatarcia” pierwotnych postaci hematytu także należy się liczyć. W takim przypadku pozostaje jedynie dokładnie obserwować inne cechy hematytu (np. wielkość krystalitów) oraz całej skały. Wyniki obserwacji zestawiono w tabeli 10.1. Wnioski na temat genezy umieszczone w tym miejscu wyciągnięto na podstawie własnych obserwacji.

Bardzo charakterystyczne pod względem pokroju hematytu są utwory hydrotermalne (Bad Sulzburg, Schonau, Rudki, Góry Orlickie, Rędziny).

Tabela 10.1. Zestawienie informacji dotyczących różnego pokroju hematytu zaobserwowanego w analizowanych grupach skał hematytowych

Typ skały	Pokrój hematytu	Uwagi	Próbka
1	2	3	4
Drobnoklastyczne skały triasu – pstry piaskowiec	Błaszkowy, drobnobłaszkowy, kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych	Podobny sposób występowania charakteryzuje goethyt i hydrohematyt (tabela 4.3); charakterystyczna struktura skały: blaszki minerałów ilastych układają się równolegle	Baranów
Drobnoklastyczne skały triasu – marglista facja kajpru	Kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych	Charakterystyczna struktura próbki: mikryt dolomitowy	Stuttgart
Drobnoklastyczne skały permu	Kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych		Paloznak Kvilice Sławków
Matrix konglomeratów permu	Błaszkowy, kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych	Zaskakująco wysoki rozmiar krystalitów hematytu (por. rozdział 11)	Czerwona Góra
Matrix konglomeratów dewonu	Bardzo drobnogrudkowy	Grudki owalne i wydłużone, poniżej 1 µm, homogeniczne pod względem kształtu i wielkości	Brno ul. Kaménna
Terra rosa	Drobnotabliczkowy, kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych	Drobnotabliczkowy pokrój zaobserwowano w Lovas i w Jażwicy (w obu przypadkach podłożem jest dolomit)	Jażwica Lovas Bara Bahau
Utwory infiltracyjne	Kryptokrystaliczny, kolomorficzny		Palmiżana
Boksyt na węglanowym podłożu	Bardzo drobnopłatkowy	Płatki są homogeniczne pod względem kształtu i wielkości, układają się w zwarte agregaty; charakterystyczne są relikty minerałów pierwotnych, o specyficznym składzie chemicznym (zawierają Nb)	Gánt
Pstre łupki CORB	Kryptokrystaliczny, z wietrzeńcia minerałów blaszkowych, z adsorpcji na kaolinicie, płatkowy	Związki żelaza tworzą agregaty form „jeżowatych”. Mogą to być skupienia tlenowodorotlenków żelaza (tabela 4.3)	Glisne Kasina Wielka Sól Podrachowiec Szczawnica

1	2	3	4
Utwory hydrotermalne	Tabliczkowy, drobnotabliczkowy, rozetowy, snopkowy	Drobne tabliczki zaobserwowano w przypadku metasomatycznego zastępowania kwarcu hematytom (Kudowa1)	Bad Sulzburg Schonau Góry Orlickie Rędziny Kudowa Rudki
Utwory metamorficzne typu jaspilitów	Tetraedryczny, tabliczkowy, plamki na ziarnach kwarcu	Tabliczki o tetraedrycznym i kubicznym pokroju, nieregularnie ułożone w smugach	Tvrdkov
Utwory metamorfizmu kontaktowego	Drobnogrudkowy, krzacasty	Formy hematytu są bardzo drobne i wyraźnie zarysowane	Bečov
	Kryptokrystaliczny z wietrzenia minerałów blaszkowych	Może być to efekt procesów wtórnych	Miękinia
Utwory zmetamorfizowane ciśnieniowo	Kryptokrystaliczny z wietrzenia minerałów blaszkowych	Zaskakująco wysoki rozmiar krystalitów hematytu (por. następny rozdział)	Hubina Črknica
Peperyty (?) w wulkanitach permskich	Drobnotabliczkowy, rozetowy	Daje się zauważyć podobieństwo do hematytu z Lovas i Jażwicy. Hematyt współwystępuje z kalcytem	Lubiechowa
Zwierzeliny	Kryptokrystaliczny z wietrzenia minerałów blaszkowych, z krystalizacji z koloidów	Zwierzeliny dotknięte procesami pedogenicznymi	Ostrzyca
	Kryptokrystaliczny, krzacasty, homogeniczny pod względem wielkości i kształtu	Galman limonitowy	Kraków-Czerna
	Owalny, wałeczkowy, homogeniczny co do wielkości i kształtu	Zwierzelina na chalcedonitach, prawdopodobnie pochodzenia bakteryjnego (Kolo <i>et al.</i> 2009)	Teofilów

Minerał jest tabliczkowy, co wyraźne jest także w utworach makroskopowo całkowicie niekrystalicznych (takie są wszystkie próbki z wyjątkiem materiału z Rędzin). Tabliczki charakteryzują się różną wielkością, grubością, ułożeniem i wykształceniem ścian. Przypuszczalnie badania inkluzji w połączeniu z badaniami izotopowymi pozwoliłyby na uściślenie warunków ich powstawania. Specyficzny jest również pokrój hematytu (martytu) w zmetamorfizowanej skale wulkaniczno-osadowej z Hrubego Jesenika (Tvrdkov), niepodobny do pozostałych grup.

W próbce, gdzie zaobserwowano metasomatyczne zastępowanie kwarcu przez hematyt, tabliczki były znacznie mniejsze (Kudowa1), podobne do drobnotabliczkowych kryształów z niektórych próbek terra rosy (Lovas, Jażwica) i peperytu (?) z Lubiechowej. Przyczyna powstania tej postaci w terra rosie nie jest do końca znana. Istnieje prawdopodobieństwo, że w przypadku kamieniołomu Jażwica zaznaczył się wpływ impulsów hydrotermalnych (L. Marynowski, informacja ustna).

Różni się pokrój hematytu z galmanu limonitowego (Kraków-Czerna) i obecnego w skale boksytowej (Gánt) od hematytu bakteriogenicznego (?) z Teofilowa. W dwóch pierwszych skałach jest bardzo drobnopłytkowy (niemal kryptokrystaliczny),

w trzecim skupia się w owalnych i elipsoidalnych strukturach.

Terra rosa, pstre łupki oraz mułowce pstrego piaskowca i permu są do siebie podobne. Hematyt tworzy w nich miękkie, bardzo drobne blaszki oraz drobnodispersyjne skupienia powstałe kosztem wietrzenia minerałów blaszkowych. W spoiwie dewońskiego konglomeratu ta postać jest nieco inna: drobnogrudkowa. W zwierzelinach dotkniętych procesami pedogenicznymi (Ostrzyca, Kudowa) hematyt występuje wyłącznie w postaci drobnodispersyjnej, z wietrzenia minerałów blaszkowych.

Gdyby porównać z wyżej opisanymi utworami mikromorfologię hematytu w syntetycznym produkcie POCh Gliwice oraz we wzorcu spektralnym „Krzywy Róg”, to w pierwszym przypadku największe podobieństwo występuje w odniesieniu do hematytu ze spoiwa dewońskiego konglomeratu (Brno) i hematytu z boksytu (Gánt), w drugim natomiast do hematytu w utworach hydrotermalnych.

Wtórne procesy zaznaczyły swoją obecność w przypadku tabliczkowego hematytu w utworach terra rosy (Jażwica, prawdopodobnie hydrotermalne) oraz w skarnie z Miękini i w próbce „Bystrzyca” pochodzenia hydrotermalnego (procesy wietrzeniowe).

Podsumowanie

W obserwowanych grupach skał hematyt charakteryzuje się zasadniczo trzema rodzajami pokroju: tabliczkowym, drobnodispersyjnym i tetraedrycznym (ten ostatni przypadek to martyt, próbka Tvrdkov). Tabliczkowe kryształy w zależności od genezy minerału i szczególnych warunków jego wzrostu charakteryzują się różną wielkością, sztywnością, ułożeniem i wykształceniem ścian. Najdrobniejsze i jednocześnie spłśnione zaobserwowano w czapie żelaznej i boksycie (próbki Kraków-Czerna, Gánt). Bardziej wyraziste, ale wciąż drobne występują w skałach osadowych pstręgo piaskowca (Baranów), gdzie powstały wskutek procesów diagenetycznych. Podobne obecne są w obrębie niektórych próbek terra rosy (Jaźwica, Lovas; tutaj ich geneza może być inna niż wietrzeniowa). Niewielkie, ale wyraźne tabliczki zaobserwowano także w żyłce kwarcowo-hematytowej (Kudowa1) oraz w peperycie (Lubiechowa) – niewątpliwie istotny wpływ na ich ukształtowanie się miała temperatura. W utworach hydrotermalnych tabliczki są znacznie większe i zwykle układające się w sposób regularny (zrosty, rozety). W przypadku próbki z Gór Orlickich („Bystrzyca”) duża

ilość minerału w skupieniach kryptokrystalicznych wskazuje na intensywny wpływ procesów wietrzenia. Tylko obserwacje mikroskopowe umożliwiłyby odczytanie genezy większości badanych tutaj prób pochodzenia hydrotermalnego, gdyby pochodzenie ich nie było znane: makroskopowo są one wyłącznie kryptokrystaliczne.

Postać drobnodispersyjna, a zatem bardzo drobne i nieregularnie rozmieszczone w skale skupienia charakterystyczne są dla minerału powstałego w strefie hipergenicnej lub bardzo silnie dotkniętego procesami w niej aktywnymi (próbki Stuttgart, Baranów). W tej strefie hematyt przybiera też pokrój bardzo drobnych, homogenicznych co do wielkości grudek. Przypomina on pod tym względem niektóre przypadki hematytu przegrzanego, o czym dalej (próbka Brno). Bardzo specyficzny jest pokrój hematytu z unikalnej skały chalcodonowej z Teofilowa. Wszystkie te cechy, gdyby obserwowane były w materiale archeologicznym, pozwoliłyby określić genezę surowca. W niektórych przypadkach byłoby to zdefiniowanie przybliżone, w niektórych jednak – całkowicie pewne. Powstaje jednak pytanie, czy można określić pochodzenie zabytku, gdy został on wykonany ze (lub był częścią) zwietrzliny którejś z opisanych wyżej skał? Ten problem omówiono w rozdziale 12.

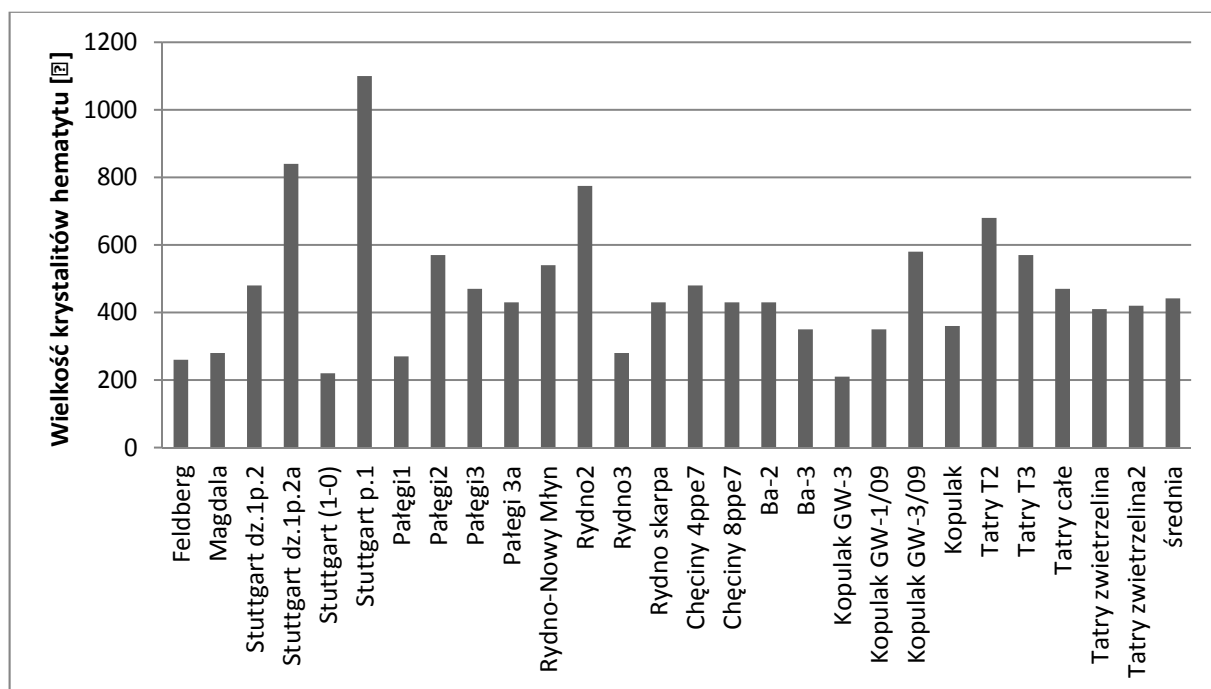
11. WIELKOŚĆ KRYSTALITÓW HEMATYTU JAKO CECHA DYSTYNKTYWNA. PRZEGLĄD SKAŁ HEMATYTONOŚNYCH RÓŻNEGO POCHODZENIA

Większość czerwonych zabytków i mikrozabytków żelazistych obecnych na stanowiskach archeologicznych to, jak wspomniano, przedmioty kryptokrystaliczne, makroskopowo bardzo do siebie podobne. Ich zróżnicowanie staje się możliwe dopiero w obrazie mikroskopowym, w tym na podstawie pokroju hematytu, o czym wspomniano w rozdziale poprzednim (por. także rozdziały 15–19). Gdyby jednak te informacje okazały się niewystarczające, należy zastosować inny parametr, również dosyć łatwy do zaobserwowania i stosowany w badaniach mineralogicznych. Jest nim rozmiar krystalitów hematytu.

Zapytania, jakie postawiono w tym miejscu, są następujące: a) czy zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu w skałach hematytonośnych różnej genezy jest dystynktywne w stopniu pozwalającym na ich rozróżnienie; b) czy parametr ten różni się w obrębie grup genetycznych skał hematytono-

śnych (w zależności od wieku skały lub regionu); c) czy zróżnicowanie tego parametru może być użyteczne w badaniach cech zespołów artefaktów, mikroartefaktów i skał naturalnego pochodzenia?

Analizie poddano wielkości krystalitów hematytu w skałach różnej genezy, następnie w parach: skała macierzysta–zwietrzelina (rozdział 12) oraz w skałach hematytonośnych po przepaleniu (rozdział 14). Mierzono wielkości krystalitów minerału wyłącznie w kierunku prostopadłym do (104), ponieważ w próbkach, w których hematyt występował w bardzo niewielkiej ilości lub w próbkach bardzo małych (niektóre ze stanowisk archeologicznych), tylko ten refleks mógł być wykorzystany do pomiaru szerokości połówkowej. Wszystkie próbki opisane w tym rozdziale pobierano z odsłonięć eksponowanych na współczesne procesy wietrzenia. Dane o składzie fazowym poszczególnych próbek znajdują się w aneksie.



Rys. 11.1. Wykres ilustrujący rozbieżność wielkości krystalitów hematytu w skałach triasowych

Drobnoklastyczne osadowe skały triasu

Próbki pochodzą z mułowców i iłowców triasu dolnego (pstry piaskowiec; werfen-kampil) i górnego (retyk), w większości z Basenu Germańskiego. Wyjątkami są próbki tatrzańskie reprezentujące domenę alpejską (rys. 11.1).

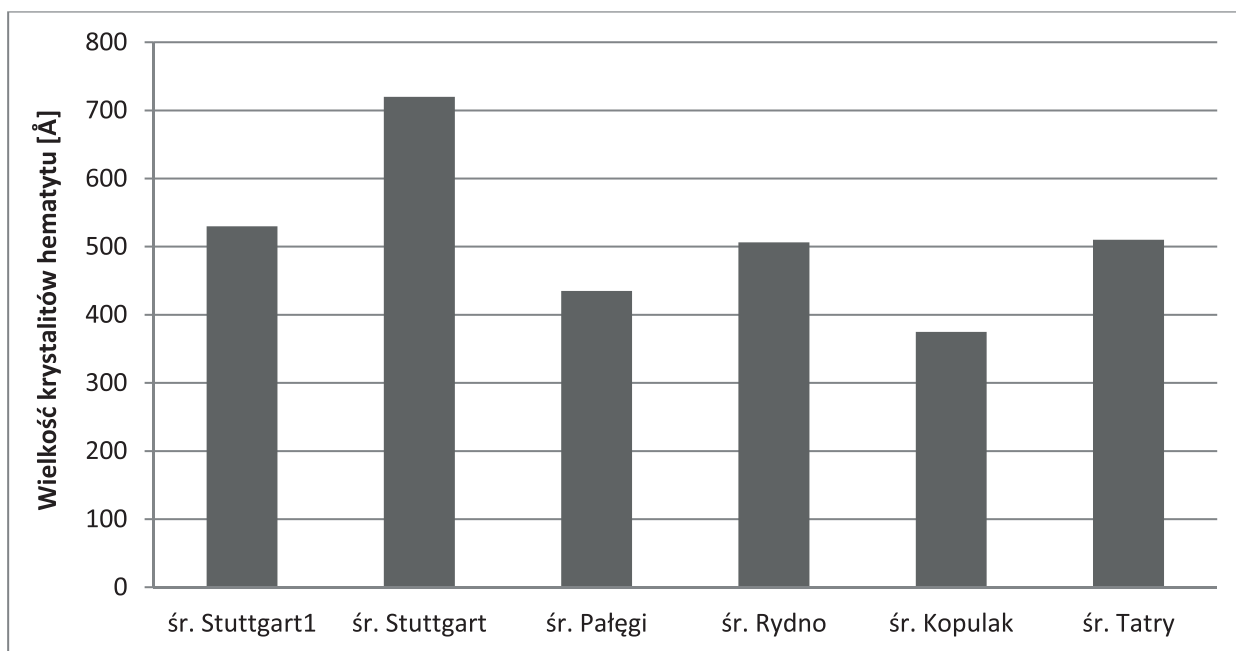
Wartości średnie zostały obliczone z uwzględnieniem skał surowych i ich zwietrzelin. Średnia wartość wielkości krystalitów hematytu w osadowych skałach triasowych wynosi prawie 450 Å. Wartość 1100 Å (próbka Stuttgart p. 1) jest wartością oddaloną; przyczyna tak wysokiego rozmiaru krystalitów hematytu w tej próbce nie jest na razie wyjaśniona, nie obserwuje się cech mikrostrukturalnych wskazujących na przyczyny tego zjawiska. Przedział wielkości krystalitów hematytu dla wszystkich próbek triasowych zawiera się pomiędzy 210 a 840 Å, jeśli wartość 1100 Å odrzucimy. Jest on zatem szeroki. Nie obserwuje się zróżnicowania tego parametru względem wieku osadów, na co w szczególności wskazują próbki osadów kajpru ze Stuttgartu. W obrębie jednego odsłonięcia próbki są zróżnicowane (np. Stuttgart, Pałęgi, Rydno, Kopulak, Tatry), ich średnie jednak nie różnią się zbyt wiele, znów jeśli pominąć wartość oddaloną z próby Stuttgart (rys. 11.1, 11.2).

Hematyt w tych utworach powstał kosztem wietrzenia minerałów blaszkowych bogatych w żelazo (głównie chlorytów), krystalizował z migrujących

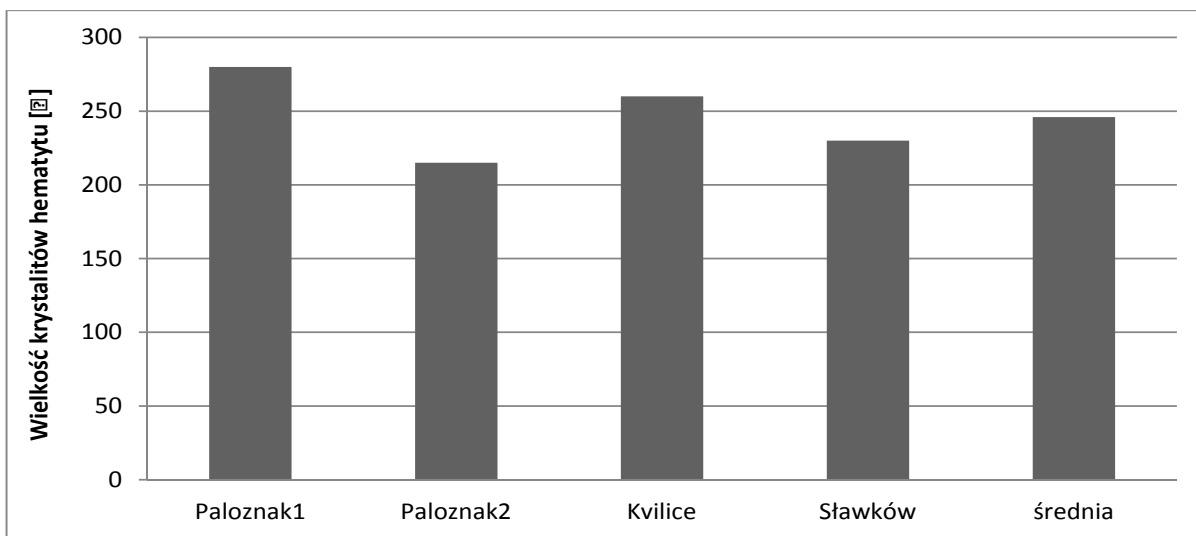
roztworów i żeli auto- i allochtonicznych, mógł pojawiać się jako składnik ziaren przemieszczonych z okolicznych osadów. Strefa wietrzenia również wywiera wpływ na rozmiar domen hematytu, podobnie jak procesy redepozycji materiału (por. próbki Rydno, gdzie przemieszczona w materiale fluwioglacjalnym została soczewka utworów triasowych, rozdział 12). Niższe w stosunku do pozostałych wartości w zespołach z Paług i Kopulaka wynikają zapewne z fluwialnego epizodu w historii tych osadów (por. rozdział 8). Na wysoki rozmiar krystalitów hematytu w utworach kajpru marglistego (Stuttgart) wpływ mógł mieć materiał terygeniczny (niezaobserwowany w obrazie SEM) pochodzący z utworów zawierających hematyt o dużych krystalitach.

Matrix konglomeratów dewonu i permu

Próbki obejmują czerwone i wiśniowe spoiwo pochodzące z konglomeratów dewonu (próbki Brno) i permu (próbki Czerwona Góra, Koźlice, Wambierzyce). Czerwone spoiwo konglomeratów może być poligenetyczne: związki żelaza (i inne komponenty) mogą być auto- i allochtoniczne, tworzyć się *in situ* z migrujących roztworów/żeli. Wpływ na migrację i wytrącanie części z nich (Czerwona Góra) mogło mieć zasolenie (Zbroja *et al.* 1998). Średni rozmiar krystalitów hematytu dla próbek z Brna (starszych) wynosi 720 Å, dla próbek z Gór Świętokrzyskich –



Rys. 11.2. Wykres ilustrujący średnie wielkości krystalitów hematytu w zespołach złożonych z więcej niż dwóch prób z odsłonięcia. W odniesieniu do próbek Stuttgart ujęto także wartość oddaloną (słupek „śr. Stuttgart”)



Rys. 11.3. Wykres ilustrujący wielkość kryształitów hematytu w drobnoklastycznych skałach permu

503 Å, dla próbek z Wambierzyc – 430 Å. Jaka jest przyczyna dość dużego rozmiaru domen hematytu w próbce matrix konglomeratu z Brna? Wartość tego parametru oraz specyficzny pokrój minerału (rys. 10.2 e) sugerują, iż być może skała poddana była pożarowi (pożarom?). W składzie fazowym nie znajdujemy jednak dowodów za zaistnienie takiego zdarzenia (por. aneks).

Drobnoklastyczne osadowe skały permu

Próbki pochodzą z mułowców i iłowców górnego permu, z utworów lagunowych (Paloznak, Kvilice) oraz z zasypiska rowu tektonicznego (Sławków). Średnia wielkość kryształitów osadowych skał permskich wynosi 246 Å. Rozbieżność tego parametru waha się między 215 a 280 Å, zatem jest on podobny w całym zespole (rys. 11.3) i jest dość niski. Czy wpływ na nie mogło mieć środowisko typu sebhha charakterystyczne dla tych wszystkich skał – ten problem wymaga wyjaśnienia.

Terra rosa, utwory infiltracyjne związane z terra rosą, boksyt na podłożu węglanowym

Próbki pochodzą z czerwonych i czerwono-wiśniowych luźnych skał o ziemistym połysku, przestrzennie związanych z wapieniami i dolomitami, tworzących w nich pokrywy oraz wypełnienia lejów i szczelin. Nie zawsze jest to typowa terra rosa. Mogą to być utwory żelaziste tworzące się obecnie w morskich strefach przybrzeżnych z wytrąca-

nia związków żelaza (są to zatem utwory infiltracyjne, źródłem żelaza w rozważanych przypadkach jest jednak terra rosa), utwory będące mieszaniną takich wytrąceń i przemieszczonych z pobliskiej, nadległej gleby typu terra rosa (próbki pochodzące z Chorwacji) lub boksyty utworzone na podłożu węglanowym (Gánt). Z kamieniołomu Podsmreka (Dynardy słoweńskie) pochodzi terra rosa powstała wskutek wietrzenia pirytu. Część omawianych utworów mogła tworzyć się i ulegać rubyfikacji w odległych epokach geologicznych, dotyczy to zwłaszcza skał dewońskich (Ochoz u Brna, Jaźwica), część tworzy się niemal współcześnie (Klissoura).

W badanej populacji widoczne są trzy przedziały rozmiaru kryształitów hematytu (rys. 11.4): wysoki, pomiędzy 500 a 800 Å, średni, pomiędzy 200 a 450 Å, i niski, ok. 100 Å (przedziały przyjęto arbitralnie). Większość próbek należy do środkowego zakresu. Hematyt o największych kryształitach zidentyfikowano w terra rosie na podłożu skał dewońskich, tam, gdzie procesy powstawania terra rosy mogły przebiegać dawno i wieloetapowo (Jaźwica, Ochoz u Brna). W Jaźwicy możliwa była kontaminacja terra rosy eolicznymi czerwonymi pyłami utworów permu i triasu (Urban 2007), możliwy był tam wpływ procesów hydrotermalnych (L. Marynowski, informacja ustna). W miejscowości Ochoz u Brna mogła mieć miejsce kontaminacja utworami permскими (Cháb *et al.* 2007). Z niniejszych badań wynika jednak, że utwory permu i triasu świętokrzyskiego (odpowiednio: spoiwa konglomeratów oraz skały osadowe, rys. 11.1, podrozdział 11.2) charakteryzują się umiarkowaną wielkością kryształitów hematytu (por. niżej) i nie powinny wpływać na podwyższenie wartości pomiaru w próbkach z Jaźwicy. Uważa się zatem, że zareje-

strowane wartości wielkości krystalitów hematytu charakteryzują terra rosę, być może dotkniętą procesami hydrotermalnymi. W odniesieniu do próbki Ochoz u Brna rozmiar domen hematytu w czerwonym spoiwie pobliskich konglomeratów może być podobny lub mniejszy (por. niżej), zatem odróżnienie od nich terra rosy na podstawie tylko tego parametru może być trudne. Zwraca uwagę dosyć wysoki rozmiar krystalitów hematytu w próbce Podsmreka (powyżej 600 Å), w której przynajmniej część hematytu powstała kosztem wietrzenia pirytu lub innych związków żelaza.

Najniższą wielkość krystalitów hematytu (100 Å) obserwuje się we współcześnie tworzącej się terra rosie (Klissoura), niestety pomiar jest obciążony niepewnością ze względu na niewielką ilość minerału. Wyższy rozmiar domen (ok. 270 Å) charakteryzuje grupę utworów wierzniowo-infiltracyjnych powstających współcześnie na wybrzeżu Adriatyku oraz „klasyczną” terra rosę z tego rejonu. Utwory nadmorskie są bardzo młode geologicznie, zatem należy zastanowić się nad przyczyną relatywnie wysokiej wartości tego parametru w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Znane jest zjawisko preferencyjnej krystalizacji hematytu w obecności roztworów halitu i soli wapnia i magnezu (Torrent, Guzman 1982). Być może temperatura, nierzadko zapewne wyższa od temperatury powietrza, wpłynęła na wielkość krystalitów minerału. Sięgnąć można do opracowań dotyczących syntezy krystalicznego hematytu: jedna z procedur oparta na obecności chlorku sodu, przy udziale wysokiej jednak temperatu-

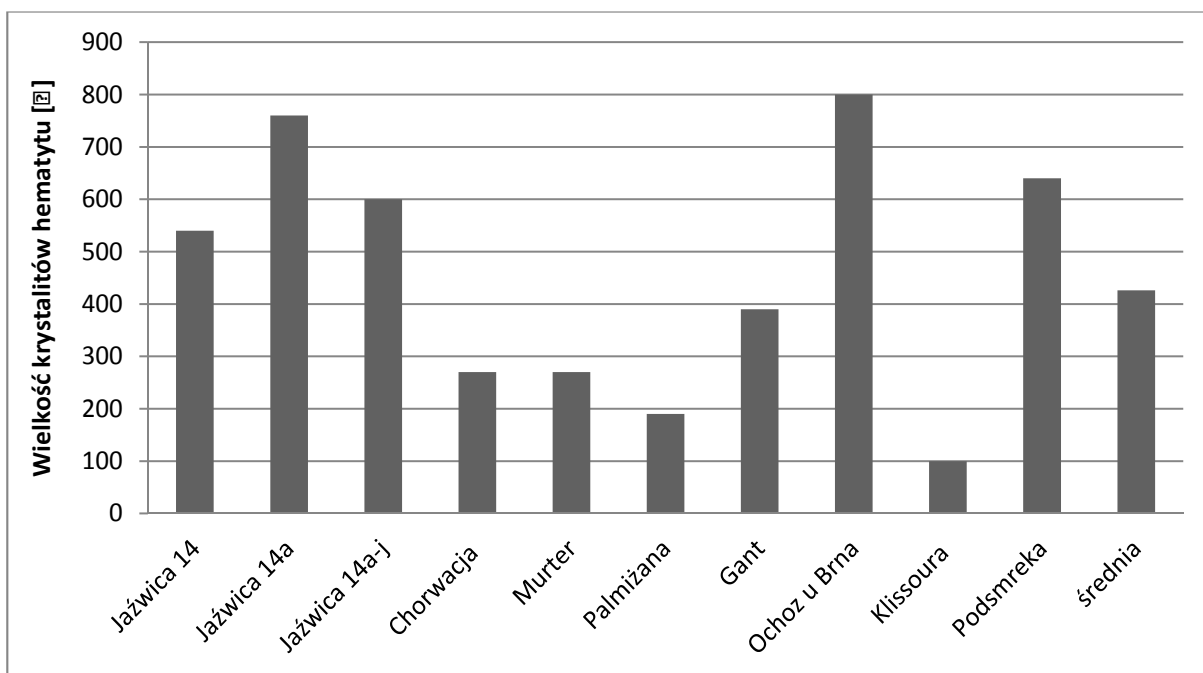
ry, prowadzi do otrzymania krystalicznego hematytu o dużych (200 nm) krystalitach (Wong, Park 2009). W badanych próbkach średnia wielkość krystalitów hematytu w utworach typu terra rosa wynosi 426 Å, w utworach infiltracyjno-wietrzeniowych – ok. 270 Å.

Kryptokrystaliczne związki żelaza z boksytu Gánt charakteryzują się umiarkowanym rozmiarem krystalitów hematytu (390 Å): struktury krystaliczne nie są widoczne w obrazie SEM.

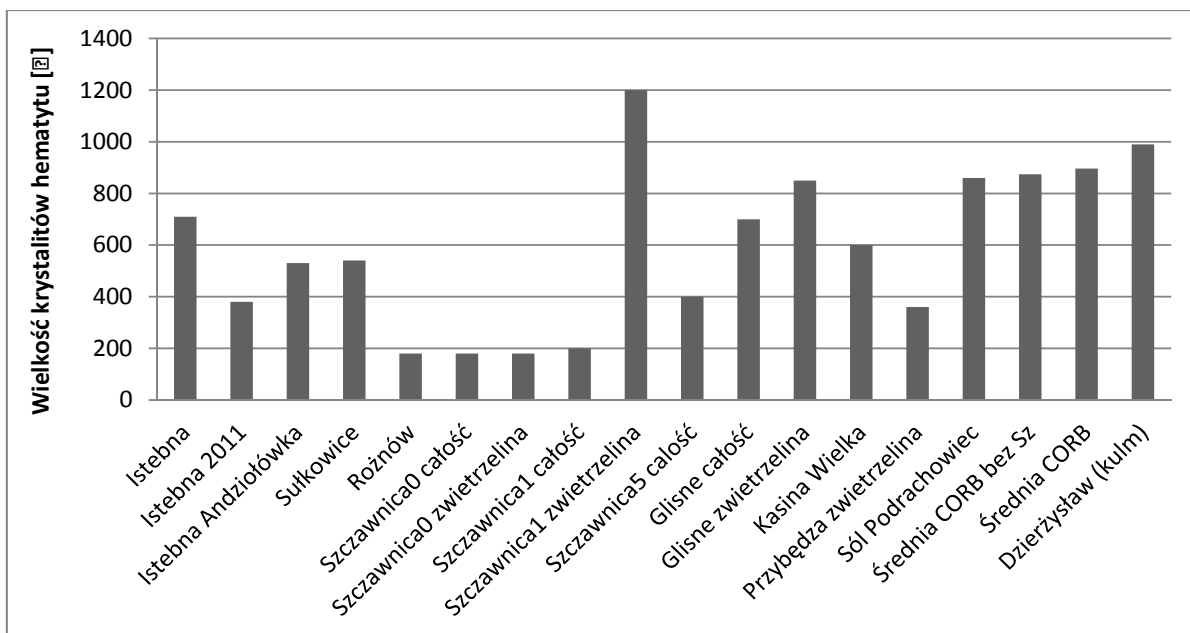
Pstre łupki karpackie i łupek kulmu

Próbki reprezentują pstre łupki karpackie: krzemionkowe i węglanowe. Pstry łupek kulmu reprezentowany jest przez jedną próbkę (Dierzysław). Wielkość krystalitów hematytu jest w tej ostatniej najwyższa w całym zespole i wynosi 990 Å (rys. 11.5). Nieznacznie przekracza ona wartość tego parametru dla części próbek, zwłaszcza z płaszczowiny śląskiej.

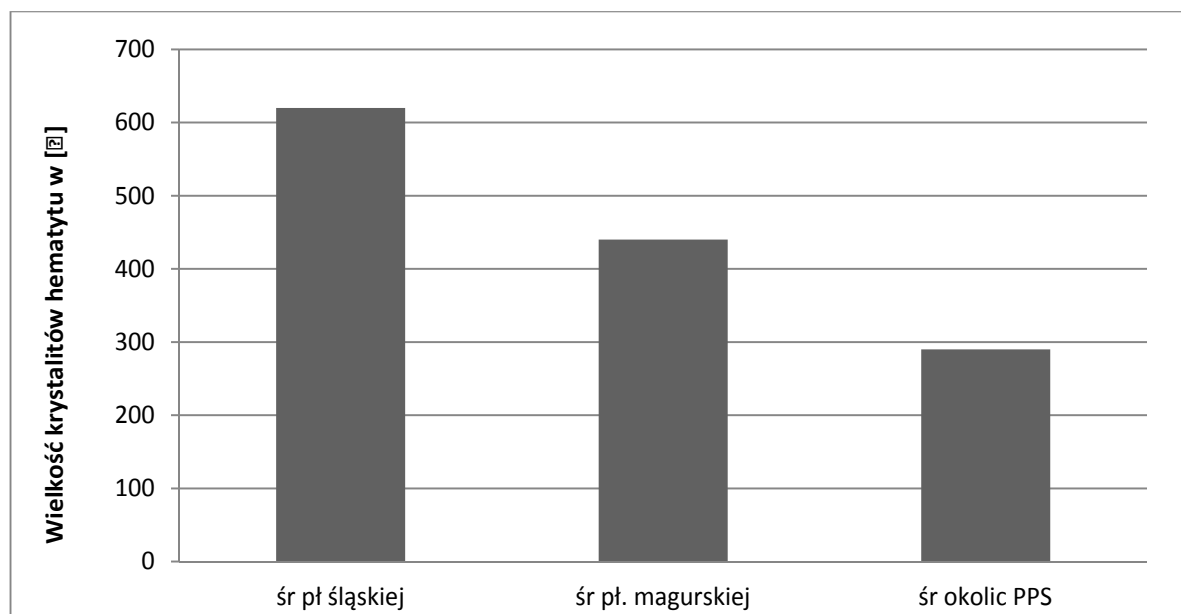
Średnia wielkość krystalitów hematytu we wszystkich pstrych łupkach wynosi 524 Å (po pominięciu wartości oddalonej 1200 Å: 476 Å), nie jest więc wysoka. Rozbieżność waha się wtedy między 180 a 860 Å. Wartość 1200 Å jest wyraźnie oddalona, przyczyna tego faktu nie jest jasna (nie ma wyjaśnienia tej sytuacji w obrazie mikroskopowym). Wydaje się, że można wyróżnić trzy grupy hematytu: o bardzo niskim rozmiarze domen (ok. 200 Å), dość niskim i niskim (ok. 400–500 Å) oraz



Rys. 11.4. Wykres ilustrujący zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu w utworach typu terra rosa i w utworach infiltracyjnych związanych z nią przestrzennie i genetycznie



Rys. 11.5. Wykres ilustrujący wielkości krystalitów hematytu w pstrych łupkach karpackich, krzemionkowych i węglanowych (w odniesieniu do tych ostatnich są tylko próbki zespołu Szczawnica). „Średnia CORB bez Sz” oznacza średnią bez wartości oddalonej (1200 Å hematytu w próbce Szczawnica1 zwietrzelina)



Rys. 11.6. Wykres ilustrujący średnie wielkości krystalitów hematytu w próbkach z poszczególnych płaszczowin oraz okolic PPS (łupki węglanowe). Z tych ostatnich wyłączono próbkę oddaloną (Szczawnica1 zwietrzelina)

dość wysokim (ok. 600–800 Å) (rys. 11.5). W poszczególnych zespołach obserwuje się zróżnicowanie tego parametru, np. w pstrych łupkach z Istebnej waha się on między 380 a 710 Å, w pstrych łupkach ze Szczawnicy waha się między 180 a 400 Å (bez uwzględnienia wartości oddalonej). Próbki pobrano z miejsc oddalonych od siebie o kilkanaście metrów (Szczawnica, Glisne) i kilkadziesiąt metrów (próbki Istebna).

Dla poszczególnych płaszczowin obserwuje się także zróżnicowanie (rys. 11.6), w szczególności dla próbek okolic Pienińskiego Pasa Skalkowego (odmiennych również od pozostałych pod względem petrograficznym). W nich wielkość krystalitów hematytu jest najmniejsza (wyjąwszy wartość oddaloną).

Zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu wynikać może z następujących uwarunkowań: a) z różnego jego pochodzenia (tworzenia się *in*

situ w osadzie lub z transportu z lądowych zwietrzelin – różnej genezy – masywów okalających basen Tetydy; b) z intensywności i rodzaju wtórnych procesów, jakie dotknęły pierwotną skałę (pokazano w niniejszej pracy, że wietrzenie w bardzo różny sposób zmienia wielkość krystalitów hematytu, por. rozdział 12); c) różnej historii jednostek tektonicznych i regionalnych; d) czasu powstawania. Czynniki te mogą mieć wpływ zarówno na obniżenie, jak i na podwyższenie rozmiaru krystalitów hematytu, ale z poczynionych obserwacji wynika, że rozbieżność nie przekracza 200 Å (z wyjątkiem wspomianej wartości oddalonej).

Utwory hydrotermalne

Próbki pochodzą z różnych miejsc i kontekstów geologicznych. Hematyt w nich obecny powstawał w różnym czasie.

Rozmiar krystalitów hematytu jest zróżnicowany i mieści się w przedziale od ok. 800 do 6000 Å. Większość wyników zawiera się jednak w przedziale między 1000 a 2000 Å (z niewielkimi wahaniami w obie strony; rys. 11.7). Wyższe wartości obserwuje się dla próbek z Rędzin oraz dla próbek z Vyšnej Bocy. Tylko w tych przypadkach obserwowano makroskopowo widoczne duże kryształy hematytu (odpowiednio 3 i 4 mm). W Rędzinach uzyskiwano skupienia bardzo dużych kryształów tego minerału o znaczeniu kolekcjonerskim. W pozostałych przypadkach kryształy hematytu nie były wi-

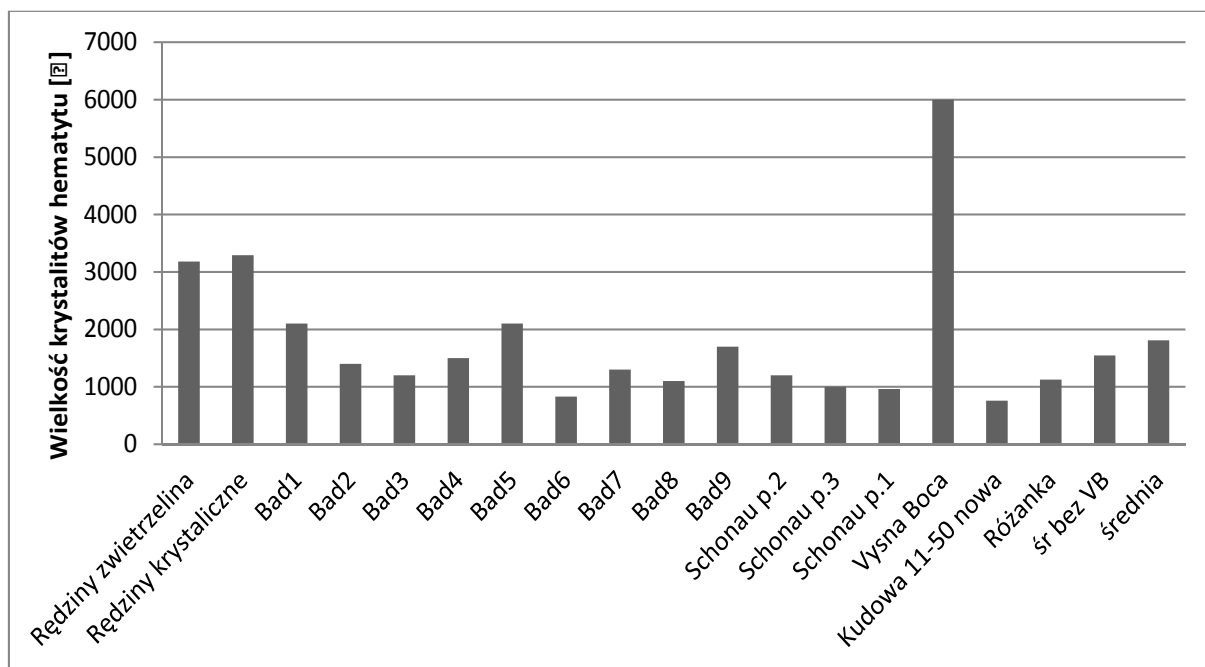
doczne okiem nieuzbrojonym. Wszystkie skupienia hematytu z wyjątkiem tego z Vyšnej Bocy zostały dotknięte procesami wietrzenia (próbka z Rędzin w najmniejszym stopniu), co musiało wpłynąć na obniżenie pierwotnej wielkości krystalitów hematytu. Wielkość krystalitów hematytu w próbce Różanka wskazuje na hydrotermalne pochodzenie minerału wbrew hipotezie o „zaabsorbowaniu” terra rosy w kalcytową treść tworzącej się żyły (Migaszewski *et al.* 1996).

Skały metamorficzne

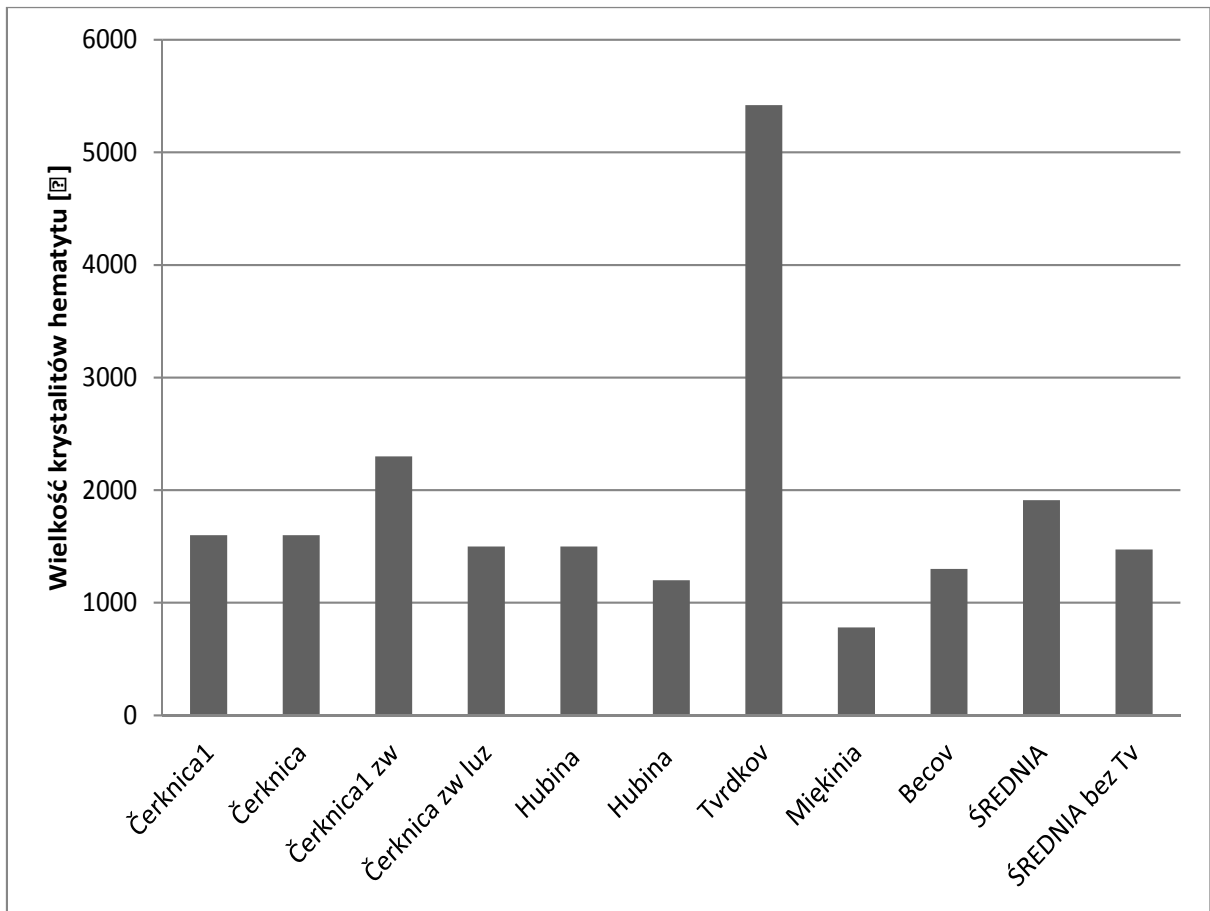
Próbki reprezentują skały metamorficzne następującej genezy: metamorfizmu regionalnego (Tvrđkov), termicznego (Miękinia, Bečov), ciśnieniowego (próbki Črknica, Hubina).

Rozbieżność wyników dla hematytu pochodzącego z utworów metamorficznych odzwierciedla różne facje metamorfizmu, a zatem różne warunki temperatury i ciśnienia.

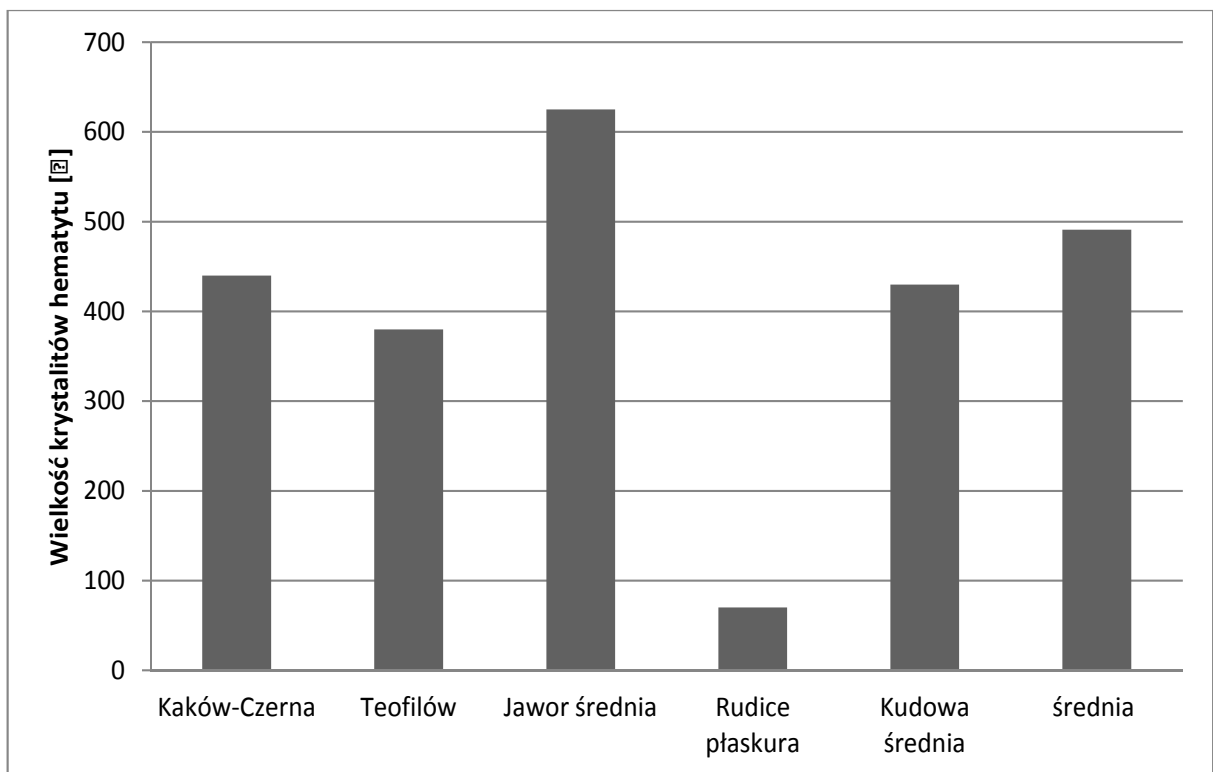
Przedział wielkości krystalitów hematytu pstrych łupków pochodzących ze stref metamorfizmu ciśnieniowego wynosi 1200–2300 Å. Wśród nich znajdują się zwietrzliny skał macierzystych, w których hematyt najczęściej (ale nie zawsze) charakteryzuje się niższym rozmiarem krystalitów niż skała macierzysta. Hematyt jest w nich kryptokrystaliczny. Podobne wartości obserwuje się dla utworów metamorfizmu termicznego makroskopowo i mikroskopowo (także w obrazie SEM) bardzo drobnokrystalicznych. Naj-



Rys. 11.7. Wykres ilustrujący wielkości krystalitów hematytu o genezie hydrotermalnej. Średnia bez próbki skrajnej: „śr. bez VB”



Rys. 11.8. Wykres ilustrujący wielkości kryształitów hematytu z utworów metamorficznych. „Średnia bez Tv” oznacza średnią bez skały z Tvrdkova



Rys. 11.9. Wykres ilustrujący wielkości kryształitów hematytu w zwietrzelinach

większy rozmiar krystalitów charakteryzuje hematyt ze zmetamorfizowanych złóż wulkanogenicznych północnych Moraw (próbka Tvrdkov).

Utwory osadowo-wulkaniczne (peperyty) oraz tuf filipowicki (ignimbryt?)

W tej grupie znalazła się próbka skały kalcyto-hematytowej (prawdopodobnie peperyty; Awdankiewicz *et al.* 2006) z lawowych pokryw Lubiechowej. Wielkość krystalitów hematytu wynosi 400 Å. Bardzo duże krystality hematytu występują w próbce z Myślachowic: 3000 Å. Niewątpliwie wpływ na taki stan rzeczy ma wysoka temperatura. Podobne obserwacje uzyskano dla części materiału archeologicznego ze stanowiska Stadice pochodzącego z obszarów wulkanicznych (por. rozdział 15).

Zwierzeliny (inne niż terra rosa)

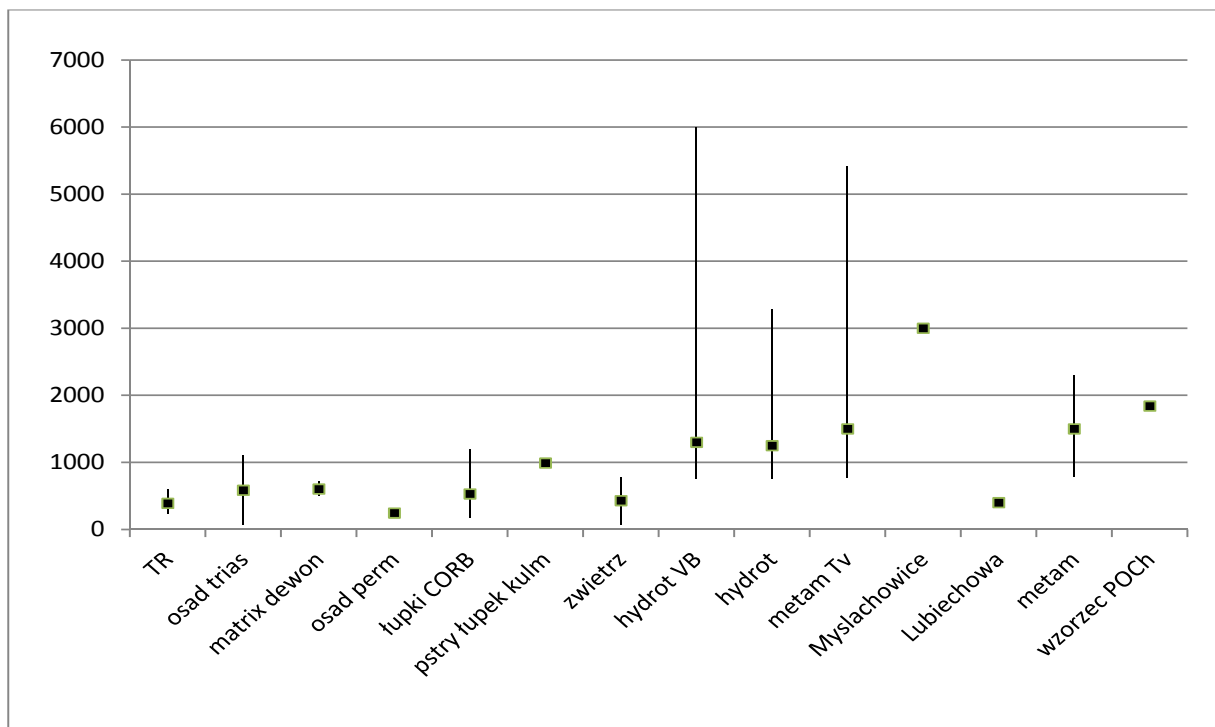
Próbki reprezentują różne zwierzeliny. Wielkość krystalitów hematytu w tej grupie, wyjąwszy próbkę „Rudice płaskura” (tutaj pomiar obarczony

był dużą niepewnością), wynosi ok. 400 Å i charakteryzuje się niewielkim wahaniami wokół średniej. Większa o ok. 200 Å jest wartość tego parametru w próbkach zwierzeliny na permskim szklawie wulkanicznym (Jawor-Bolków). W tym przypadku jest to najprawdopodobniej skutek wzrostu wielkości domen hematytu w wysokiej temperaturze towarzyszącej wylewom lawy.

Niewielki rozmiar krystalitów hematytu w próbkach Kudowa pochodzących ze szczelin granitoidu Kudowy potwierdza hipotezę Augusta i Wojewody (2004) o tym, że jest to regolit, a nie utwory hydrotermalne (Gierwielaniec 1969).

Wzorce: syntetyczny hematyt POCh i Krzywy Róg

W syntetycznym hematycie, produkcie POCh Gliwice, wielkość krystalitów hematytu wynosi 1840 Å i jest bardzo wysoka, wzięwszy pod uwagę kryptokrystaliczną morfologię hematytu w obrazie SEM. We wzorcu Krzywy Róg wielkość krystalitów hematytu jest również duża i wynosi 2050 Å. Pokrój hematytu (por. rozdział 10) i wielkość domen minerału sugeruje pochodzenie tego materiału ze strefy aktywnych procesów hydrotermalnych.



Rys. 11.10. Wykres ilustrujący zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu w grupach genetycznych. Długość słupka odzwierciedla przedział międzykwartylowy, środkowy punkt to mediana. Grupy skał zostały przedstawione zgodnie z kolejnością ich omawiania. TR oznacza terra rosę i skały jej pokrewne, „hydrot „VB” – utwory hydrotermalne z uwzględnieniem próbki Vyšna Boca, „metam Tv” – utwory metamorficzne z uwzględnieniem próbki Tvrdkov

Podsumowanie

Wielkość krystalitów hematytu była analizowana w skałach różnego pochodzenia. W niektórych przypadkach dla danej grupy genetycznej możliwe było porównanie hematytu z utworów różnego wieku (terra rosa) lub płaszczowin (pstre łupki CORB), można było także przyjrzeć się zmienności regionalnej (skały drobnoklastyczne triasu, pstre łupki).

Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że: a) istnieje zauważalne zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu ze względu na genezę skały; b) w różnych grupach skał rozrzut tego parametru wokół mediany jest różny. Przyczyny tych zjawisk kryją się w warunkach powstawania hematytu oraz różnej historii hematytu w badanych skałach. Szeroki rozrzut wielkości krystalitów minerału w skałach osadowych (tutaj: triasowych mułowcach i pstrych łupkach) wynika z poligenetyczności hematytu i wpływu procesów wietrzenia. Większa liczba badań pozwoliłaby stwierdzić, na ile wahania analizowanego parametru mają charakter regionalny.

Nieco mniejszy jest przedział międzykwartylowy w grupie zwietrzelin. Tutaj znajdują się utwo-

ry o wielkości krystalitów hematytu ok. 400 Å i ok. 700 Å. Pierwsze z nich to kryptokrystaliczne regolity oraz współczesna i trzeciorzędowa terra rosa, drugie to polikrystaliczne zwietrzeliny na zróżnicowanym podłożu, w tym także terra rosa. W grupie skał z hematytem o większych domenach zaistniały zjawiska promujące wzrost tychże.

Bardzo duża rozbieżność wielkości krystalitów hematytu cechuje skały metamorficzne i utwory hydrotermalne, co wynika z różnych warunków tworzenia się tych skał. Zastanawiająca jest podobna wielkość krystalitów hematytu w czerwonych łupkach zmetamorfizowanych ciśnieniowo, pochodzących z zupełnie różnych regionów (Hubina, Črknica).

Bardzo mało zmienna jest wielkość krystalitów hematytu w zwietrzelinach (rys. 11.9), także w młodej geologicznie terra rosie (rys. 11.4; Boero, Schwertmann 1989) oraz w drobnoklastycznych skałach permu (rys. 11.3). Wskazuje to na istnienie jednego rodzaju procesu tworzenia się hematytu.

W trakcie badań zespołów (mikro)artefaktów (rozdziały 15, 16) okazało się, jak dalece parametr ten jest użyteczny.

12. ZWIETRZELINY I ICH SKAŁY MACIERZYSTE – PORÓWNANIE POKROJU HEMATYTU I WIELKOŚCI JEGO KRYSTALITÓW

Zwierzeliny, zwłaszcza kryptokrystaliczne, cieszyły się szczególnym uznaniem społeczności paleolitycznych: w stosunku do skał macierzystych były bardziej miękkie, nierzadko wzbogacone o hematyt, często z minerałami ilastymi ułatwiającymi ich rozcieranie. Ponad 90% czerwonych artefaktów żelazistych z materiału ze stanowisk archeologicznych analizowanego przez autorkę to takie właśnie surowce. Na stanowiskach górnopaleolitycznych obserwuje się jednak czasami także twarde skały hematytowośne lub hematyty krystaliczne niedające rysy (por. Stadice) lub dające rysę bardzo słabą (Dzierżysław-35, Gönnersdorf). Na ich powierzchniach można niekiedy zaobserwować silnie barwiące na czerwono lub wiśniowo kryptokrystaliczne ziemiste skupienia. Przypuszczalnie jest to tylko pozostałość po zwierzelinie obficie na niej kiedyś występującej, zużytej przez przodków dla jakichś celów. Czy istnieje cecha lub zespół cech, dzięki którym można przyporządkować zwierzelinę skał macierzystej, tym samym określając jej genezę? Pytanie to szczególnie dotyczy czerwonych zabytków żelazistych.

Zwierzelina (eluwium, osad rezydualny) definiowana jest jako produkt wietrzenia skał pozostający *in situ* (Ryka, Maliszewska 1991, 90, 149). Procesy wietrzenia zachodzą na różnym podłożu przez różny czas, w różnych warunkach klimatycznych, w terenie różnie ukształtowanym. Zatem produkty tych procesów mogą być odmienne, nawet gdy skały podłoża są podobne (Książkiewicz 1979, 35–72). W strefie wietrzenia związki żelaza mogą być mobilne, szczególnie w warunkach redukcyjnych i przy zmiennym Eh (Garrels, Christ 1965; Takeno 2005, 103), czego skutkiem jest powstawanie ich kryptokrystalicznych i zróżnicowanych pod względem składu mineralnego (zatem także barw) skupień. Utwory żelaziste związane ze strefą wietrzenia to przykładowo rezydualne złoża limonitowe okolicy Tarnowskich Gór (Gruszczyk 1984, ryc. 67), wietrzejące na czerwono sydereyty (np. okolic Częstochowy), czapy żelazne na siarczku (Żabiński 1960), utwory typu terra rosa [w niektórych przypadkach wzbogacone

w szczególne pierwiastki, np. w miedź w Miedziance (Rubinowski 1971, 37)] i wiele innych. Nie należy utożsamiać wszystkich drobno- i kryptokrystalicznych skupień związków żelaza ze zwierzelinami. Część z nich może mieć inną genezę, np. hydrotermalną (por. próbki Rudki, Bad Sulzburg, Schonau, „Bystrzyca”), choć na ich obecne cechy musiały mieć wpływ czynniki strefy hipergeniczej.

Zwierzeliny jako surowce artefaktów mogą być zróżnicowane następująco:

- są to kryptokrystaliczne utwory złożone z niewielu składników (zwykle dwóch): hematytu lub/i goethytu oraz kwarcu (lub chalcedonu) lub kalcytu. Mają one charakter m.in. laterytów, żelazistych boksytów, czap żelaznych na podłożu siarczków metali, utworów infiltracyjnych (próbki Gánt, Kraków-Czerna, Teofilów),
- są to ziemiste skupienia również ubogie w składniki, powstałe na podłożu skał bardzo bogatych w hematyt (próbki Rędziny, Hostim, Stadice),
- są to polifazowe residua na podłożu, którym nie jest skała hematytowośna (np. terra rosa, lawy),
- są to polifazowe residua na podłożu, którym jest skała hematytowośna (np. pstre łupki, mułowce dolnego triasu).

W celu rozwiązania problemu identyfikacji genezy zwierzeliny przeanalizowano pary skał macierzystych i ich zwierzelin. Obserwacjom poddano skład fazowy, wielkość kryształitów hematytu, cechy mikromorfologii w obrazie SEM oraz cechy składu chemicznego (tabele 12.1; 12.2, rys. 12.1). Charakterystyka pozostałych utworów rezydualnych znajduje się w rozdziałach 10 i 11. Próbką Rydno jest nieco odmienna, ponieważ skała macierzysta jest tutaj zwierzeliną, a „zwierzeliną” w rozumieniu niniejszych rozważań jest redeponowana w czwartorzędowych piaskach fluwioglacjalnych soczewka czerwonej skały triasowej.

Dla porównania mikromorfologii skały macierzystej i zwierzeliny w obrazie SEM przykładowe pary próbek zestawiono na rys. 12.2. Nie zachowywano tych samych powiększeń.

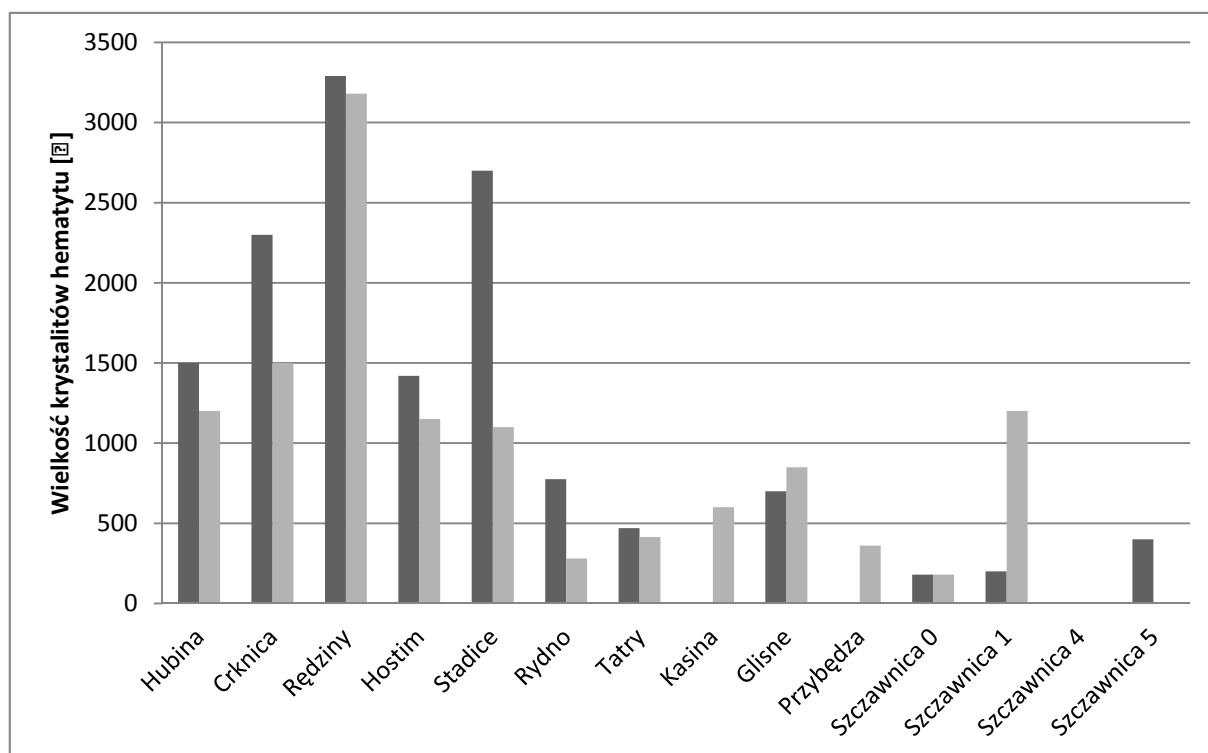
Tabela 12.1. Zestawienie próbek i wykonanych badań par: skała macierzysta–zwietrzelina

Próbka	Geneza	Wykonane badania
Hubina	Pstre łupki, zmetamorfizowane ciśnieniowo	XRD SEM/EDS
Črknica	Pstre łupki, zmetamorfizowane ciśnieniowo	XRD SEM/EDS
Rędziny	Krystaliczny hematyt pochodzenia hydrotermalnego	XRD SEM/EDS
Hostim	Prawdopodobnie hematyt pochodzenia hydrotermalnego	XRD SEM/EDS
Stadice	Hematyt pochodzenia wulkanicznego lub skarnowego	XRD SEM/EDS
Rydno (Nowy Młyn)	Zwietrzała skała osadowa; skała wyróżniona jako zwietrzelina uległa redepozycji wraz z piaskami fluwioglacjalnymi	XRD SEM/EDS
Tatry	Pstre łupki	XRD XRF
Przełęcz Glisne	Pstre łupki	XRD SEM/EDS XRF
Kasina Wielka	Pstre łupki	XRD
Przybędza	Pstre łupki	XRD
Szczawnica	Pstre łupki	XRD

Tabela 12.2. Skała macierzysta i zwietrzelina – porównanie składu mineralnego i wielkości krystalitów hematytu. Skróty I/Sm, Ch/I, W/I oznaczają fazy mieszanopakietowe, odpowiednio illit/smektyt, chloryt/illit, wermikulit/illit. Kolejność faz odzwierciedla ich koncentrację w próbce. „n.o.” – nie oznaczono

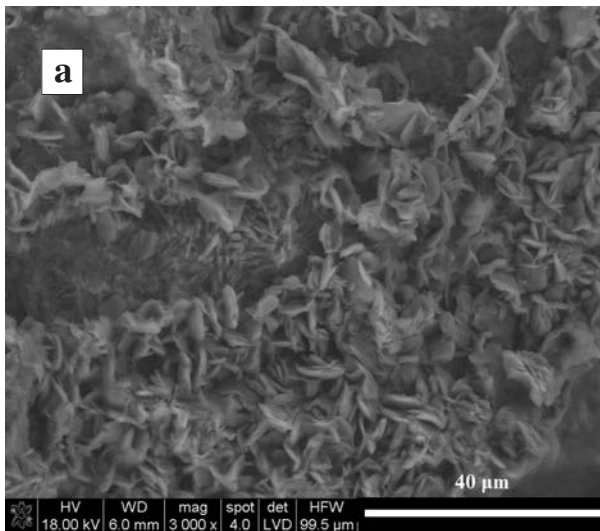
Próbka	Skała macierzysta		Zwietrzelina	
	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu
1	2	3	4	5
Hubina	Kwarc, hematyt, dolomit, illit, albit, Fe-klinochlor	1500 Å	Kwarc, dolomit, hematyt, kalcyt, albit, illit, Fe-klinochlor	1200 Å
Črknica	Kwarc, hematyt, illit, albit, mikroklin, Fe-klinochlor	2300 Å	Kwarc, hematyt, illit, albit, mikroklin, kaolinit, Fe-klinochlor	1500 Å
Rędziny	Kalcyt, hematyt, kwarc, dolomit	3290 Å	Hematyt, dolomit, kalcyt, kwarc	3180 Å
Hostim	Hematyt, kwarc, smektyt	1420 Å	Hematyt, kwarc, F-apatyt (?)	1150 Å
Stadice	Hematyt, kwarc, pseudobrookit	2700 Å	Hematyt, kwarc	1100 Å
Rydno	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit-1, mikroklin, Fe-klinochlor	775 Å	Kwarc, kaolinit, hematyt, illit, albit, mikroklin	280 Å
Tatry	Kwarc, plagioklaz, hematyt, chloryt, kaolinit, illit, anataz, mikroklin, faza amorficzna	470 Å	Kwarc, hematyt, chloryt, kaolinit, plagioklaz, illit, anataz, faza amorficzna	śr. 415 Å

1	2	3	4	5
Kasina Wielka	Kwarc, plagioklaz, illit, chloryt, hematyt, faza amorficzna	n.o.	Kwarc, chloryt, kaolinit, illit, hematyt, plagioklaz, I/Sm, faza amorficzna	600 Å
Przełęcz Glisne	Kwarc, dolomit, plagioklaz, chloryt, illit, hematyt, kaolinit, I/Sm, faza amorficzna	700 Å	Kwarc, chloryt, plagioklaz, illit, hematyt, dolomit, kalcyt, I/Sm lub Ch/I lub W/I, faza amorficzna	850 Å
Przybędza	Kwarc, plagioklaz, illit, kaolinit, smektyt, I/Sm lub Ch/I lub W/I	n.o.	Kwarc, kaolinit, plagioklaz, hematyt, illit, kaolinit, smektyt, I/Sm lub Ch/I lub W/I, faza amorficzna	360 Å
Szczawnica 0	Kwarc, dolomit, illit, chloryt, plagioklaz, hematyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	180 Å	Kwarc, kalcyt, dolomit, illit, chloryt, plagioklaz, hematyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	180 Å
Szczawnica 1	Kwarc, dolomit, illit, chloryt, plagioklaz, hematyt, faza amorficzna	200 Å	Kwarc, illit, chloryt, plagioklaz, hematyt, dolomit, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	1200 Å
Szczawnica 4	Kwarc, plagioklaz, illit, chloryt, hematyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	n.o.	Kwarc, plagioklaz, skaień-K, illit, chloryt, kaolinit, hematyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	n.o.
Szczawnica 5	Kwarc, plagioklaz, illit, chloryt, kaolinit, hematyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	400 Å	Kwarc, illit, plagioklaz, chloryt, kaolinit, hematyt, skaień-K, minerał o strukturze mieszanopaketowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	n.o.

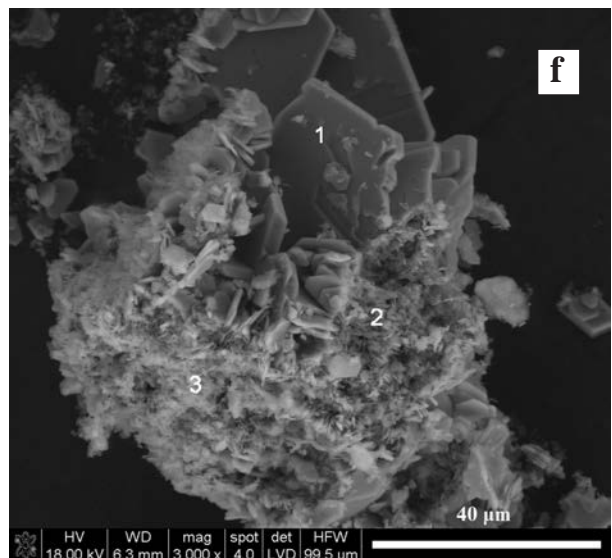
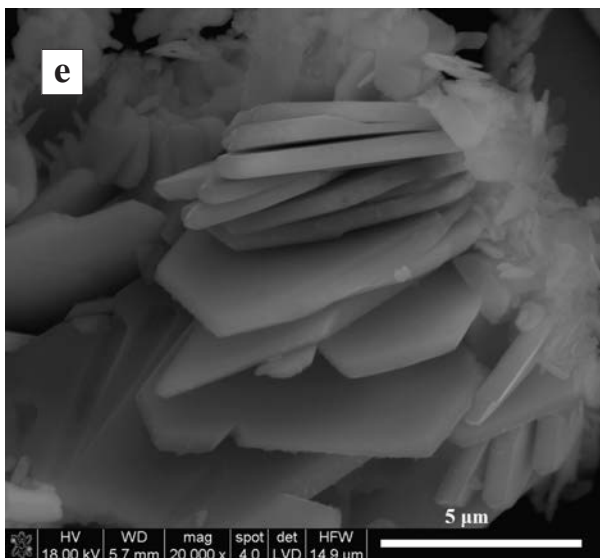
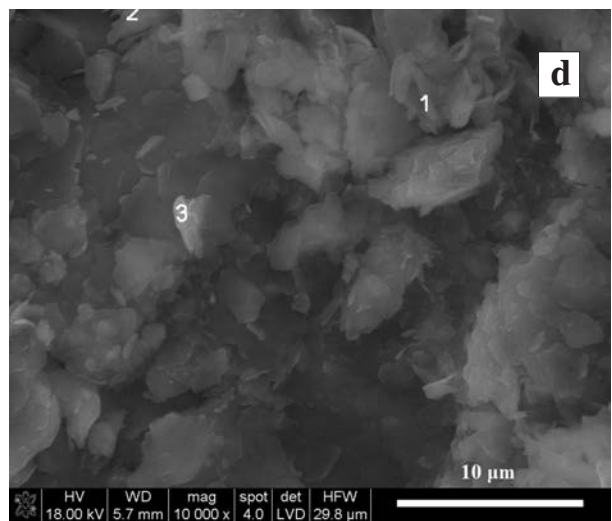
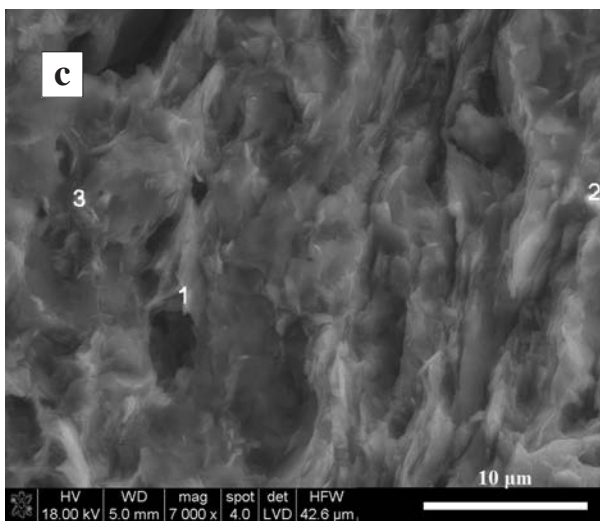
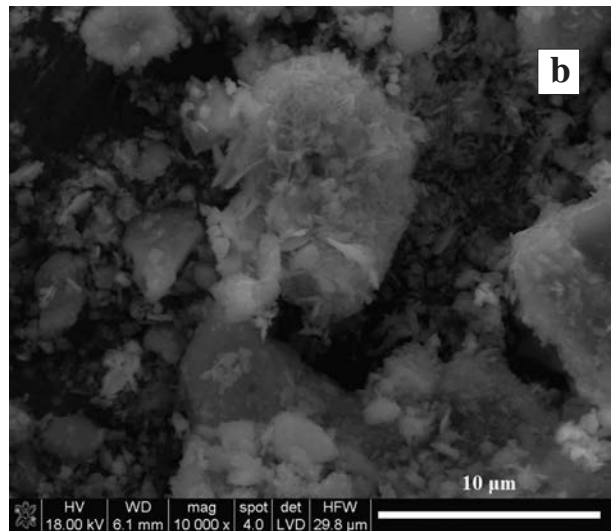


Rys. 12.1. Wykres ukazujący porównanie wielkości kryształitów hematytu w parach: skała macierzysta–zwietrzelnina (odpowiednio: słupek czarny i szary)

Skala surowa

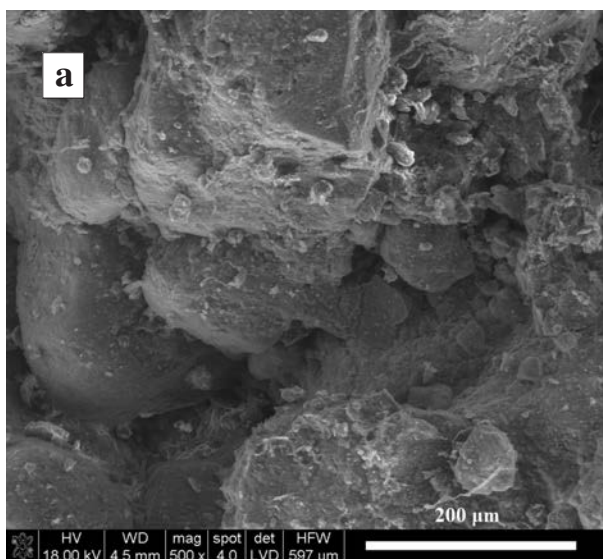


Zwierzelina na skale surowej

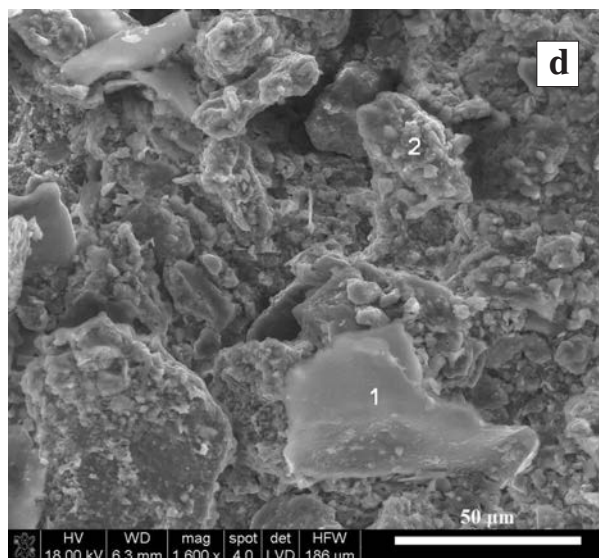
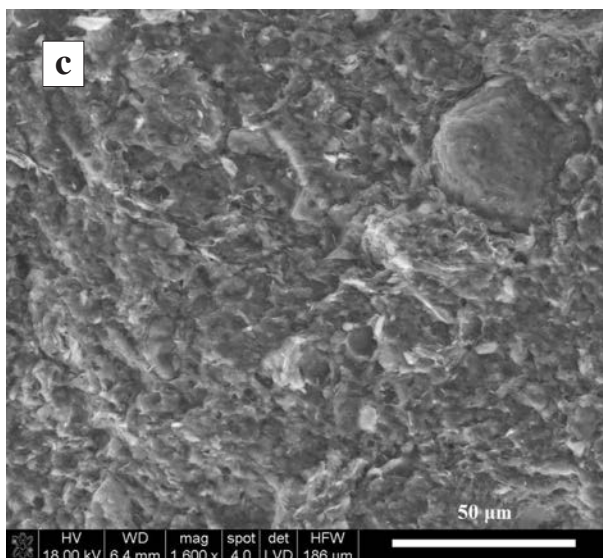
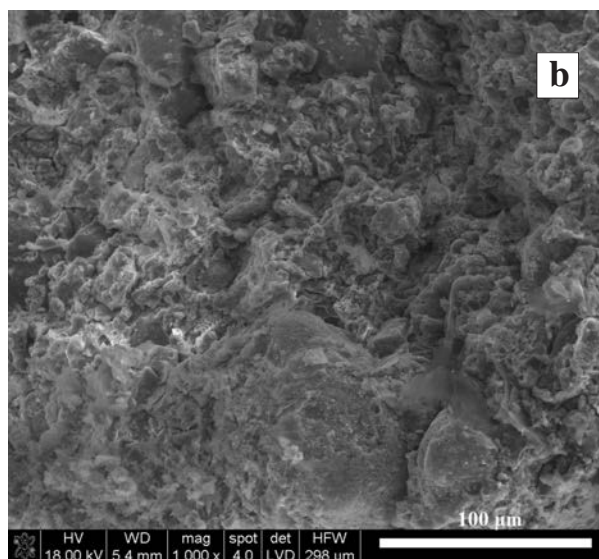


Rys. 12.2. Mikrofotografie par: skala surowa – zwierzelina (zw): a) Hostim, skala surowa; b) zwierzelina na jej powierzchni; c) Hubina. Wyraźne równoległe ułożenie blaszek mineralów ilastych; d) Hubina (zw). Dezorganizacja struktury; e) Rędziny. Tabliczkowe kryształy hematytu; f) Rędziny (zw). Całe ziarno proszku złożone jest z hematytu. Obok form drobnokrystalicznych występują w dalszym ciągu kryształy tabliczkowe. Zaznaczone punkty (tutaj i na innych fotografiach SEM) reprezentują punkty, w których wykonano analizy EDS

Skala surowa



Zwierzelnina na skale surowej

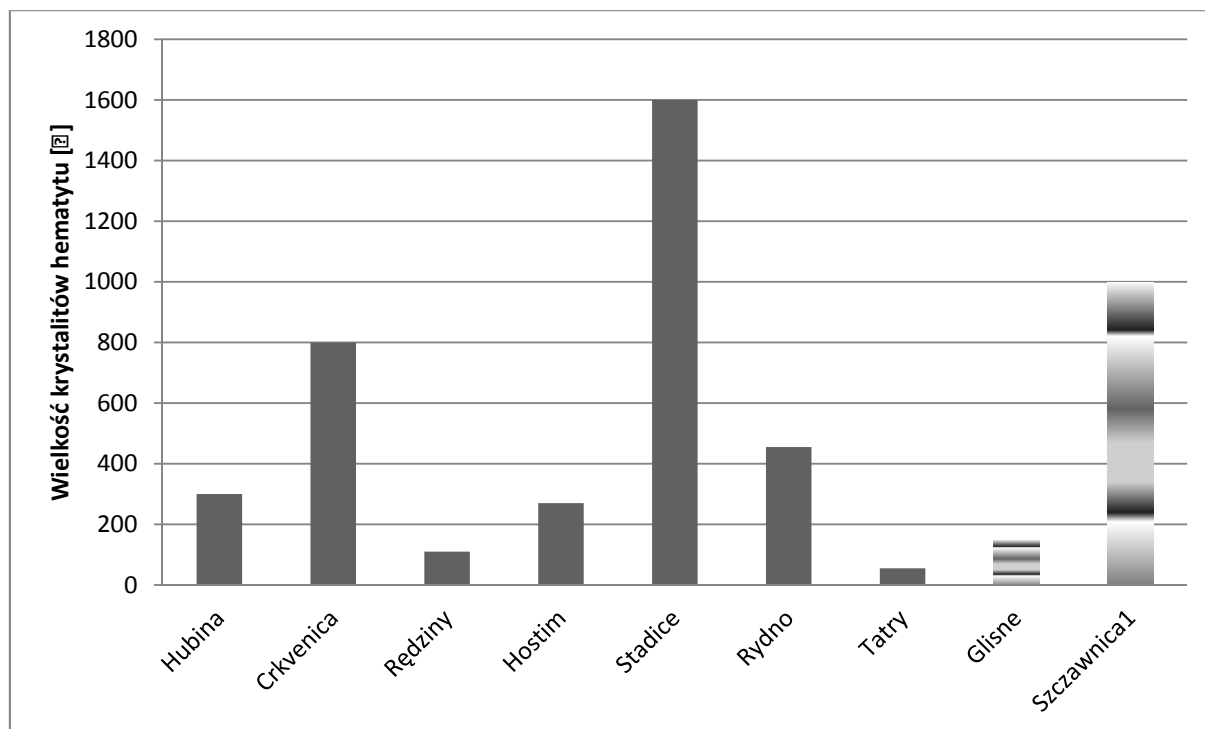


Rys. 12.3. Mikrofotografie par: skala surowa – zwierzelnina (zw) cd: a) Rydno (Nowy Młyn). Bezlądna, gruzłowata struktura: ta skala jest sama w sobie zwierzelniną; b) Rydno (Nowy Młyn, zw). Bezlądna, gruzłowata struktura. Dopiero przy większym powiększeniu widoczne są ażurowe skupienia glinokrzemianów; c) Tatry Czerwone Gliny. Zbita skala o słabo widocznej równoległości; d) Tatry Czerwone Gliny (zw). Dezorganizacja struktury

Skład fazowy skał macierzystych i zwierzelin w obserwowanych próbkach na ogół się nie zmienia, a jeśli, to w niewielkim stopniu – nie jest to jednak regułą. Bywa, że wzrasta ilość hematytu i niekiedy jest to jedyna możliwość zmierzenia wielkości jego krystalitów, w skale macierzystej jest go bowiem za mało (Kasina Wielka, Przybędza). Mogą pojawiać się minerały wtórne, np. węglany (Hubina, prawdopodobnie też Glisne), mogą zanikać minerały pierwotne (pseudobrookit w próbce ze Stadic). Nierzadko pojawiają się minerały blaszkowe nieobecne w skale surowej, np. kaolinit (Črknica, Kasina Wielka). Koncentracja

minerałów blaszkowych w zwierzelinie zwiększa się (tabela 12.2).

Hematyt w zwierzelinie może zachowywać pokrój charakterystyczny dla skały macierzystej, ale zaobserwować to można tylko dla tych utworów, w których jest on wyraźnie krystaliczny (Rędziny, rys. 12.2 e–f; próbki stadice1, rys. 21.2; hostim, rys. 12.2 a–b; DVI 3, rys. 15.6). W pozostałych przypadkach, zarówno gdy mamy do czynienia ze zwierzeliną polimineralną (jak większość przedstawionych w tym rozdziale), jak i gdy obserwujemy monomineralne lub dwufazowe zwierzeliny złożone z kryptokrystalicznego hematytu z go-



Rys. 12.4. Wykres ilustrujący różnice wielkości krystalitów hematytu dla badanych par próbek. Słupki wypełnione: wielkość krystalitów hematytu jest mniejsza w zwietrzelinie, słupki wypełnione gradientowo: wielkość krystalitów hematytu jest większa w zwietrzelinie

ethytem, ewentualnie fazami krzemionkowymi, bez oszacowania wielkości krystalitów hematytu trudno o pochodzeniu coś orzec. Wyjątkiem są te sytuacje, gdy skład fazowy jest specyficzny (por. mikroartefakty ze stanowiska Stadice, rozdział 15) lub gdy charakterystyczny jest skład chemiczny (próbka Gánt, rys. 10.5; Kraków-Czerna, rys. 10.11).

Wielkość krystalitów hematytu zwietrzelin w stosunku do skał macierzystych na ogół maleje, choć w różny sposób (rys. 12.4). Może to wynikać z niepewności pomiaru, ale także z historii wietrzenia. Największą różnicę obserwuje się dla próbek Stadice (1600 Å), następnie Črkvenica (800 Å) i Rydno (430 Å). Przedział różnic waha się między 55 a 1600 Å, jest zatem bardzo szeroki. Niestety, na podstawie przebadanego materiału nie obserwuje się systematycznego spadku wielkości krystalitów hematytu w zwietrzelinach (w przypadkach, kiedy rozmiar domen hematytu w zwietrzelinie jest mniejszy niż w skale macierzystej).

W jednym przypadku wielkość krystalitów hematytu w parze nie uległa zmianie (Szczawnica 0) najprawdopodobniej wskutek bardzo silnego wpływu strefy wietrzenia na obie próbki. W dwóch przypadkach (Glisne, Szczawnica 1) zaobserwowano wzrost rozmiaru krystalitów hematytu w zwietrzelinie odpowiednio o 150 i 1000 Å. W zwietrzelinie mogą pojawiać się intraklasty skał podłoża (por. aneks), w których hematyt może charakteryzować

się większym rozmiarem krystalitów niż w matrix części zwietrzałej. Może być to jedna z przyczyn opisywanego zjawiska.

W obrazie SEM skały zwietrzałe różnią się od macierzystych niższą zwięzłością, zanikiem lub osłabieniem pierwotnej tekstury równoległej (jeśli była), obecnością silnie zwietrzałych skaleni oraz często obecnością amorficznych lub kryptokrystalicznych naskorupień złożonych z glinokrzemianów. Mogą występować także włókna grzybni lub mikrorizoidy.

Możliwe przetwarzanie zwietrzelin może zmienić ich obraz przede wszystkim wskutek: a) wyeliminowania materiału detrytycznego; b) wprowadzenia domieszek innej skały hematytonośnej, domieszek ilastych poprawiających plastyczność, schudzających domieszek mineralnych lub domieszek roślinnych; c) przegrzania. Na ile pierwotny obraz zwietrzliny może zostać zatarty w badaniach podstawowymi metodami instrumentalnymi – przedstawiono w tabeli 12.3. Wielkość krystalitów hematytu jest jednym z parametrów mało podatnych na zmiany.

W przebadanym materiale archeologicznym w jednym przypadku (stanowisko Dolní Věstonice I) można było określić genezę zwietrzliny w sposób jednoznaczny. Powstała ona na podłożu skały typu Lahn-Dill. Podstawą do wyciągnięcia tego wniosku była obecność pojedynczych blaszkowych, giętkich kryształów hematytu oraz bardzo

Tabela 12.3. Przetwarzanie zwietrzelin – możliwość zaistnienia zmian w stosunku do surowca

Proces	Zmienia się	Nie zmienia się
Wylimowanie materiału gruboziarnistego	Mikromorfologia Skład fazowy Skład chemiczny	Wielkość krystalitów hematytu
Wprowadzenie domieszek ilastych, schudzających, roślinnych, innych organicznych	Mikromorfologia Skład fazowy Skład chemiczny	Wielkość krystalitów hematytu
Wprowadzenie innej skały hematytonej	Wszystkie parametry	(-)
Przepalenie	Wszystkie parametry, ale w zależności od stopnia przepalenia	Wielkość krystalitów hematytu może ulegać słabej zmianie

duży rozmiar krystalitów minerału (tabela 15.1, rys. 15.6). Przede wszystkim jednak w tej próbce obecne były laminy skały macierzystej, co umożliwiło zdefiniowanie związków między zwietrzeliną a skałą macierzystą w sposób pewny.

Podsumowanie

Cechy zwietrzelin (mikromorfologia całej próbki, pokrój hematytu, wielkość krystalitów hematytu, obecność faz wskazujących na rodzaj ska-

ły macierzystej, skład chemiczny) w niektórych przypadkach umożliwiają odczytanie rodzaju skały macierzystej – niestety, nie dotyczy to wszystkich przypadków. Wskazanie źródła surowca dla zabytków archeologicznych jest najbardziej prawdopodobne w stosunku do zwietrzelin na podłożu skał, w których hematyt posiadał wyraźny krystaliczny pokrój oraz takich zwietrzelin, w których rozmiar krystalitów hematytu był wysoki. Ten ostatni parametr jest dosyć odporny na większość przetworzeń.

13. IDENTYFIKACJA SUROWCA SKAŁ UTARTYCH

W społecznościach paleolitycznych, gdy zachodziła potrzeba stosowania bardzo drobnoziarnistego surowca, rozdrabniano zwietrzelinę lub ucierano/ścierano miękką skałę¹. Na stanowiskach archeologicznych znajdowane są pojemniki z bardzo drobnoziarnistym, równoziarnistym czerwonym proszkiem (jaskinia Blombos) (Henshilwood *et al.* 2011), czerwono zabarwione otoczaki spełniające zapewne rolę rozcieraczy oraz „palety”, na których rozcieranie prowadzono [np. na stanowisku Dolní Věstonice I (Absolon 1938a, 1938b)]. Ucieranie „ochr” łączyło się nie tylko z praktykami malarskimi. Wcierano je najprawdopodobniej w skóry (Adoion, Plisson 1982). Zaobserwowano jednak (Trąbska *et al.* 2007), że drobnoklastyczna skała hematytowa (była to skała z Baranowa) po wtarcu w skórę dzika za pomocą drapacza traci zupełnie swoją pierwotną strukturę. W czarnych warstwach malarskich niektórych paleolitycznych malowideł jaskiniowych zachowały się fragmenty zwęglonych szczątków roślinnych (Lorblanchet 2010, 131), zatem ucieranie, przynajmniej czarnego pigmentu, nie mogło być bardzo intensywne. O intensywności rozdrabniania pigmentów czerwonych jednak niewiele wiadomo. Trudno także udokumentować sam fakt takich działań: jak do tej pory jedynym twardym dowodem jest kontekst, np. obecność proszku na powierzchni malowidła, płytki (palety) czy rozcieracza.

Czy różne skały macierzyste mogły dać podobne produkty po utarciu? Czy mechaniczne rozdrabnianie zacierało cechy pierwotnej struktury skały macierzystej? Czy możliwe byłoby ich odczytanie?

Własności makroskopowe wybranych utartych skał

Trudno określić, jakie własności utartych skał mogły być preferowane przez społeczności pale-

olityczne. Można się domyślać, że zainteresowanie budziła barwa, jej trwałość, nasycenie, przyleganie proszku (zawiesiny?) do podłoża oraz własności ściągające i aseptyczne. Te ostatnie bowiem umożliwiały użycie sproszkowanego surowca jako medykamentu, kosmetyku lub substancji do garbowania skór. Niektóre z surowców poddano obserwacjom pod kątem części wymienionych cech.

Próbki przygotowano następująco: surowiec ucierany w mullitowym przez 15 minut zmieszano ze śliną i roz tarto na powierzchni dłoni. Warstewkę pozostawiono na cztery godziny, wykonując codzienne czynności i obserwując: a) stabilność kolorystyczną warstwy; b) własności kryjące; c) stabilność mechaniczną warstwy; d) własności ściągające. Określono je na podstawie subiektywnego odczucia ściągania skóry powierzchni dłoni. Przyjrano się także różnicy kolorystycznej skały nieutartej i utartej. Wyniki zestawiono w tabeli 13.1.

Z zestawienia cech utartych skał hematytowych (tabela 13.1) wynika, że choć podobne, charakteryzują się one różnymi własnościami. Żaden z surowców nie jest zdecydowanie niewłaściwy, biorąc pod uwagę wszystkie parametry. Bardzo dobre własności posiadać mogą utwory bardzo różne genetycznie, np. hydrotermalne (Bad Sulzburg), wietrzeniowe (Czerwona Góra) lub osadowe (Kvilice). Można przypuścić, że człowiek paleolityczny starannie dobierał surowce o określonych, potrzebnych mu do różnych celów właściwościach. Skąd pochodziły te skały i czy jakieś regiony były preferowane – na to odpowiedzieć mogą badania mineralogiczne.

Skala surowa a utarta – powtarzalność cech

W niniejszych rozważaniach założono, że być może istnieją przypadki, kiedy ucieranie nie do końca niszczy pierwotną strukturę skały, i że

¹ Do sproszkowania skały wyjściowej mogło być stosowane wstępne przegrzewanie (por. rozdział 5).

Tabela 13.1. Własności niektórych czerwonych surowców żelazistych wybranych losowo spośród zbioru prób. Znakiem (–) oznaczono brak odpowiednika kolorystycznego na skali Munsella (1991)

Loco	Barwa skały surowej	Barwa skały utartej	Barwa na powierzchni dłoni	Własności kryjące	Własności ściągające	Trwałość
Kasina Wielka	Średni brąz 5YR 4/4	Średni brąz 5YR 3/4	Średni brąz 5YR 4/4	Dobre	Umiarkowanie wyczuwalne	Bardzo dobra
Rożnów	Jasny brąz 5YR 5/6	Jasny brąz 5YR 5/6	Jasnobrązowa/pomarańczowa (–)	Dobre	Umiarkowanie wyczuwalne	Bardzo dobra
Glisne	Różowo-fioletowa 5R 5/4	Różowo-fioletowa 5R 5/4	Jasnobrązowa 10R 5/4	Dobre	Słabo wyczuwalne	Bardzo dobra
Wambierzyce Kalwaria	Średnia czerwień 5R 4/6	Średnia czerwień 5R 4/6	Średnia czerwień – pomarańcz 10R 6/6	Dość dobre	Złe	Dość dobra
Bad Sulzburg1	Jasny róż 5R 6/6	Jasny róż 5R 6/6	Jasny róż 5R 6/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Bad Sulzburg 6	Brązowo-czerwona 10R 4/6	Brązowo-czerwona 10R 4/6	Brązowoczerwona 10R 4/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Bad Sulzburg 7	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Kudowa 11.15	Wiśniowa 5R 2/6	Wiśniowa 5R 4/6	Wiśniowa 5R 6/6	Złe	Złe	Zła
Czerwona Góra	Brązowoczerwona 10R 4/6	Brązowoczerwona 10R 4/6	Brązowoczerwona 10R 4/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Krzeszów	Brązowoczerwona 10R 4/6	Różowoczerwony 10R 6/6	– Różowoczerwony 10R 6/6	Umiarkowane	Umiarkowane	Umiarkowana
Kvilice	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Paloznak 1	Brązowoczerwona 10R 4/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Paloznak 2	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowy	Różowy	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobra
Sławków	Brązowoczerwona 10R 4/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Różowoczerwony 10R 6/6	Umiarkowane	Umiarkowane	Umiarkowana
Baranów	Brązowoczerwona 10R 4/6	Brązowoczerwona 10R 4/6	Brązowoczerwona 10R 4/6	Bardzo dobre	Bardzo dobre	Bardzo dobre

w obrazie SEM będzie możliwe zaobserwowanie jej pozostałości. W połączeniu z danymi o wielkości krystalitów hematytu, składzie fazowym i chemicznym identyfikacja surowca proszku byłaby wtedy możliwa.

Dla rozwiązania tych kwestii przeprowadzono badania eksperymentalne. Czerwone skały żelaziste różnej genezy (tabele 13.2, 13.3) były uciera-

ne w młynku mullitowym przez 15 minut. Najdrobniejsza otrzymana frakcja była obserwowana pod mikroskopem skaningowym. Stosowano różne powiększenia: unifikacja powiększeń nie jest możliwa dla identyfikacji cech mikrostruktury ujawniających się na różnym poziomie szczegółowości. Cechy makroskopowe badanych skał oraz ich skład fazowy zestawiono w tabeli 13.2.

Powtarzalność cech morfologii skał surowych i utartych

Zaobserwowano różne stopnie zgodności morfologii skały wyjściowej i utartego z niej proszku (tabela 13.2, rys. 13.1–3):

1. Bardzo dobra zgodność cech proszku i skały macierzystej.

Ten przypadek zachodzi dla zmetamorfizowanej skały wulkaniczno-osadowej z Tvrdkova. Odpowiedniość ta widoczna jest zatem dla skał twardych.

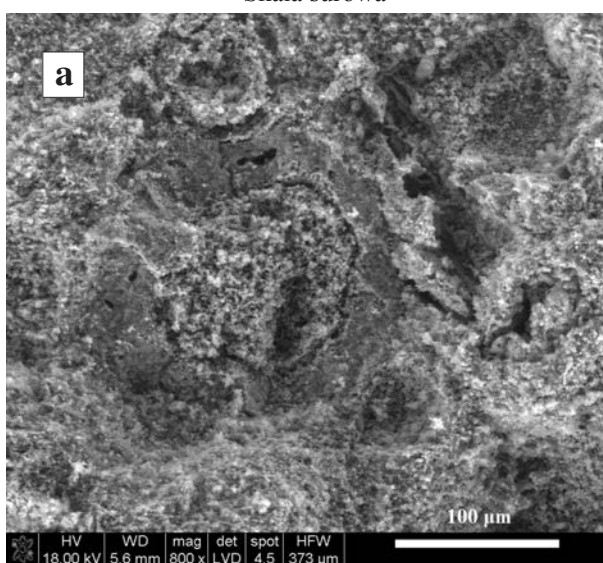
Skała z Tvrdkova pochodzi z warstwowanego złoża rudy hematytowo-kwarcowej reprezentującej jaspilitę Górnych Moraw (Tomšik 1993).

W obrazie SEM w obrębie pasm żelazistych ujawnia się krystaliczny pokrój tlenków żelaza z charakterystycznym oktaedrycznym pokrojem magnetytu lub martytu (Žaba 2003, 272). Istotną cechą mikromorfologii tej skały jest również obecność kwarcu z plamkami tlenków lub krzemianów żelaza. Proszki zachowują wymienione cechy mikromorfologii oraz skład chemiczny.

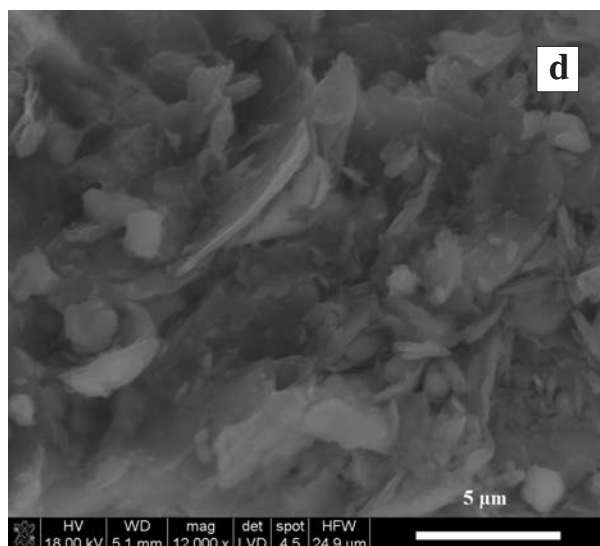
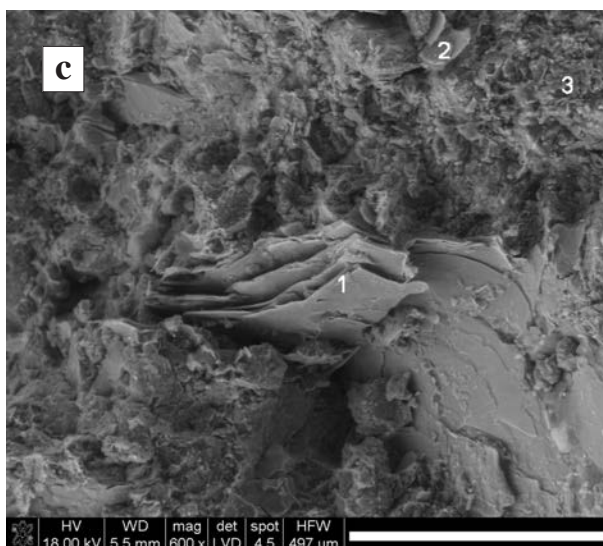
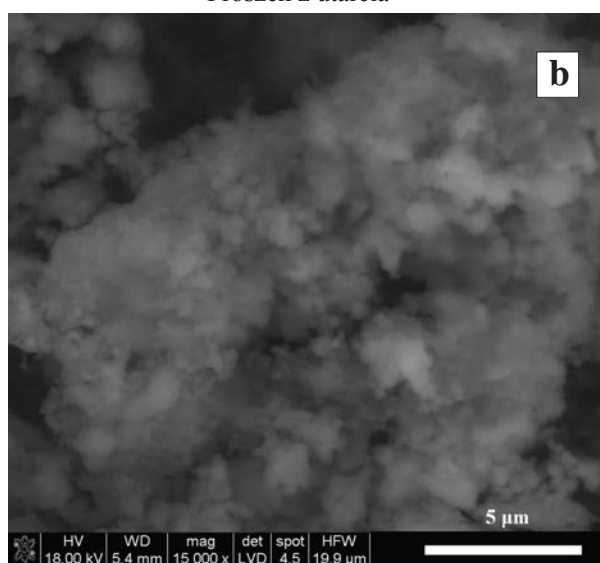
2. Podobieństwo zachowane częściowo, ale wciąż wyraźne.

Taki stopień podobieństwa zachowuje osadowa skała permska z Kvílic i Sławkowa. Obie są drobno-kryształiczne i miękkie. W mułowcu z Kvílic występuje dużo sztywnych blaszek wietrzejącego muskowitu

Skała surowa



Proszek z utarcia

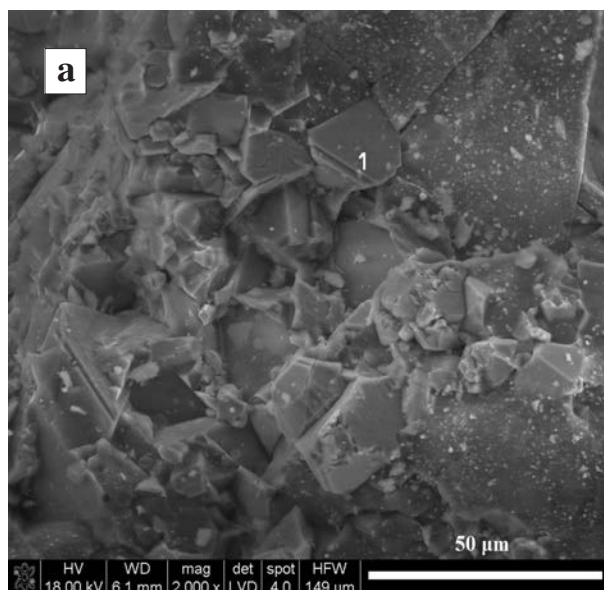


Rys. 13.1. Mikrofotografie par: surowiec–próbka utarta: a) Bečov porcelanit „ilasty”. Pierścieniowe struktury maghemitowe (?) w drobnoziarnistym, homogenicznym tle; b) Bečov, porcelanit „ilasty”. Drobnoziarnistość nadal widoczna, pierścienie uległy zniszczeniu; c) Kvílice. Sztywne blaszki wietrzejącego muskowitu lub chlorytu; d) Kvílice. Struktura sztywnych blaszek nadal się zachowuje. Punktami (tutaj i w przypadku innych fotografii) zaznaczono miejsca wykonania analiz EDS

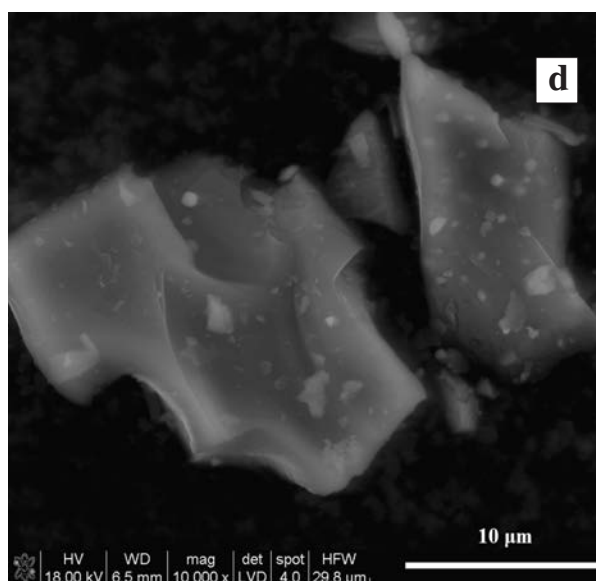
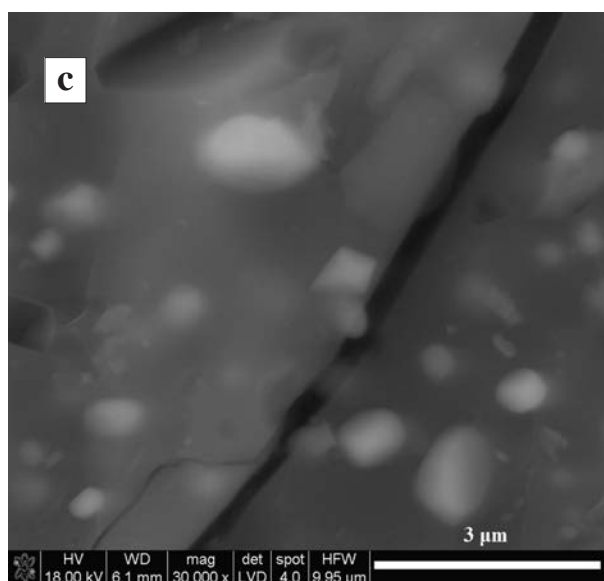
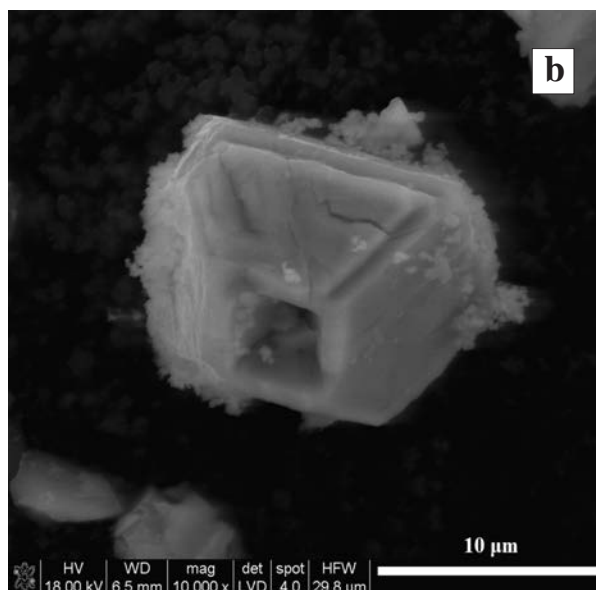
Tabela 13.2. Zestawienie cech makroskopowych i składu fazowego próbek nieutartych

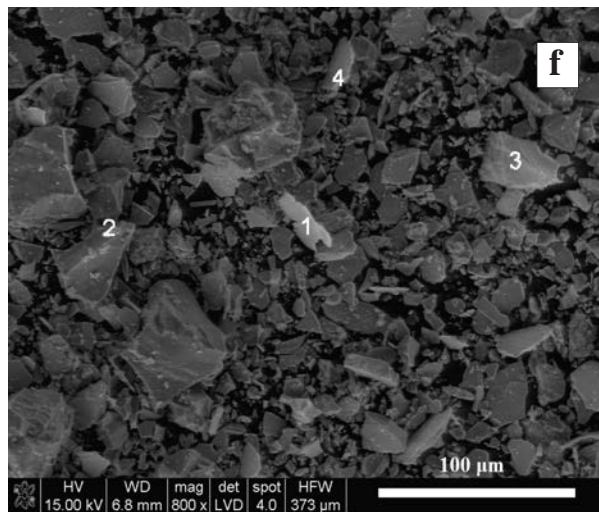
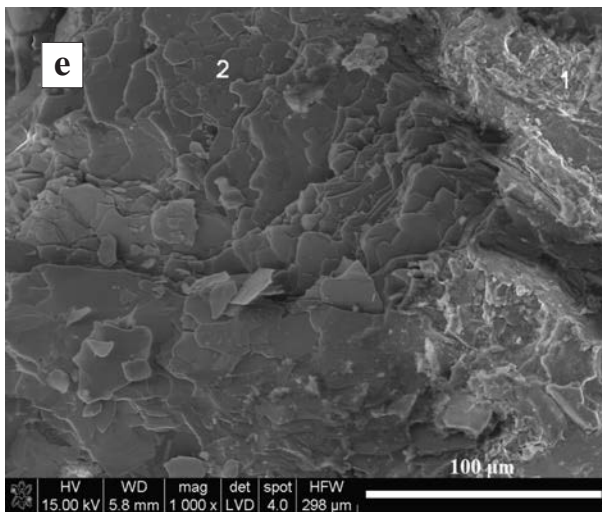
Lokalizacja/ Nazwa próbki	Barwa	Twardość	Zwiężłość	Skład fazowy i wielkość krystalitów hematytu
Bečov, porcelanit „ilasty”	Czerwona	1–2M	+++	Kwarc, krystobalit, hematyt, mullit, ilmenit, kaolinit, merwinit, ilmenorytul, crandallit, gibbsyt; 1300 Å
Kvílice	Różowoczerwona	1M	+++	Kwarc, kalcyt, kaolinit 1Md, muskowit, hematyt, albit, mikroklin; 260 Å
Tvrdkov	Wiśniowa	5–6M	+++	Kwarc, hematyt, magnetyt, hydroksyapatyt (ślady); 5420 Å
Myślachowice	Brązowoczerwona	1M	+	Kwarc, K-skaleń, plagioklaz, hematyt, illit, smektyt, faza amorficzna; 3000 Å
Sławków	Brązowoczerwona	1M	++	Kwarc, kaolinit 1Md, illit, hematyt, dolomit, klinochlor; 230 Å
Czerwona Góra	Brązowoczerwona	1M	++	Kalcyt, kwarc, kaolinit, illit, hematyt, mikroklin, dolomit, klinochlor; 400 Å

Skala surowa



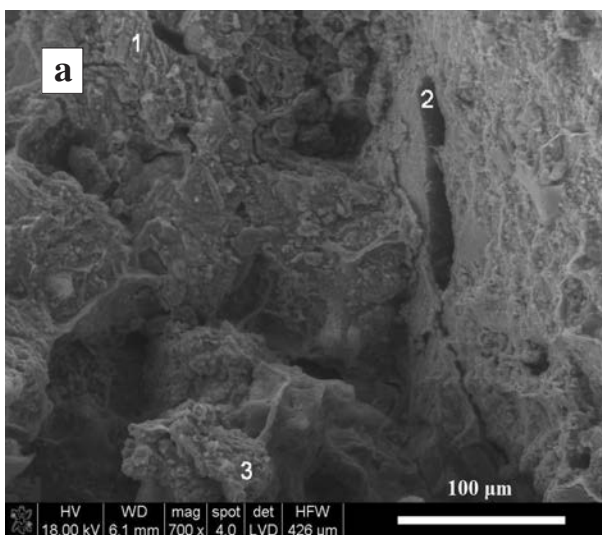
Proszek z utarcia



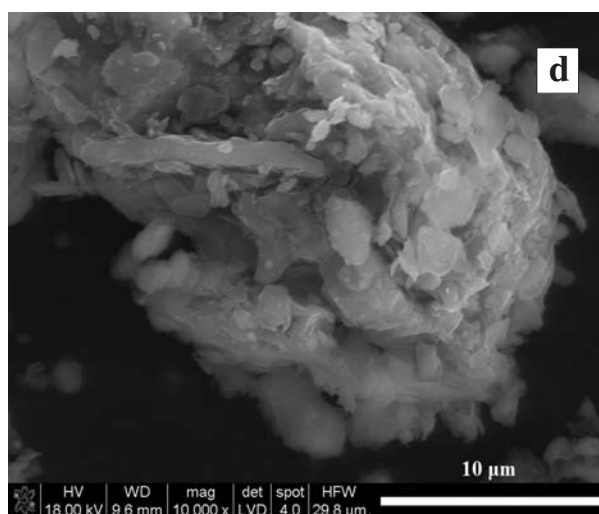
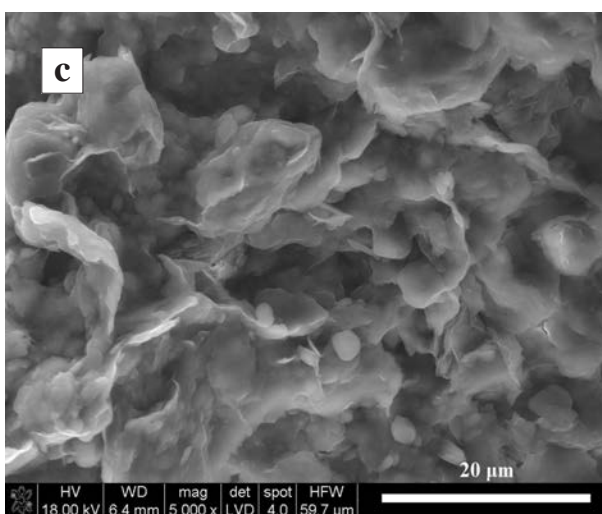
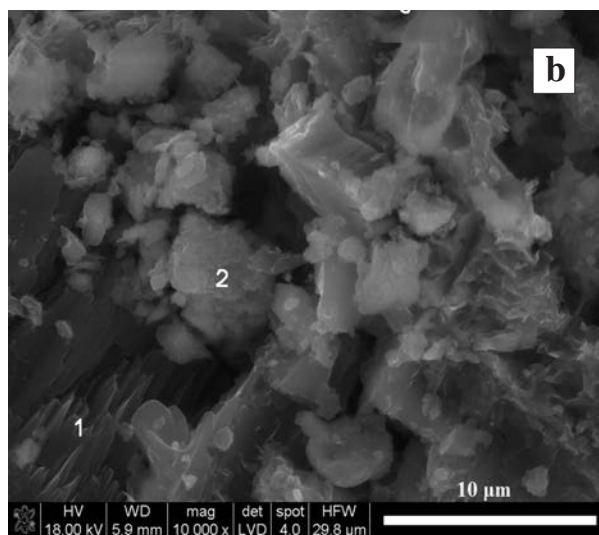


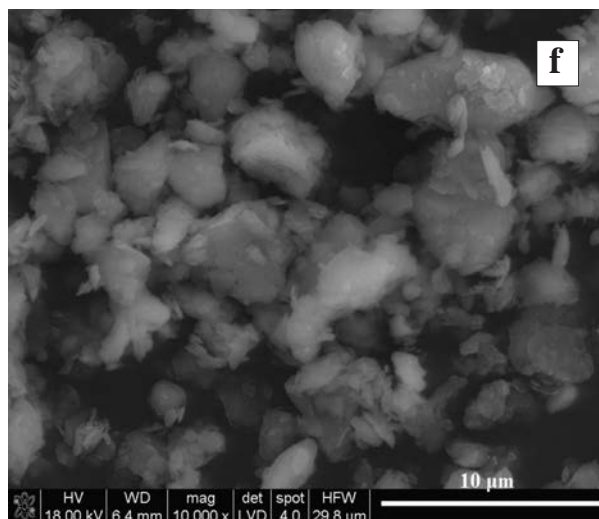
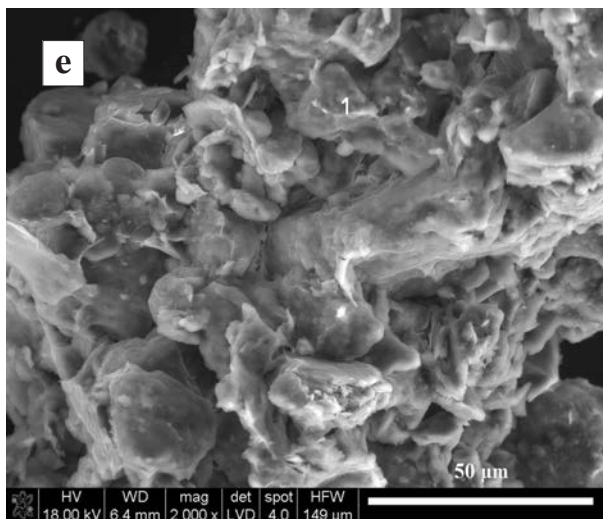
Rys. 13.2. Mikrofotografie par: surowiec–próbka utarta, cd.: a) Tvrdkov. Oktaedryczne kryształy magnetytu lub martytu (p. 1); b) Tvrdkov. Po utarciu zachowują się oktaedryczne kryształy; c) Tvrdkov. Plamistość (skupienia tlenków żelaza) na powierzchni kwarcu; d) Tvrdkov. Po utarciu na pojedynczych ziarnach nadal widoczna plamistość; e) Typ Lahn-Dill, Dz-35. Drobne blaszki ciasno upakowanego hematytu. W p. 1 – kwarc, w p. 2 – hematyt; f) Typ Lahn-Dill, Dz-35. Blaszkki hematytu zachowują się

Skala surowa



Proszek z utarcia





Rys. 13.3. Mikrofotografie par: surowiec–próbka utarta, cd.: a) Myślachowice. Gruzłowata, bezładna tekstura zwietrzelin; b) Myślachowice. Chaotycznie ułożone składniki, obecność zwietrzałego skalenia (p. 1) wskazuje na zwietrzelinę. W p. 2 krzemionka ze związkami glinu, w p. 3 glinokrzemian potasu z wyraźną koncentracją Fe; c) Sławków. Blaszkowa struktura; d) Sławków. Blaszkowa struktura nadal widoczna; e) Czerwona Góra. Chaotyczna, gruzłowa tekstura, blaszki; f) Czerwona Góra. Blaszkki nadal widoczne

witu oraz chlorytu, które to blaszki zachowują się po utarciu. Również blaszkowa morfologia zachowuje się w proszku z surowca ze Sławkowa.

3. Podobieństwo częściowe i nikłe.

Ten przypadek zachodzi dla zwietrzałego tufu filipowickiego oraz innych skał silnie zwietrzałych i utartych z nich proszków (próbka Myślachowice, spoiwo konglomeratu permskiego z Czerwonej Góry) oraz skał naturalnie zmienionych termicznie: porcelanitu mułowcowo/iłowcowego z Bečova.

W skałach sproszkowanych widoczne są nadal autigeniczne minerały ilaste oraz zwietrzałe skalenie lub amfibole. W obu próbkach, surowej i sproszkowanej, zauważalna jest luźna struktura i blaszkowe fazy. Ucieranie nie zmienia wielkości krystalitów hematytu. Pomiar tego parametru może być trudny w przypadku bardzo małych ilości prób (np. pigmentów).

Na rys. 13.1–3 zestawiono w parach „surowiec–utarty proszek” mikrofotografie SEM dla wymienionych wyżej surowców.

Podsumowanie

Czerwone proszki żelaziste identyfikowane na stanowiskach archeologicznych mogą pochodzić z: a) intencjonalnie utartych twardych skał macierzystych o różnej genezie; b) procesów celowej obróbki surowca innych niż ucieranie (np. przepalanie); c) utartej zwietrzałej części skał macierzystych; d) rozdrobionej (bez ucierania) zwietrzliny, e) natural-

nie zdezintegrowanych czerwonych surowców żelazistych (por. rozdział 5). Gdyby istniała możliwość ujawnienia cech skały macierzystej na podstawie obserwacji mikrostruktury skały utartej, to możliwe stałoby się wskazanie typu surowców użytych np. do malowania.

Na podstawie badań mikrostruktury w obrazie SEM zaobserwowano, że pary: próbka surowa–próbka utarta są podobne na następujących poziomach:

- ogólnej mikrostruktury – tak jest dla utartych zwietrzelin i surowców dotkniętych procesami hipergenicznymi (próbki Myślachowice, Ostrzyca, Czerwona Góra); zachowują się blaszki minerałów ilastych i wietrzejących mik (Kvilice, Sławków); wiele cech może jednak ulec zatarciu, jak np. pierścieniowe struktury czy szczątki roślin w „ilastym” porcelanicy z Bečova,
- specyficznej morfologii hematytu (próbka Tvrdkov).

Uzupełniające informacje pochodzą z badań:

- wielkości krystalitów hematytu – parametr ten jest szczególnie użyteczny dla badań proszków, nie zmienia się bowiem w trakcie ucierania trwającego krócej niż kilkanaście godzin (Gonzales *et al.* 2000),
- składu fazowego – dla niektórych grup skał, zwłaszcza metamorficznych, jest on bardzo charakterystyczny (np. próbka Bečov),
- składu chemicznego – dane z pomiarów metodą EDS mogą być jednak niemiarodajne dla skał pod tym względem niehomogenicznych (takim przypadkiem jest porcelanit „ilasty” z Bečova).

Zatem dla części przebadanych par próbek obserwuje się powtarzalność cech mikrostruktury w obrazie SEM. Jednak wnioskowanie o rodzaju skały wyjściowej obarczone jest niepewnością wynikającą z następujących czynników: a) naturalnej zmienności surowca; b) tego, iż surowcem mogła być zwietrzelina, która w znacznej mierze utraciła cechy skały macierzystej; c) wpływu procesów postdepozycyjnych na mikroartefakt; d) innych niż ucieranie procesów przetwarzania proszku (zmie-

szania ze spoiwem, z innym surowcem, przepaleniem surowca przed jego sproszkowaniem); e) innych niż w eksperymencie warunków ucierania (np. dłuższego czasu).

W odniesieniu do artefaktów rekonstrukcję skały wyjściowej na podstawie cech mikrostruktury (wspomaganej informacją o wielkości kryształitów hematytu) można przeprowadzać jedynie w oparciu o dokładną znajomość kontekstu, gdy próbka pobrana jest z miejsc, gdzie utarcie zaistniało.

14. CECHY PRZEGRZANYCH CZERWONYCH SUROWCÓW ŻELAZISTYCH

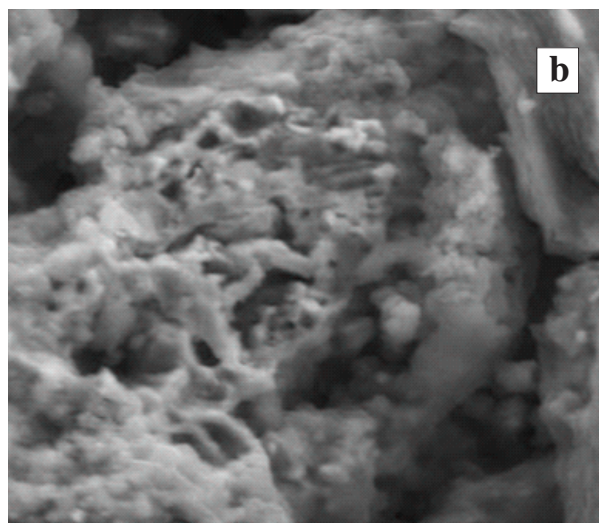
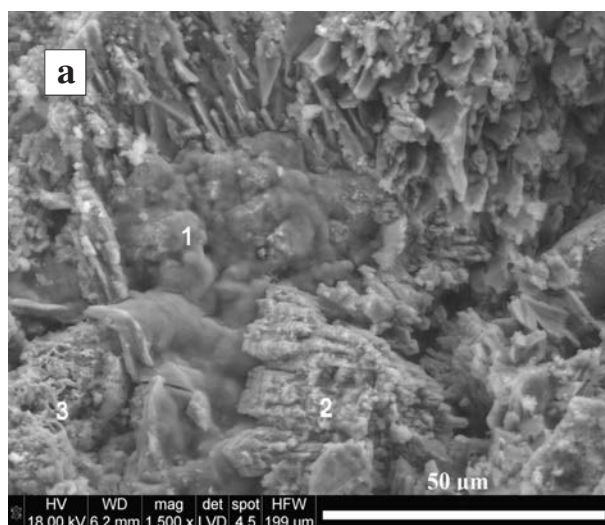
Niektóre czerwone surowce żelaziste znajdowane na stanowiskach archeologicznych mogły powstać wskutek celowego przegrzewania, np. w celu otrzymania czerwonego hematytu lub przypadkowego przepalania (por. rozdział 5). Analizie przegrzanych lub podejrzewanych o przegrzanie czerwonych surowców żelazistych powinny towarzyszyć następujące pytania: a) jakie cechy lub zespoły cech mogą wskazywać na fakt przegrzania; b) co było pierwotną substancją (surowcem); c) w jakich warunkach zaszedł ten proces; d) jaki mógł być cel przegrzewania i co na to wskazuje? Wylaniają się zatem przynajmniej cztery obszary możliwości identyfikacji przepaleń: a) kontekst (np. obecność przedmiotu w ognisku); b) cechy faz towarzyszących (zauważalne przemiany, np. pojawienie się faz wysokotemperaturowych); c) cechy hematytu: pokroju i wielkości kryształitów; d) cechy mikrostruktury całej próbki.

Obserwacjom poddano mikrostrukturę skał powstałych w warunkach metamorfizmu termicz-

nego (porcelanitu i ignimbrytu) oraz syntetycznego hematytu. Przedstawiono rezultaty przegrzewania czterech próbek kryptokrystalicznych skał hematytowych w warunkach zbliżonych do funkcjonującego ogniska.

Skały powstałe w warunkach metamorfizmu kontaktowego

Takimi skałami są porcelanity z naturalnego odsłonięcia w Bečovie. Skała ta jest mułowcem lub iłowcem, który uległ naturalnemu pożarowi (pożarom) węgla brunatnego. Została ona częściowo opisana w pracy autorki i Kolegów (2011), gdzie zwrócono uwagę na bardzo duży rozmiar kryształitów hematytu (1300 Å) w stosunku do bardzo drobnej, homogenicznej struktury minerału oraz na obecność faz wysokotemperaturowych [mullitu $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ i merwinitu $Ca_3Mg(SiO_4)_2$], jak i skrzemionkowanych szczątków roślin naczynio-



Rys. 14.1. Mikrofotografie porcelanitu: a) w p. 1 – Si, Al (prawdopodobnie mullit) z niewielką ilością Fe, Mg, K, Ca, w p. 2 – Ca (prawdopodobnie kalcyt), w p. 3 – Fe, Si, Al (hematyt z niewielką ilością glinokrzemianów); b) powiększony hematyt z obszaru oznaczonego p. 3.

Obraz SEM, powiększenie cyfrowe

wych. Obecność mullitu wskazuje na oddziaływanie wysokiej temperatury, co najmniej 900°C (Szymański 1997, 161), przez pewien czas, może nawet kilku(nastu) dni. Mikrostruktura skały jest chaotyczna (fazy mineralne i wspomniane szczątki roślin są rozmieszczone nieregularnie), ale mało porowata. Hematyt nie ujawnia żadnego określonego pokroju, niemniej jednak jego skupienia charakteryzują się wyraźnymi granicami (rys. 14.1 a–b).

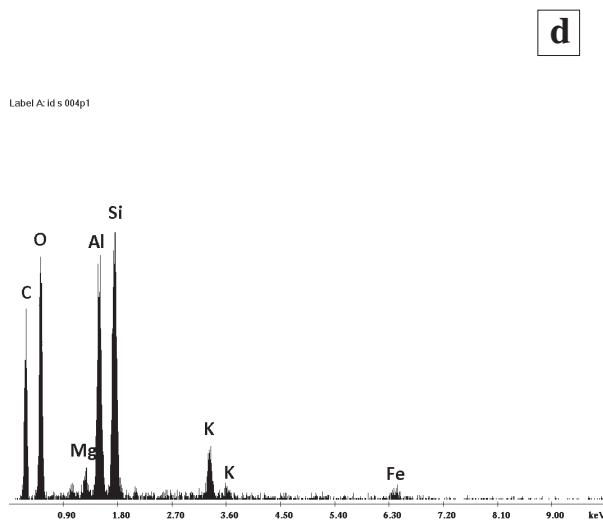
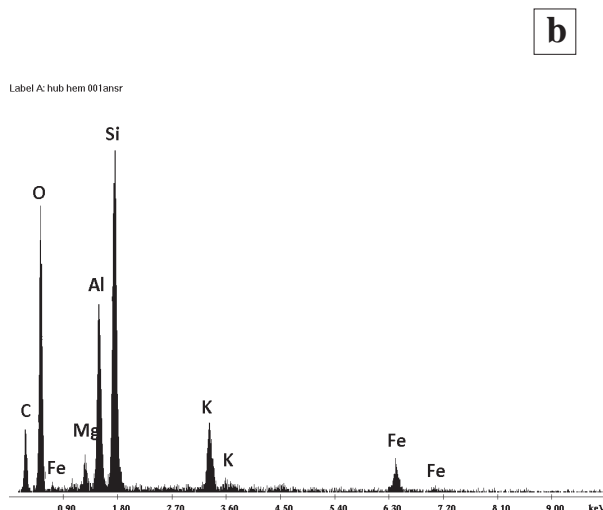
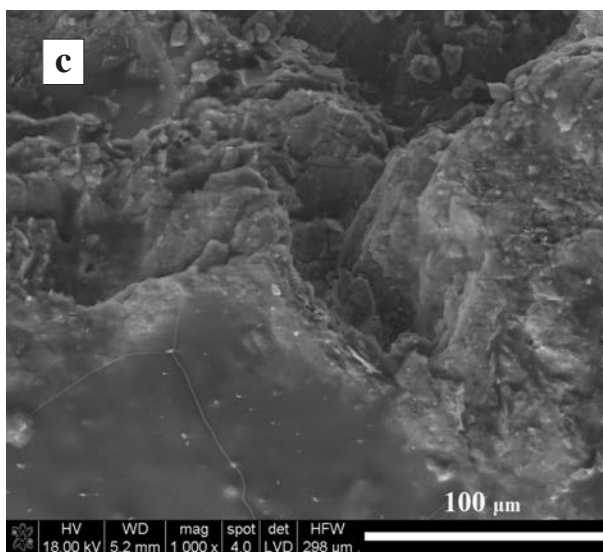
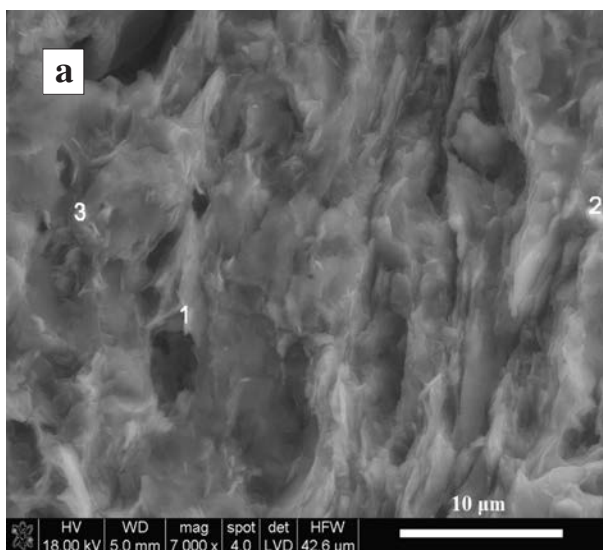
Skałą, która powstała także dzięki oddziaływaniu wysokiej temperatury, jest skarn z nieistniejącego już odsłonięcia w Miękinii koło Krakowa. Powstał on na kontakcie skałkarbonu z porfirem (riodacytem lub trachyandezytem) (Lewandowska 2009). Hematyt koncentruje się w skupiskach wskazujących na jego związek z wietrzejącymi minerałami ilastymi (rys. 10.9 e–f; 10.12 a). Prawdopodobnie jednak są to skupienia współcześnie wietrzejącej skały, a nie hematytu autogenicznego, którego obecności nie zaobserwowano. W skałe zaobserwowano hydrogrossular. Jest to minerał, któ-

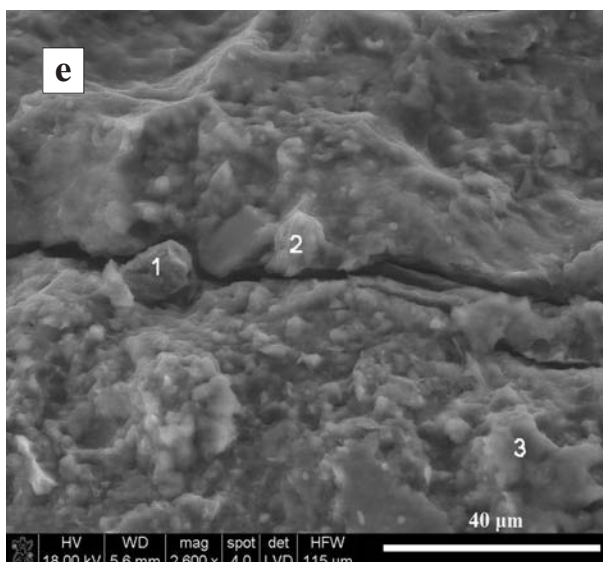
ry może powstawać już w ok. 150°C (Pytel 2013, 334), w warunkach naturalnych w ok. 300°C (Żabiński 1966, 14).

W tufie filipowickim (lub ignimbrycie, próbka Myślachowice) hematyt jest kryptokrystaliczny. Skała jest gruzłowata, powierzchnie skaleni są silnie zwierzałe. Gdyby nie bardzo duże krystality hematytu (3000 Å) skała mogłaby być zaklasyfikowana jako „zwykła” polimineralna zwierzelina, dotknięta procesami pedogenicznymi (rys. 14.2e).

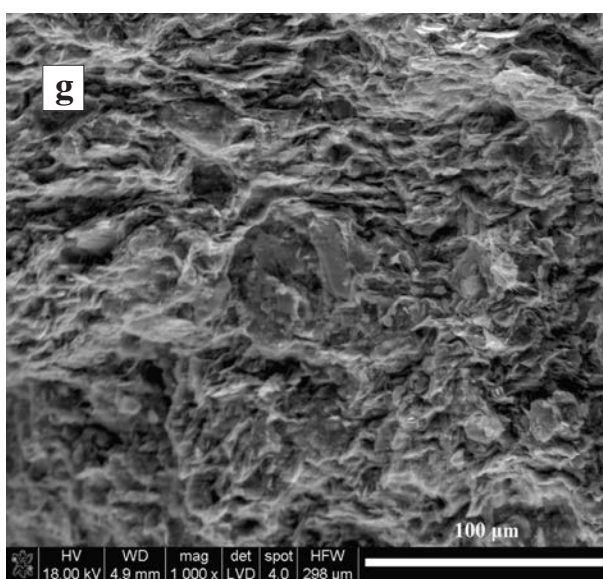
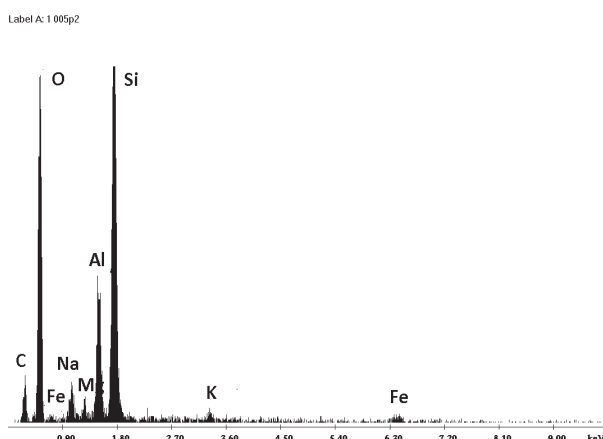
Syntetyczny hematyt POCh

Ten syntetyczny hematyt, którego sposób wytwarzania objęty jest niestety tajemnicą firmy, charakteryzuje się dużą wielkością krystalitów (1840 Å) oraz grudkowym i tabliczkowym pokrojem. Tabliczki nie mają wyraźnie zdefiniowanych krawędzi (rys. 10.12 a). Struktura próbki jest homogeniczna. Bardzo prawdopodobne, że jednym z czynników prowadzących do powstania $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

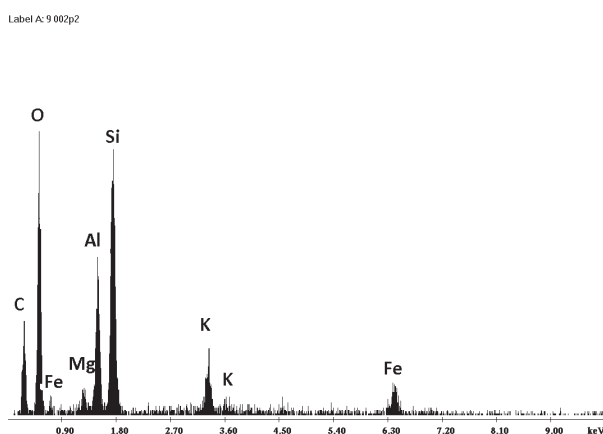




f



h



Rys. 14.2. Mikrofotografie surowych próbek w obrazie SEM i widma EDS:

- a) Hubina. Zmetamorfizowany lupek. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS, wyniki są bardzo podobne; b) widmo EDS średniego składu chemicznego próbki Hubina; c) Črknica. Zmetamorfizowany lupek. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS, wyniki są bardzo podobne; d) widmo EDS średniego składu chemicznego próbki Črknica; e) Myślachowice. Zwietrziała skała wulkaniczna. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS; f) widmo EDS średniego składu chemicznego próbki Myślachowice odpowiadające wynikom analiz w p. 2, 3. W p. 1 – skupienie związków Fe-Ti; g) Glisne. Pstry lupek, zwietrzelina; h) widmo EDS średniego składu chemicznego próbki Glisne

była temperatura co najmniej ok. 100°C, ponieważ taki jest sposób otrzymywania większości współczesnych sztucznych pigmentów hematytowych.

Badania eksperymentalne

Kilka rodzajów czerwonych skał żelazistych: skałę osadową (Glisne), zwietrzały tuf filipowicki (lub ignimbryt, próbka Myślachowice), zmetamorfizowany czerwony lupek (Črknica, Hubina (Rys. 14.2)), ogrzewano w płytkich tyglach w postaci

niewielkich grudek wielkości ok. 5 mm w rozgrzanym, nieprzerwanie pracującym palenisku kominka przez 2 i 12 godzin. Atmosfera była utleniająca o różnej intensywności dostępu tlenu. Palenisko opalane było drewnem sosnowym i świerkowym. Temperaturę osiąganą w palenisku szacuje się maksymalnie na ok. 800°C (przy średniej ok. 350°C) (Godin... 2006) i taką wartość musiała ona osiągać w przypadku przepalania 12-godzinnego.

Po dwóch godzinach przegrzewania w palenisku kominka próbki były bardziej miękkie (Myśla-

Tabela 14.1. Zestawienie cech surowców przegrzanych eksperymentalnie w palenisku domowym (kominku). Obserwacje makroskopowe

Próbka	Kontekst geologiczny	Cechy makroskopowe przed przegrzewaniem (barwa, twardość, zwięźłość)	Cechy makroskopowe po 2 godzinach przegrzewania (barwa, twardość, zwięźłość)	Cechy makroskopowe po 12 godzinach przegrzewania (barwa, twardość, zwięźłość)
Glisne	Pstre łupki karpackie, skała zwietrzała	10R 5/4, czerwonościwniowa 1–2 w skali Mohsa, krucha	10R 5/4, czerwonościwniowa, 1–2 w skali Mohsa, miękka, łatwo ulegająca dezintegracji	10R 4/6, czerwonościwniowa, 1–2 w skali Mohsa, spójna, zbita
Myślachowice	Zwietrzałe wulkanity permskie	10R 4/6, czerwonościwniowa, 3 w skali Mohsa, łuszcząca się, krucha	10R 5/4, czerwonościwniowa, 2–3 w skali Mohsa, bardzo krucha	10R 3/4, ciemnościwniowa, 6 w skali Mohsa, łupliwa
Hubina	Zmetamorfizowane czerwone łupki	5R 4/2, ciemnościwniowa, 5 w skali Mohsa, umiarkowanie łupliwa	5R 3/4, różowociwniowa, 4–5 w skali Mohsa, umiarkowanie łupliwa	5R 5/4, wiśniowa, 5 w skali Mohsa, łupliwa
Črknicia	Zmetamorfizowane czerwone łupki	5R 5/4, różowociwniowa 3–4 w skali Mohsa, łupek spoisty	5R 3/4, czerwonościwniowa, 3–4 w skali Mohsa, bardzo krucha	5R 3/4, różowociwniowa, 1–2 w skali Mohsa, krucha

Tabela 14.2. Zestawienie cech próbek surowych (przed eksperymentem): skład fazowy i wielkość krystalitów hematytu

Próbka	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu
Glisne (skała zwietrzała)	Kwarc, illit, hematyt, albit, klinochlor	850 Å
Myślachowice	Kwarc, plagioklaz, hematyt, apatyt, smektyt, faza amorficzna	3000 Å
Hubina	Kwarc, dolomit, illit, hematyt, plagioklaz, faza amorficzna	1500 Å
Črknicia	Kwarc, illit, hematyt, chloryt, plagioklaz, K-skaleń, faza amorficzna	1600 Å

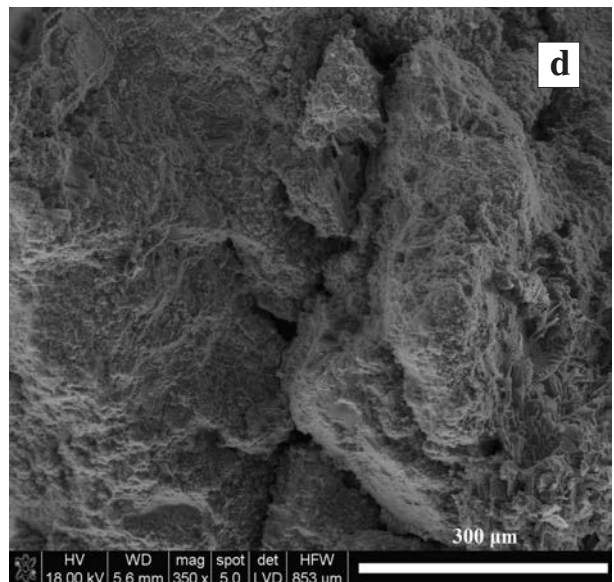
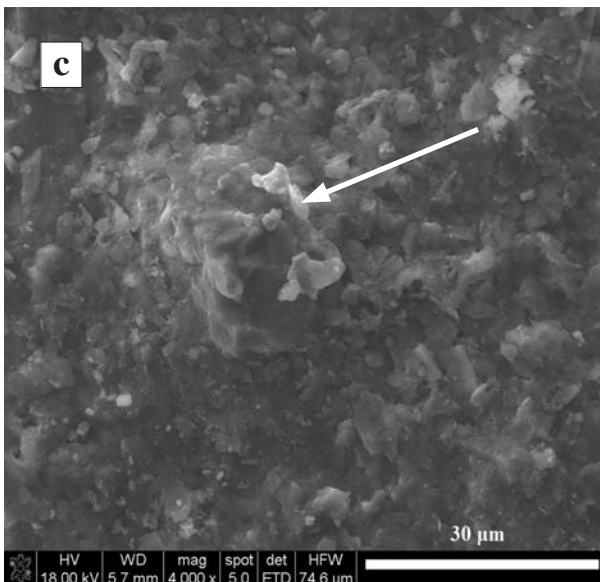
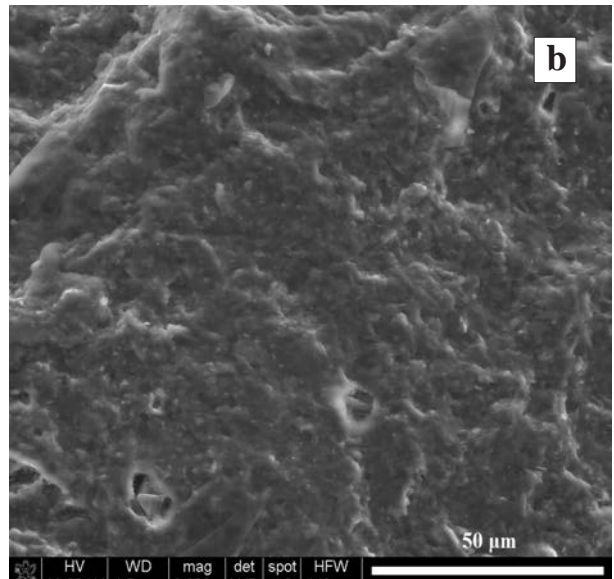
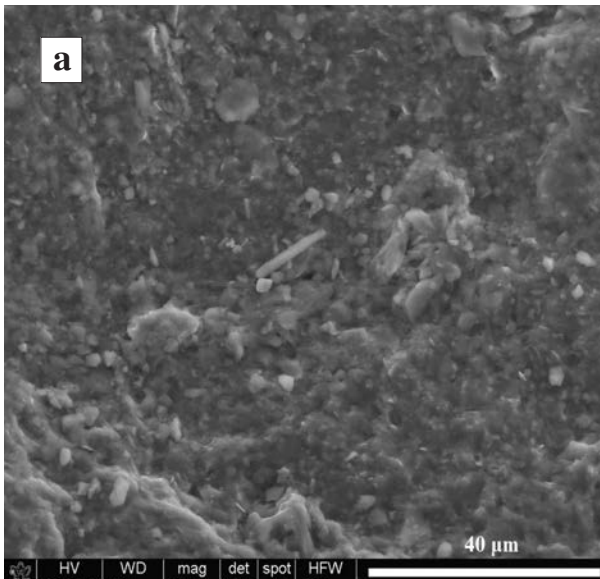
Tabela 14.3. Porównanie składu fazowego próbek po 2 i 12 godzinach przegrzewania w palenisku kominika

Próbka	2 godziny przegrzewania		12 godzin przegrzewania	
	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu
Glisne	Kwarc, plagioklaz, illit, chloryt, hematyt, mieszanopakietowy Ch/S I I/S	500 Å	Kwarc, illit, albit, hematyt, klinochlor, chlorapatyt	400 Å
Myślachowice-Płoki	Kwarc, K-skaleń, plagioklaz, hematyt, illit, smektyt, faza amorficzna	1100 Å	Kwarc, plagioklaz, hematyt, apatyt, faza amorficzna	1500 Å
Hubina	Kwarc, illit, hematyt, dolomit, chloryt, faza amorficzna	4000 Å	Kwarc, illit, hematyt, chloryt, dolomit, K-skaleń, plagioklaz, faza amorficzna	1200 Å
Črknicia	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit, dolomit, muskowitz lub illit, faza amorficzna	1100 Å	Kwarc, plagioklaz, chloryt, illit, hematyt, faza amorficzna	1280 Å

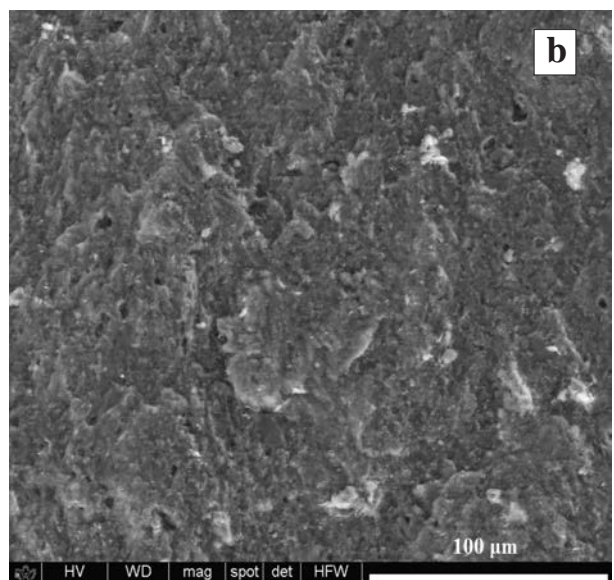
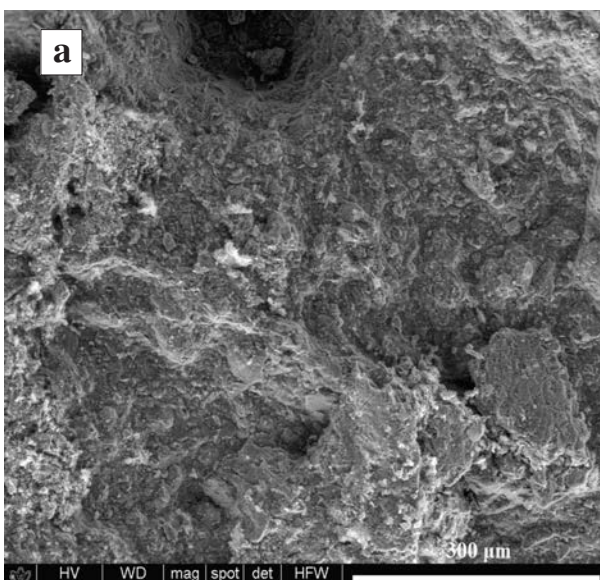
chowice, Hubina) lub nie zmieniły się pod względem twardości. Zmniejszyła się ich spoistość (Črknicia) albo też pozostała na dawnym poziomie, podobnie barwa: zmieniła się w niewielkim stopniu lub nie uległa zmianie (tabela 14.1).

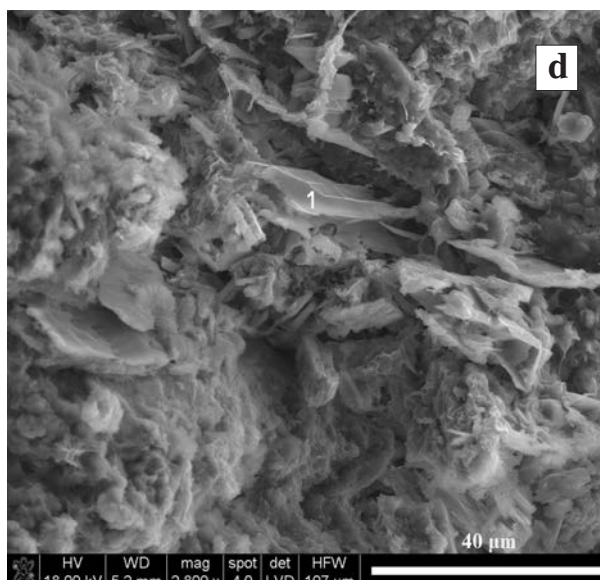
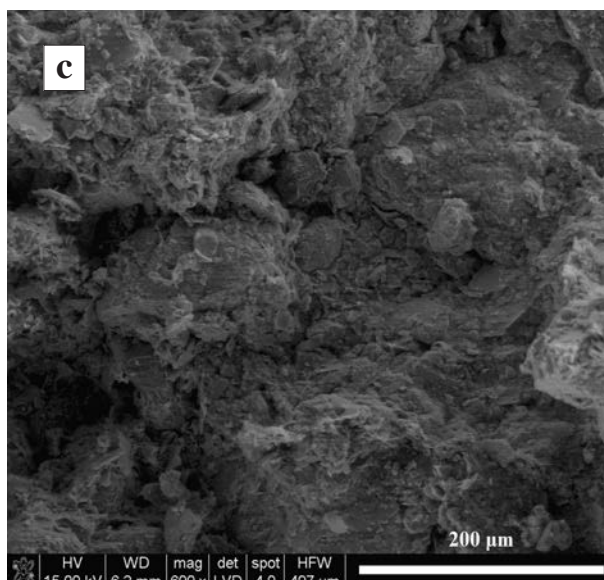
Próbki przegrzewane w palenisku kominika przez 12 godzin makroskopowo różnią się

wyraźnie od materiału wyjściowego. Są one bardziej (Glisne) lub mniej spoiste (Črknicia), zmienia się także ich twardość: są bardziej miękkie (Črknicia) lub twardsze (Myślachowice). Barwa zmieniła się we wszystkich przypadkach (tabela 14.1). Rezultaty przegrzewania są jednak mało spektakularne. Najprawdopodobniej nie byłyby



Rys. 14.3. Mikrofotografie próbek przegrzanych przez 2 godziny w palenisku kominka. Mikrostruktura w obrazie SEM: a) Glisne; b) Hubina; c) Črknica, w centrum związki Ca i P (z popiołu drewna); d) Myślachowice





Rys. 14.4. Mikrofotografie próbek przegrzewanych przez 12 godzin w palenisku kominka:
 a) Glisne; b) Hubina; c) Črknica; d) Myślachowice. W p. 1 – glinokrzemian wapnia i sodu (popiół?)

możliwe do uchwycenia wśród materiału archeologicznego.

Obraz mikromorfologii surowych próbek oraz ich skład fazowy i wielkość krystalitów hematytu przed przegrzewaniem przedstawiono na rys. 14.1 i w tabeli 14.2, po przegrzewaniu – na rys. 14.2 i 14.3 oraz w tabeli 14.3. Fotografije 14.1 a–b publikowano w pracy autorki z 2012 r.

Spektroskopia Ramana

Widma ramanowskie zarejestrowano dla trzech par próbek surowych i przegrzewanych przez 12 godzin (rys. 14.4). W surowej próbce Glisne (rys. 14.4 a–b) zarejestrowano przede wszystkim pasmo 462 cm^{-1} kwarcu. Bardzo słaby sygnał goethytu mógłby być przypisany pasmom 210 i 268 cm^{-1} . Pasma 1364 cm^{-1} może wynikać z obecności substancji organicznej, może pochodzić również od goethytu (<http://ruff.info>). Na widmie próbki przegrzanej w ogóle nie udało się zarejestrować jego sygnału. Struktura kwarcu uległa dezintegracji. Zanikły pasma 210 i 286 cm^{-1} .

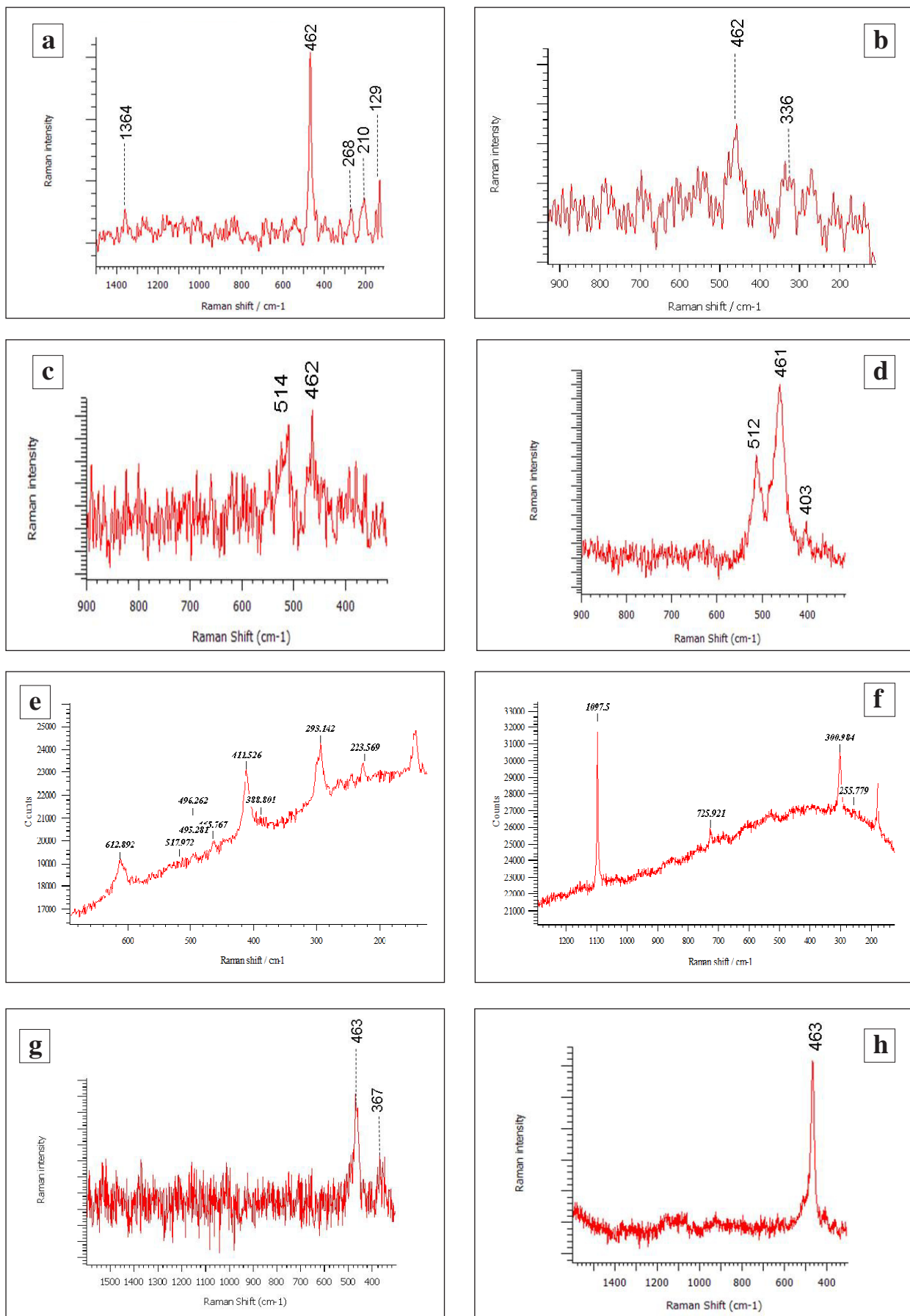
W próbce Myślachowice (rys. 14.4 c–d) wcale nie zarejestrowano hematytu. Natomiast w próbce surowej i przegrzanej obecne są pasma 514 (512) cm^{-1} oraz 462 (461) cm^{-1} . Pasma próbki przegrzanej wskazują na bardzo wyraźny wzrost krystaliczności pierwotnych składników skały. Pasma te można przyporządkować skaleniu sodowemu i kwarcowi (<http://ruff.info>).

Widmo surowej próbki z Hubiny (rys. 14.4 e–f) ujawnia wyraźnie hematyt (wąskie pasma 113 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 613 cm^{-1}). Pasma 294 cm^{-1} moż-

na przypisać zarówno hematytowi, jak i dolomitowi (choć nie zarejestrowano dolomitowego pasma 1100 cm^{-1}). Widmo próbki przegrzanej jest odmienne (brak w nim pasm hematytu): pokazuje wyraźne pasmo 180 cm^{-1} (węglanów), 293 cm^{-1} (również), 730 cm^{-1} oraz dolomitowe 1100 cm^{-1} (<http://ruff.info>). Obserwuje się zatem wzrost ilości dolomitu kosztem kalcytu i wzrost krystaliczności jego struktury.

W próbce z Črknicy (rys. 14.4 g–h) rezultat przegrzewania widoczny na widmie ramanowskim jest taki jak w przypadku próbki z Myślachowic.

Surowa skała z Glisnego, zwierzelina pstrych łupków, złożona jest z kwarcu, illitu, albitu, hematytu i klinochloru. Mikrostrukturalnie (w obrazie SEM) jest ona porowata, powszechnie są zwietrzałe skalenie. Po 2 i 12 godzinach skład fazowy zasadniczo się nie zmienia. Warto zauważyć, że pozostaje illit. Chlorapatyt powstał najprawdopodobniej z popiołów roślinnych. Maleje rozmiar krystalitów hematytu. Cała próbka homogenizuje się wskutek spieczenia już po 2 godzinach przegrzewania, w obrazie SEM poszczególne składniki są w niej trudno rozróżnialne. Po 12 godzinach następuje częściowy rozpad tej homogenicznej struktury, widoczne są kanały: być może powstałe wskutek cyrkulacji gazów. Zidentyfikowano nieorganiczne, węglanowe popioły pochodzące z mineralnych składników drewna opałowego. Rozmiar krystalitów hematytu maleje (rys. 14.6). Struktura kwarcu po 12 godzinach uległa dezorganizacji. W pstrych łupkach z okolic Sanoka badanych przez Stocha i Bahranowskiego (1976) wszystkie przemiany fazowe i istotne prze-



Rys. 14.5. Widma ramanowskie przegrzewanych surowców:

a) Glisne surowe; b) Glisne 12 h; c) Myślachowice surowe; d) Myślachowice 12 h; e) Hubina surowe; f) Hubina 12 h; g) Črknica surowe; h) Črknica 12 h

miany strukturalne (pojawianie się nowych faz) zaczęły zachodzić dopiero powyżej 900°C.

W surowym materiale z Myślachowic występują zwietrzałe skalenie, igłowy apatyt, minerały blaszkowe. Struktura skały jest luźna. Obecne są też kryptokrystaliczne/amorficzne polewy glinokrzemianów. Po przegrzewaniu mikrostruktura pomimo wyraźnych zmian makroskopowych wydaje się niezmienną. Nie zaobserwowano przemian fazowych. Zmniejszył się natomiast rozmiar krystalitów hematytu (pomiar dla próbki przegrzewanej przez 2 godziny nie został przeprowadzony, ponieważ uległa ona znacznej destrukcji). Przyczyną wyraźnego wzrostu twardości próbki jest rekrystalizacja kryptokrystalicznego kwarcu i skalenia, co ujawnia widmo ramanowskie.

Skała surowa z Hubiny złożona jest głównie z minerałów blaszkowych i hematytu przerośniętego dolomitami i ankerytem. Tekstura jest dość luźna, wyraźnie równoległa. Fazy magnezowe występują homogenicznie w całej próbce, podczas gdy fazy wapniowe obecne są w sposób bardziej zróżnicowany. Po przegrzaniu obraz SEM zmienia się całkowicie. Skała staje się bardzo zbita, homogeniczna, obecne są w niej owalne kanały (rezultat migracji gazów?), fazy wapniowe znikają. Znajdujemy potwierdzenie tego zjawiska na widmie ramanowskim (rys. 14.5 e–f). Jednak na poziomie detekcji metodą XRD skład fazowy pozostaje bez zmian. Nie ma faz wysokotemperaturowych pojawiających się wskutek termicznej dysocjacji dolomitu ok. 600°C (Trindade *et al.* 2009), niewykluczone, że obecność hematytu wpłynęła na przesunięcie granicy tej dysocjacji w kierunku wyższych temperatur. Następuje zatem homogenizacja składu fazowego prawdopodobnie wskutek inkorporacji MgO w strukturę kalcytu (Beruto *et al.* 2003). Wielkość krystalitów hematytu po 2 godzinach radykalnie rośnie, po 12 godzinach – maleje, prawdopodobnie ich nukleacja i wzrost zostały zahamowane wskutek zmniejszenia się dyfuzji gazów (Nodari *et al.* 2007). Dolomit na widmie ramanowskim próbki przepalanej przez 12 godzin jest widoczny jako minerał o wyraźnej strukturze krystalicznej.

Skała surowa z Črknicy złożona jest głównie z minerałów blaszkowych, zbitych, ale miejscami chaotycznie ułożonych. Obecna jest tutaj substancja organiczna tworząca amorficzną „polewę”. Przegrzewanie wywołało zmiany: choć stopień zwięzłości w obrazie mikroskopowym nie zmienił się, to jednak widoczne są ślady spiekania. Pojawiły się szczątki organiczne o specyficznych kształtach (rybiego szkieletu, tabliczek), występuje także nieorganiczny popiół (sole potasowe i wapniowe).

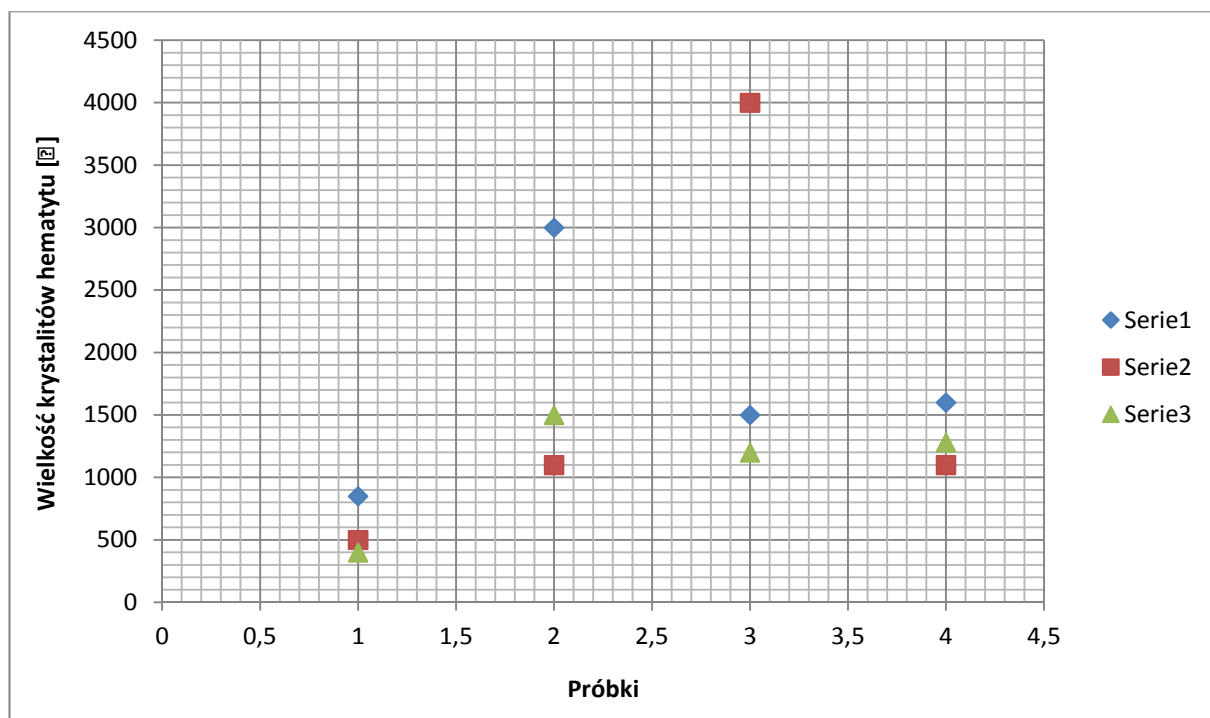
Zidentyfikowano fitolity zachowane po 12 godzinach przegrzewania. Warto zauważyć, że również blaszki glinokrzemianów zachowały swój kształt (rys. 14.7). Skład fazowy nie uległ zmianom, ale zmalała wielkość krystalitów hematytu (pomiar dla próbki przegrzewanej przez 2 godziny nie został przeprowadzony, ponieważ uległa ona znacznej destrukcji) (rys. 14.6). Fazy kryptokrystaliczne uległy krystalizacji (rys. 14.5 g–h).

Czerwone surowce żelaziste ze stanowisk paleolitycznych musiały ulegać celowemu lub przypadkowemu przegrzewaniu, podobnie jak inne surowce kamienne i ilaste. Dotyczy to nie tylko przemian termicznych żółtego goethytu dla uzyskania czerwonego lub wiśniowego hematytu. Mogło być to przegrzanie innych surowców hematytosytnych. Fakt ten trudno jednak zarejestrować, zwłaszcza dla niewielkich grudek czy wręcz mikroartefaktów oraz w przypadku tych surowców, które przegrzewane były krótko. Kryteria, które mogą w tym pomóc, to wielkość krystalitów hematytu, obecność minerałów wysokotemperaturowych, cechy mikrostruktury fragmentu skały w obrazie SEM, pokrój hematytu w obrazie SEM, obecność popiołów (kostnych, roślinnych¹, naturalnych), obecność przepalonych fragmentów innych substancji.

Cechy hematytu uzyskanego wskutek przepalania czystego goethytu obserwowane w obrazie TEM (Pomiès *et al.* 1999a, 1999b; d’Errico *et al.* 2010; Gialanella *et al.* 2011) są na tyle charakterystyczne, że umożliwiają identyfikację tego procesu w materiale archeologicznym. Metoda może być trudna do stosowania w odniesieniu do surowców polifazowych, zwłaszcza takich, w których hematyt występuje w niewielkich ilościach.

Założono, że skoro przepaleniom mogą ulegać różne czerwone surowce żelaziste, to trzeba się także przyjrzeć skutkom takiego procesu. Eksperymentalne przegrzewanie prowadzono w warunkach bliskich naturalnym, krótko funkcjonującym ogniskom. Przegrzewanie zmienia próbki makroskopowo, ale zmiany te nie są spektakularne. Zmiany makroskopowe nie są wyraźne nawet po 12 godzinach w temperaturze zbliżonej do 800°C (tabela 14.1).

¹ Należy mieć na uwadze, że popioły roślinne (sole wapnia, potasu, magnezu) są związkami chemicznymi mobilnymi w klimacie wilgotnym. W klimacie suchym mogą zostać zatrzymane na stanowisku i generować wysokie pH, które wpływa na określone przemiany diagenetyczne, np. korozję i rozpuszczanie krzemionki, w tym fitolitów (Weiner 2005). Wpływa ono także na powstawanie hematytu z innych naturalnych związków żelaza rozproszonych w sedymencie (Davidson *et al.* 2008; Takeno *et al.* 2005, 101), co może być źródłem wiśniowego zabarwienia niekoniecznie wywołanego rozproszeniem pigmentu.



Rys. 14.6. Wykres ilustrujący zmiany wielkości krystalitów hematytu w czerwonych skalach hematytowych przegrzewanych przez 2 godziny (seria 2) i przez 12 godzin (seria 3). **Seria 1 – próbki surowe.**
1 – próbka Glisne, 2 – Myślachowice, 3 – Hubina, 4 – Črknica

Stąd mogą być bardzo trudne do zaobserwowania wśród czerwonych mikroartefaktów. Artefakty, które określa się jako poddane przepaleniu na podstawie wyraźnych cech makroskopowych (niższa gęstość, kruchość, pudrująca się powierzchnia), musiały ulec bardziej drastycznym warunkom aniżeli te, które zastosowano w eksperymencie.

Przegrzewanie zmieniło częściowo mikrostrukturę skał surowych. Minerale blaszkowe nie zmieniły swojego pokroju. Morfologia hematytu zmieniła się w próbkach Glisne i Hubina, w których nastąpiła unifikacja struktury: z postaci kryptokrystalicznych i płatkowych hematyt uległ przemianie w postać rozproszoną, nieodróżnialną morfologicznie od otoczenia (rys. 14.2–4). Na pewno w przypadku próbki Hubina wpływ na to zjawisko ma obecność dolomitu i ankerytu. Węglany nie zostały wykryte w próbce Glisne (tabela 14.2). Niewielka ilość dolomitu została jednak zidentyfikowana w skale macierzystej (tabela 12.2). Być może tutaj także był on obecny w ilości niewykrywalnej dla XRD, lecz miał wpływ na obserwowane zjawisko. Hematyt charakteryzował się podobnymi właściwościami w próbce 3622 (rys. 5.1), w której występował również syderyt.

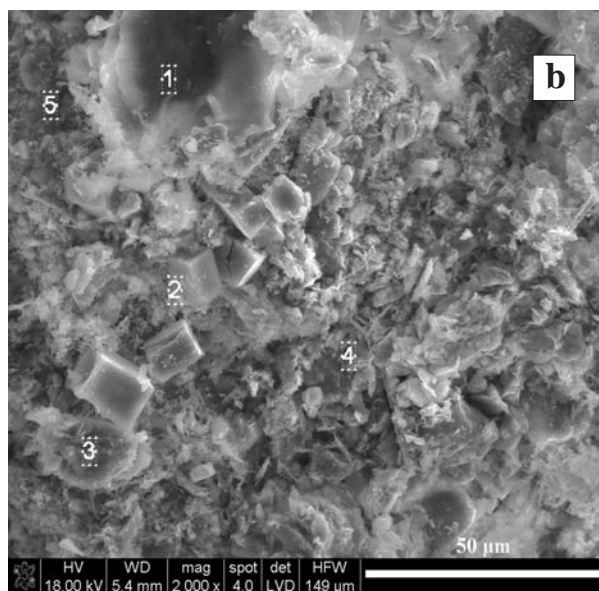
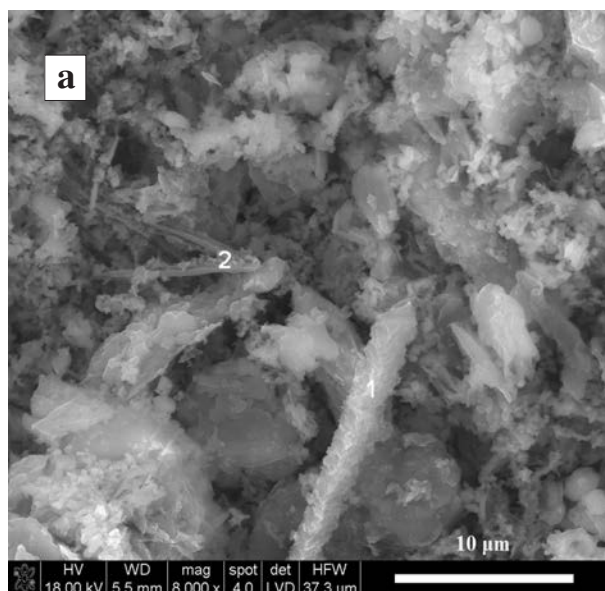
Dolomit i kalcyt są, razem lub oddzielnie, składnikami czerwonych surowców żelazistych pochodzących ze stanowisk jaskiniowych. Uzyskane dane wskazują, że należy z dużą uwagą przypa-

trywać się strukturze czerwonych (mikro)zabytków związanych z tym środowiskiem.

Wielkość krystalitów hematytu jest bardzo duża dla porcelanitu z Bečova, znacznie wyższa niż dla mułowców, które były dla niego skałami wyjściowymi. W tych ostatnich bowiem parametr ten waha się w przybliżeniu między 300 a 700 Å (rozdział 11). Prawie o połowę mniejszy jest on w skarnie z Miękini, co wskazuje na powstanie części obserwowanych skupień hematytu w trakcie wietrzenia. Wybitnie wysoki jest w surowej próbce tufu z Myślachowic.

W syntetycznym hematycie POCh Gliwice rozmiar krystalitów hematytu jest bardzo wysoki w porównaniu do naturalnych, podobnych do niego mikrostrukturalnie, bardzo drobnokrystalicznych hematytów (jest to rząd ok. 400 Å, podczas gdy tutaj mamy do czynienia z ponad 1800 Å). Wyjaśnienie tego faktu kryje się w sposobie wytwarzania tego pigmentu (także wzorca spektralnego), najprawdopodobniej w procesie wysokotemperaturowym i z udziałem odczynników (nieznanych) modyfikujących kształt i wielkość jego krystalitów.

Po przepaleniu we wszystkich badanych próbkach wielkość krystalitów hematytu zmienia się (rys. 14.6). Zmniejszenie parametru nastąpiło w pstrym łupku (Glisne) z 850, przez 500 (2 godziny) do 400 Å (12 godzin). Inaczej zareagował tuf filipowicki (Myślachowice) i ciśnieniowo zmetamor-



Rys. 14.7. Mikrofotografie popiołów roślinnych. Skład chemiczny został podany według malejącej intensywności pików na widmach EDS: a) Črknica 12 h. W p. 1 – C, Si, Al, K, Ca, Mg, Fe (związki organiczne lub sadza, glinokrzemiany, węglany lub szczawiany wapnia), w p. 2 – Ca, Si, Al, K, Mg, Fe (węglany lub szczawiany wapnia, glinokrzemiany); b) Črknica 12 h. W p. 1 – C, S, Si, Al, K (popiół roślinny lub sadza, glinokrzemian potasu), w p. 2 – Ca, Si, Al, K, S, Mg (węglany lub szczawiany wapnia, glinokrzemiany, gips?), w p. 3, 4, 5 – Si, Al, K, Mg, Fe (glinokrzemiany)

fizowany łupek (Črknica). W pierwszym przypadku wielkość krystalitów hematytu znacznie zmalała (do 1100 Å z początkowych 3000 Å), a następnie nieco wzrosła, do 1500 Å. Podobnie zachował się hematyt z Črknicy. Najbardziej spektakularne zmiany zaszły w łupku z Hubiny. Tutaj nukleacja i wzrost hematytu promowane są obecnością węglanów, dolomitu i ankerytu. Zahamowanie procesu nastąpiło wskutek zmniejszenia się dyfuzji gazów po unifikacji struktury (Trindade *et al.* 2009). Opisane zjawiska wynikają z dezorganizacji struktury minerału i wzrostu liczby defektów w warunkach oddziaływania relatywnie niskiej temperatury w hematycie rozproszonym wśród wielu innych faz (tabela 14.1). Wydaje się, że połączenie obu tych czynników jest istotne, ponieważ w syntetycznie otrzymywanym czystym hematycie obserwuje się stopniowe porządkowanie krystalitów w miarę postępu jego ogrzewania (tabela 4.2).

Wielkość krystalitów hematytu jest parametrem zmieniającym się wskutek przepalania w sposób kapryśny. Wpływ na jego wartość ma czas przepalania, wysokość temperatury i rodzaj faz współwystępujących z hematycie. Parametr ten może mieć jednak istotne znaczenie dla identyfikacji przepalonych (mikro)artefaktów, gdy połączone zostaną dane o składzie fazowym i mikromorfologii próbki. Bardzo drobny, wyraźny pokrój krystalitów hematytu zaobserwowano w porcelanie powstałym z ilów i mułów w naturalnych pożarach i w synte-

tycznym hematycie wzorca POCh. Podobna struktura widoczna jest w eksperymentalnie otrzymanych nanohematytach (tabela 4.3). W tufie filipowickim (ignimbrycie?) hematyt jest kryptokrystaliczny, rozetowych skupień opisanych przez Smolaka i Michalika (2002) nie zaobserwowano. We wszystkich trzech próbkach krystality hematytu są duże.

Wydaje się, że dobrą drogą dla prac w tym kierunku byłoby, po pierwsze, zidentyfikowanie surowców, a następnie przepalanie ich w różnych warunkach i porównywanie uzyskanych rezultatów z cechami artefaktów (por. Gialanella *et al.* 2011).

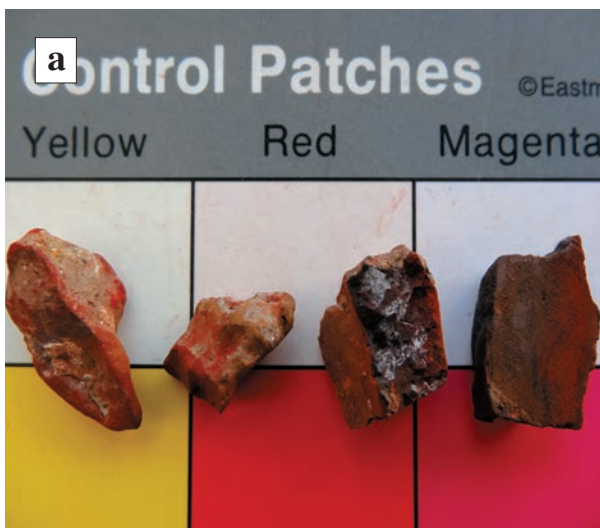
Podsumowanie

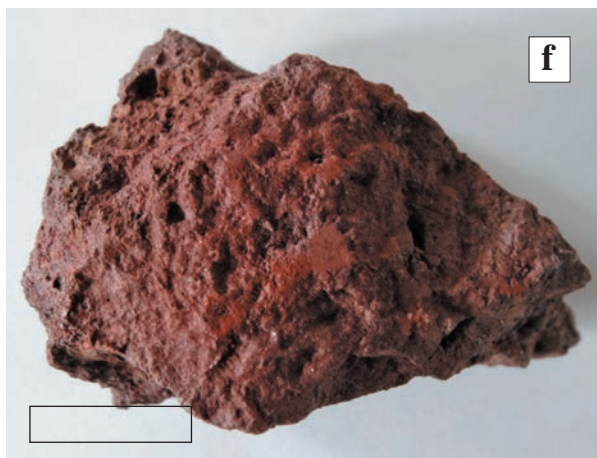
Przeanalizowano mikromorfologię próbek i pokrój hematytu oraz wielkość krystalitów hematytu w przegrzanych skałach hematyttonośnych zawierających składniki ilaste i węglany (dolomit). Mikrostruktura zmieniała się znacząco tylko w przypadku obecności dolomitu i jest na tyle charakterystyczna, że umożliwia zidentyfikowanie przepalanej próbki w materiale archeologicznym. W pozostałych przypadkach zmiany mikromorfologii są słabo zauważalne. Wielkość krystalitów hematytu zmienia się w sposób niesystematyczny. Wyniki eksperymentu pokazują przede wszystkim, że czerwone skały hematyttonośne zmieniają się wskutek przegrzewania w bardzo różny sposób.

15. ZASTOSOWANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW DO ROZWIĄZYWANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z CZERWONYMI (MIKRO)SUROWCAMI ŻELAZISTYMI ZE STANOWISK ARCHEOLOGICZNYCH – HOMOGENICZNOŚĆ ZESPOŁÓW I POCHODZENIE SUROWCA

Przykłady zamieszczone w tym rozdziale ilustrują wyniki badań mineralogicznych czerwonych surowców żelazistych, w tym mikroartefaktów, ze stanowisk archeologicznych opisanych w rozdziale 9. Problemy, jakie tutaj przedstawiono, to ocena homogeniczności zespołów „ochr”, określenie genezy skał hematytowych i wskazanie możliwych obszarów ich pochodzenia. Kwestie te odnoszą się także do tych surowców, które są zwietrzelinami – jest ich wśród czerwonych zabytków żelazistych dużo.

„Ochry” ze wszystkich badanych stanowisk są w większości makroskopowo do siebie podobne (rys. 15.1): intensywnie czerwone lub wiśniowe (na stanowisku Stadice jest to bogatsza gama barw, rys. 9.3). W większości są to surowce miękkie, łatwo dające rysę. W każdym przypadku istnieją od tej reguły wyjątki. Są nimi kryptokrystaliczne lub krystaliczne skały twarde niedające rysy. Na przykład na stanowisku Dolní Věstonice I reprezentowane są one przez utwory typu





Rys. 15.1. Fotografie makroskopowe wybranych próbek czerwonych artefaktów i mikroartefaktów: a) próbki DVI 7, 6, 8, 10 (od lewej do prawej); b) próbki DVI 13, 14, 18 (od lewej do prawej); c) artefakty Dz-35 2695b; d) artefakt Dz-35 723, (e) artefakt Dz-35 1370, surowiec typu Lahn-Dill: wszystkie skały tego rodzaju wspomniane w tej pracy są makroskopowo podobne do tego zabytku (fot. T. Bochnak); f) próbka stadice1 z widoczną na powierzchni zwietrzeliną (jest to odrębna próbka stadice1 zwietrzelina); g) próbka stadice2; h) próbka Mon-4. Długość działek – 1 cm

Lahn-Dill¹, łatwe dzięki cechom makroskopowym do określenia.

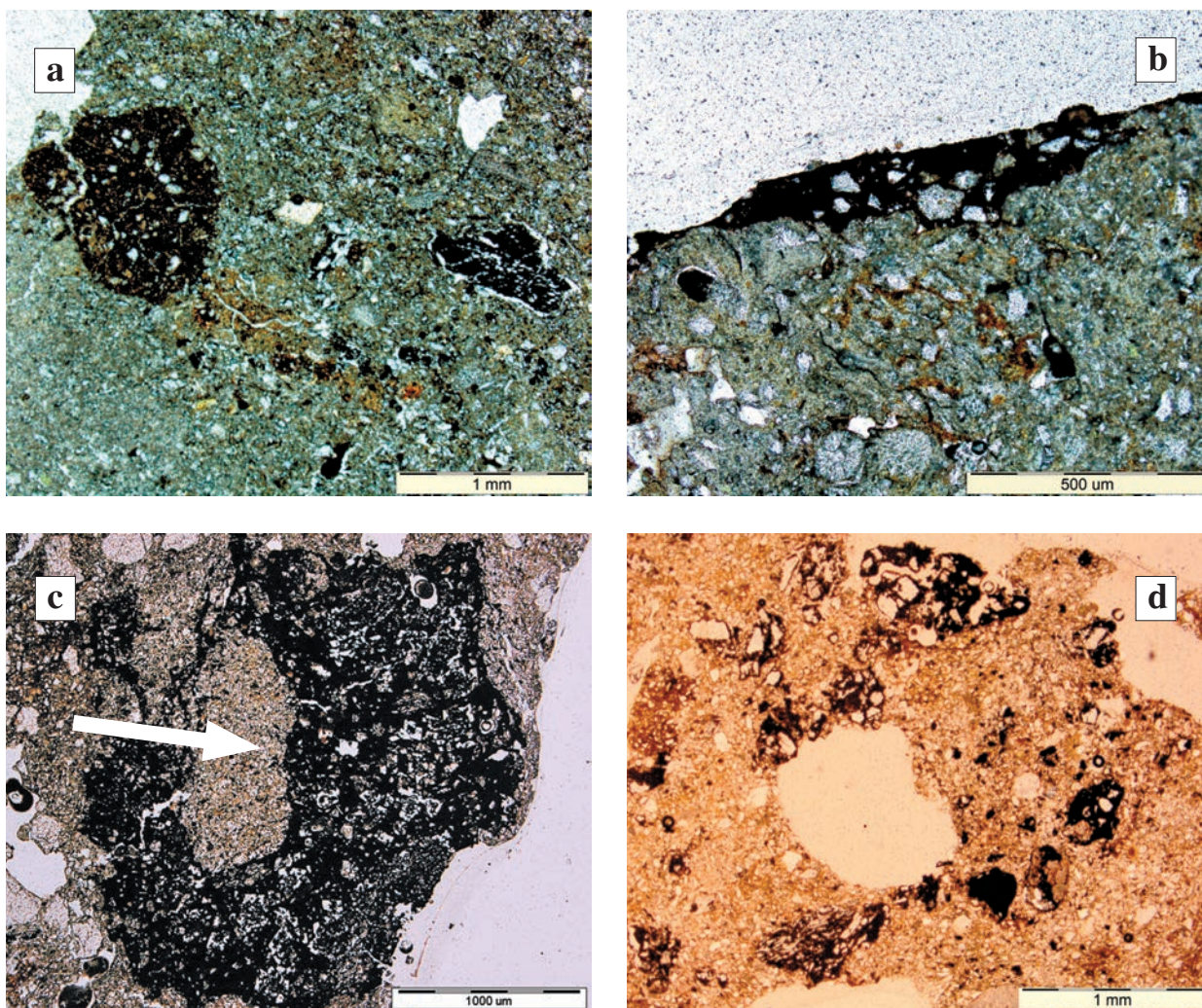
O wiele bardziej złożona struktura tych zespołów ujawnia się dopiero w badaniach mineralogicznych. Widoczna jest ona w zróżnicowaniu wielkości krystalitów hematytu oraz w zróżnicowaniu pokroju minerału. W niektórych przypadkach pojawia się specyficzny skład fazowy. Stanowiskami, na których zespoły „ochr” były niehomogeniczne, są Dolní Věstonice I, Stadice, Monruz oraz Dzierżysław-35. Niehomogeniczność zespołów widoczna jest także dla mikroartefaktów: dotyczy to stanowisk Dolní Věstonice I, Dzierżysław-35 oraz Stadice, czyli tych, z których mikroartefakty poddano badaniom (rys. 15.2).

¹ Skały hematytone typu Lahn-Dill powstawały w paleozoicznych środowiskach hydrotermalno-osadowych podmorskiej działalności wulkanicznej (Cornell, Schwertmann 2003, 417).

Stanowisko Dolní Věstonice I

Niehomogeniczność zespołów czerwonych artefaktów żelazistych

Badania czerwonych przedmiotów żelazistych z tego stanowiska zostały przeprowadzone po raz pierwszy przez autorkę. Niemniej jednak przebadano analogiczne zabytki z sąsiednich stanowisk Pavlov I SE i Pavlov I NW (eponimiczne stanowiska pavlovienu), nie wskazując jednak obszarów ich możliwego pochodzenia (Diez, Vinagre 2005; Vandiver 1997). W czterech przebadanych próbkach ze stanowiska Pavlov I NW zidentyfikowano maghemit, magnezjoferyt, grossular, andradyt, hematyt, magnetyt, kwarc, fazę $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, gismondyn, illit, goethyt, grafit i akaganeit. Niektóre próbki były „piaszczyste”. Barwa ich była czerwona, żółta i brązowa (Vandiver 1997, 373–379). W przypadku materiału ze stanowiska Pavlov I SE wyróżniono na



Rys. 15.2. Przykłady obrazów mikroartefaktów w mikroskopii polaryzacyjnej: a) mikrofotografie proszków i naskorupień z grobu kobiecego DV3, a) próbka DVI 9. Czerwony proszek charakteryzuje się zaokrąglonym kształtem i ostrymi granicami. Ziarno złożone jest z zażelazionej skały aleurytowo-pelitowej. Jest słabo naruszone przez procesy postdepozycyjne. W prawej części fotografii przepalona, spękana, nieprzezroczysta kość. Otoczenie proszków stanowi il marglisty. P//; b) próbka DV 15. Fragment naskorupienia na nierównym i niehomogenicznym marglistym podłożu. Powierzchnia czerwonej warstwy została wyrównana. W skład naskorupień wchodzi kryptokrystaliczne związki żelaza. Składniki ziarnowe pochodzą w większości z podłoża. P//; c) próbka Dz-35 6478. Proszek złożony jest z kryptokrystalicznych związków żelaza, z pustkami po rozpuszczonych składnikach ziarnowych. Widoczny jest kanał żerowiskowy (zaznaczono strzałką); d) próbka Dz-35 x2. Mikroartefakt zbudowany jest ze skały aleurytowo-drobnopsamitowej o żelazistym spoiwie. Proszek został niemal całkowicie zdezintegrowany wskutek ruchu gleby i prawdopodobnie działania organizmów żerujących, P//

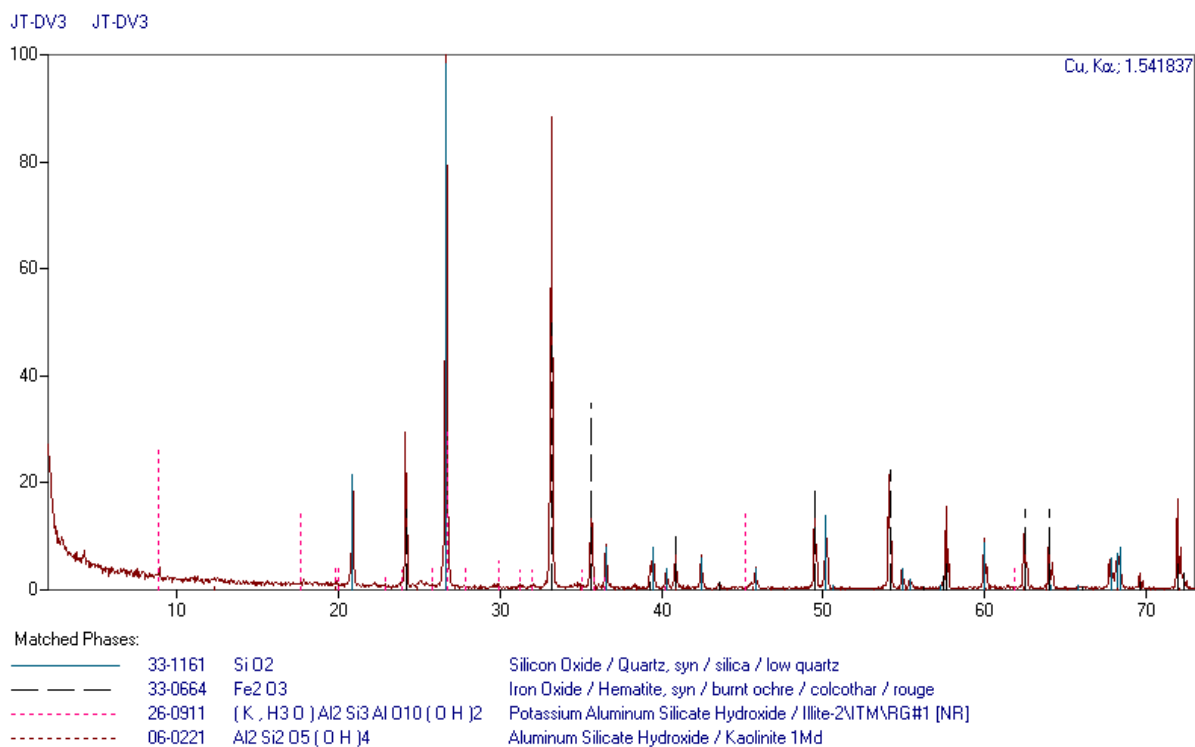
podstawie składu fazowego i chemicznego (z analiz EDS) kilka grup surowców. Część złożona była z hematytu i kwarcu w różnych proporcjach, część z hematytu, kwarcu i kalcytu, część z hematytu i kalcytu, jedna z hematytu, kwarcu i dolomitu (Diez, Vinagre 2005, 179). Pod względem składu mineralnego są to prawdopodobnie dwa różne zespoły. Znajomość wielkości krystalitów hematytu, zwłaszcza w przypadku materiału ze Stanowska Pavlov I SE, ujawniłaby zapewne szczegóły na temat genezy surowca.

Niehomogeniczność zespołu „ochr” ze stanowiska Dolní Věstonice I zaznacza się w zróż-

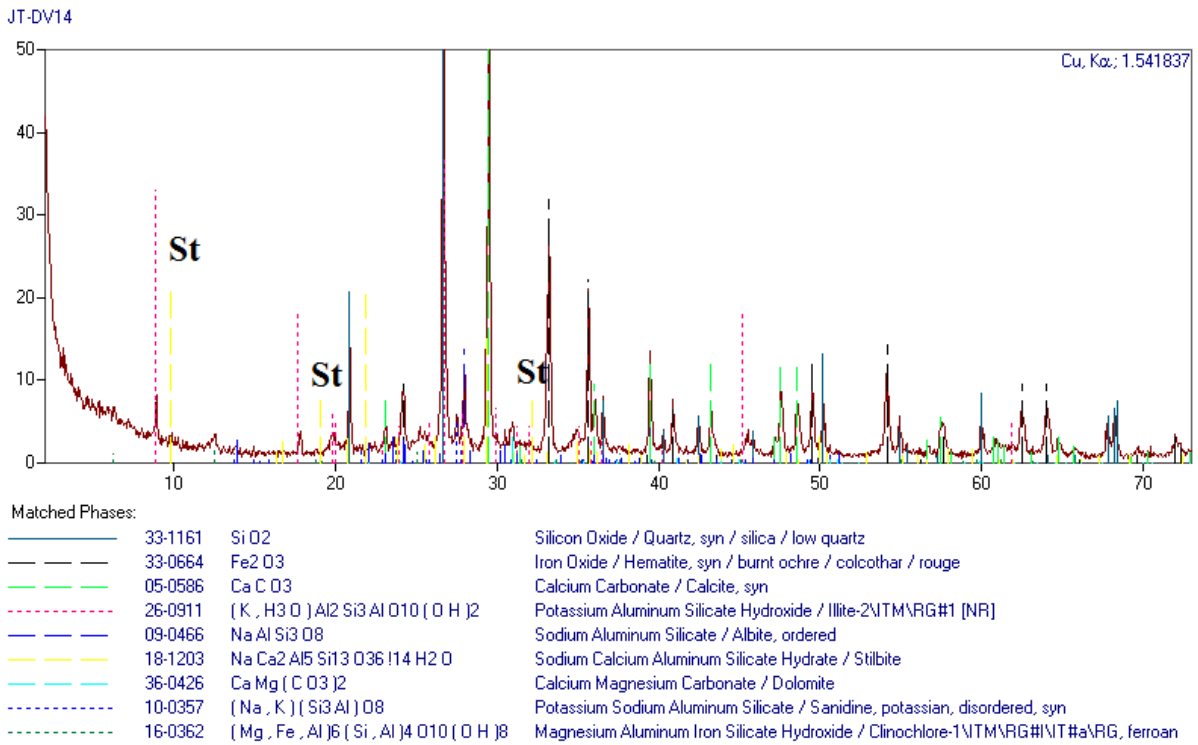
nicowaniu wielkości krystalitów hematytu, pokroju minerału, mikrostruktury surowca i składu fazowego (tabela 15.1). Makroskopowo odróżnialne od pozostałych są trzy próby: DVI 3, DVI 5 i DVI 19. Pierwsza jest intensywnie ciemnowiśniową zwietrzeliną na skale typu Lahn-Dill (rys. 15.3, 15.6 a–d). Druga reprezentuje twardą, niedającą rysy skałę węglanowo-hematytową. Trzecia to bardzo słabo zwietrzała skała typu Lahn-Dill (rys. 15.5, 15.7 a–b). Pozostałe próbki reprezentują kryptokrystaliczne zwietrzeliny (DVI 4, 7, 8, 10, 13, 14, rys. 15.4, 15.7 c–f, 15.8).

Tabela 15.1. Zestawienie danych dotyczących składu fazowego i wielkości krystalitów hematytu czerwonych artefaktów (luźnych grudek oznaczonych jako A) i mikroartefaktów (MA) (dla próbki DVI 16 proszek: por. Weselucha-Birczyńska *et al.* 2012, 129–132)

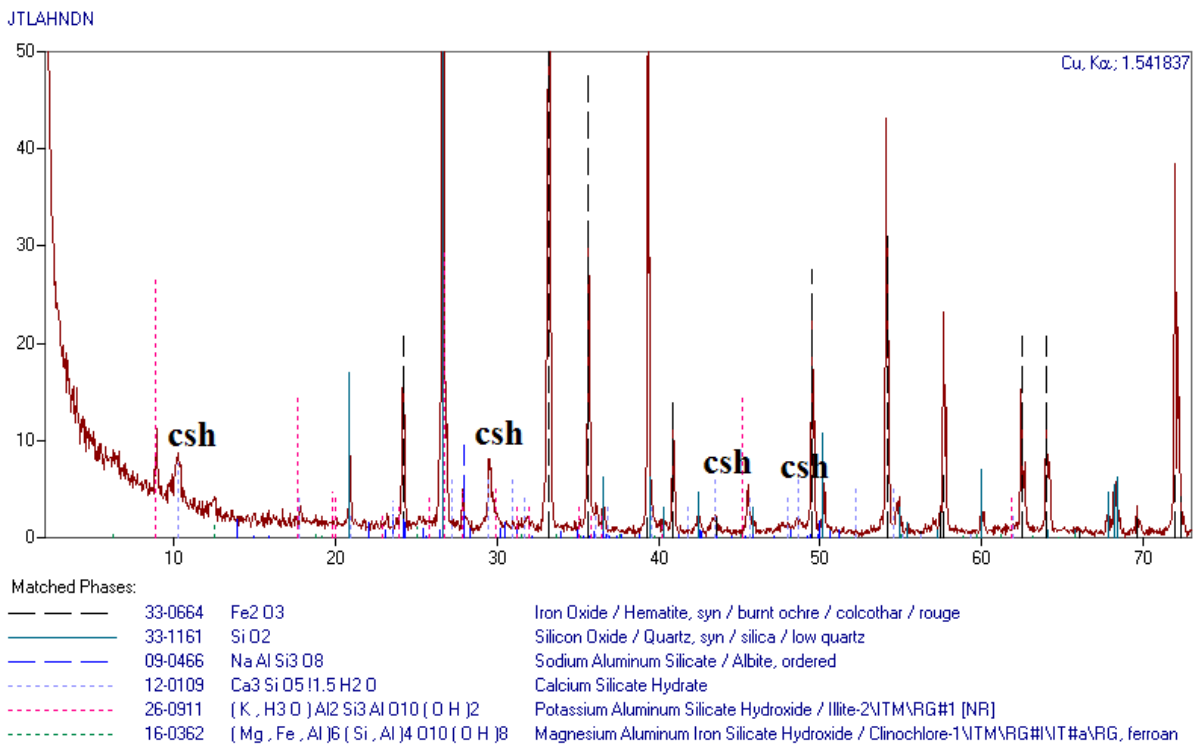
Próbka	Artefakt Mikroartefakt	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
DV I 3	A	Hematyt, kwarc, illit, kaolinit	3000
DV I 8	A	Hematyt, kwarc, illit, goethyt	86
DV I 13	A	Kwarc, hematyt, albit uporządkowany, sanidyn nieuporządkowany	250
DVI 14	A	Kwarc, hematyt, kalcyt, illit, albit uporządkowany, stilbit, dolomit, sanidyn nieuporządkowany, Fe-klinochlor	1040
Dv I 19	A	Hematyt, kwarc, plagioklaz, illit, chloryt, faza $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	>4000
DV I 11 naskorupienie	MA	Kwarc, hematyt, kalcyt, plagioklaz, skaleń-K, illit, kaolinit	1300
DVI 11 (proszek)	MA	Montmorillonit (przepalony?), kwarc, węglany (?), lignina	(-) μFTIR
DV I 15 naskorupienie	MA	Kwarc, kalcyt, hematyt, illit, albit uporządkowany, mikroklin, klinochlor	760
DVI 16 (proszek)	MA	Hematyt, śladowo goethyt, maghemit, współczesna żywica Epothin	Ostre pasma w widmie hematytu (spektroskopia Ramana)
DV I 16 naskorupienie	MA	Kwarc, hematyt, kalcyt, plagioklaz, kaolinit	1300
DV I 17a (proszek)	MA	Kwarc, kalcyt, illit, hematyt, albit uporządkowany, stilbit, klinochlor	300



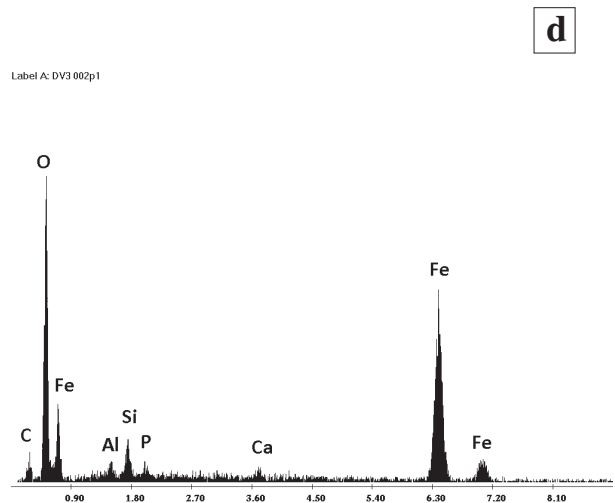
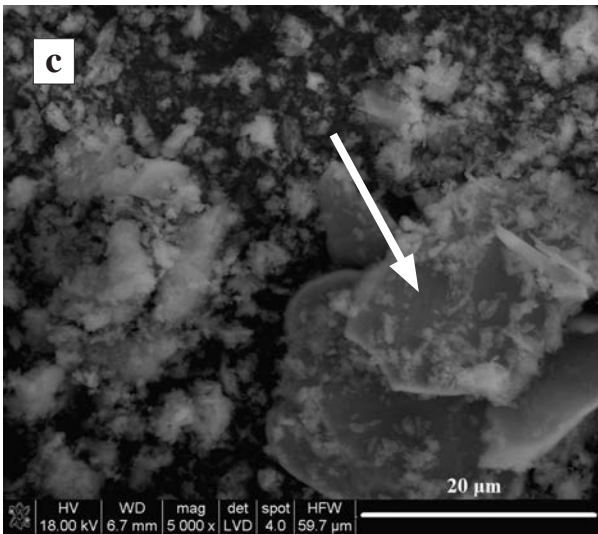
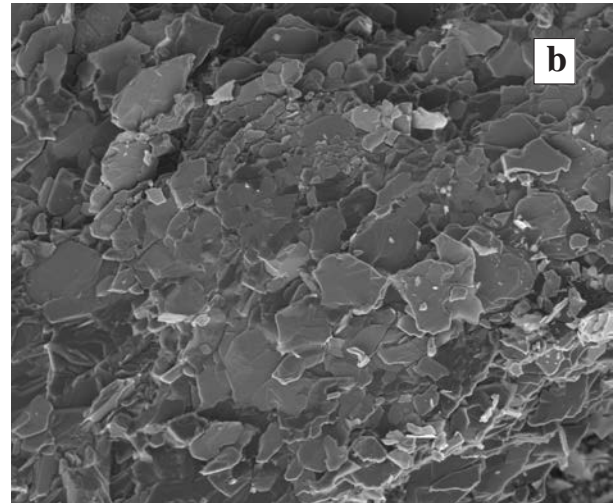
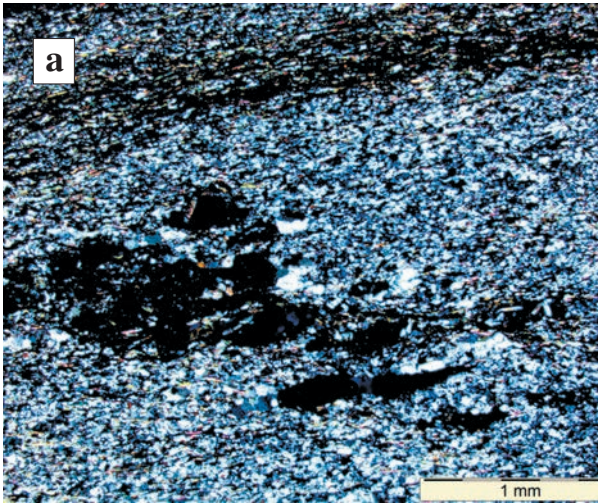
Rys. 15.3. Dyfraktogram próbki DVI 3



Rys. 15.4. Dyfraktogram próbki DVI 14 z zaznaczonymi intensywniejszymi refleksami stilbitu



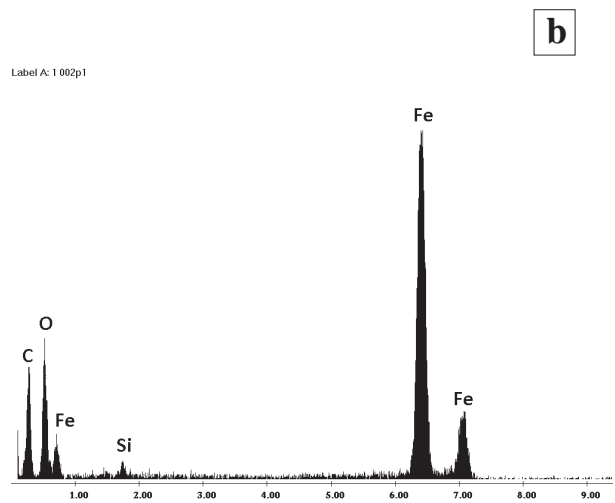
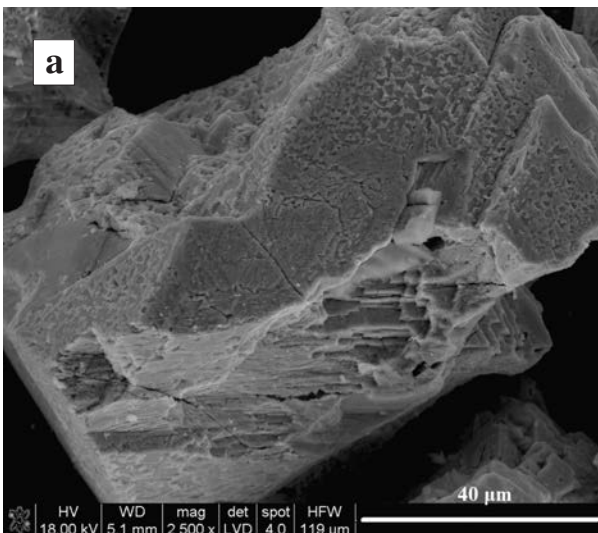
Rys. 15.5. Dyfraktogram próbki DVI 19 z zaznaczonymi intensywniejszymi refleksami fazy Ca₃SiO₅·1,5H₂O

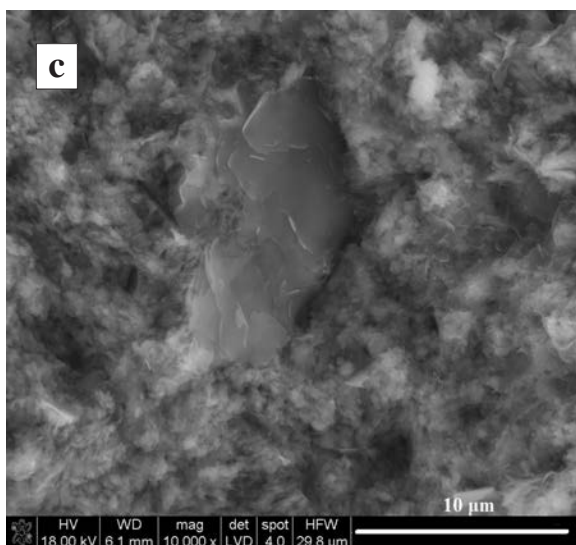


Rys. 15.6. Mikrofotografie i widmo EDS zwietrzalej skały typu Lahn-Dill, próbka DVI 3:

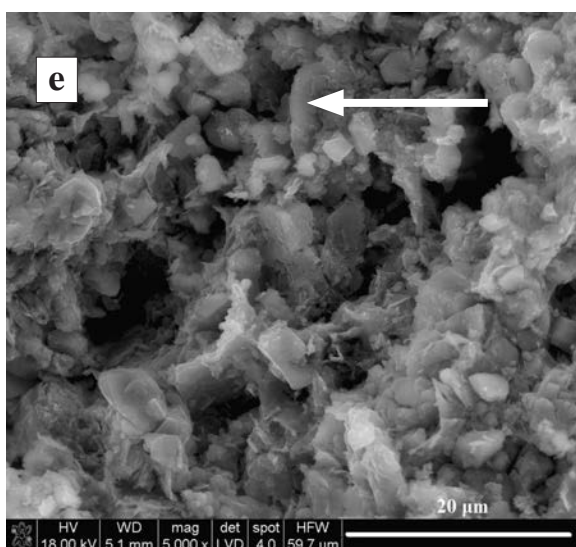
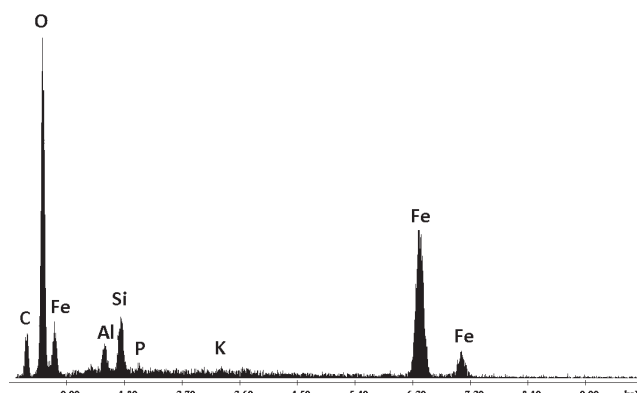
a) PLM, polaryzatory częściowo skrzyżowane. Jasna część – niezwiertzały hematyt, ciemna – kryptokrystaliczna zwietrzelina. P//; b) SEM, obraz części niezwiertzalej.

Obecny jest charakterystyczny dla skał typu Lahn-Dill tabliczkowy hematyt. Kryształy są cienkie, gęsto upakowane, o niewykształconych ścianach brzegowych; c) SEM, obraz części zwietrzalej z widocznymi pojedynczymi tabliczkowymi kryształami hematytu (strzałka); d) widmo EDS odpowiadające obszarom przedstawionym na rys. 16.5 b–c

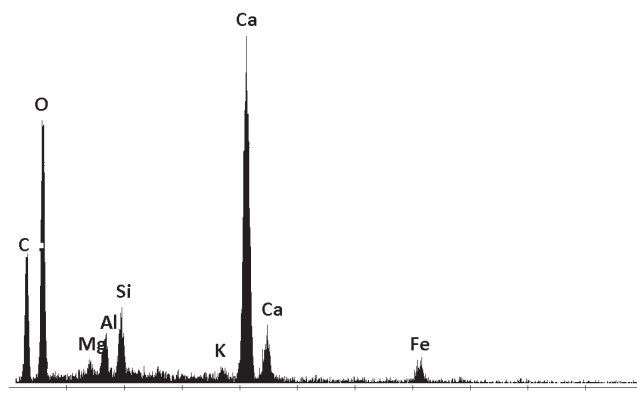




Label A: DV8 004p2



Label A: ksiaznice 001p3



Rys. 15.7. Mikrografie i widma EDS wybranych czerwonych artefaktów: a) próbka DVI 19, naturalnie odspojone ziarno skały typu Lahn-Dill. Na powierzchni ziarna widoczne figury trawienia; b) widmo EDS powierzchni kryształu; c) próbka DVI 7. W kryptokrystalicznej, kłaczkowatej masie związków żelaza zanurzone są pojedyncze wietrzejące minerały blaszkowe; d) widmo EDS kłaczkowatych skupień hematytu, skład blaszki (w środku fotografii) wskazuje na obecność związków żelaza oraz illitu/smektytu lub smektytu lub minerałów z grupy chlorytów; e) próbka DVI 18. Struktura tej skały jest luźna, chaotyczna i porowata.

W skład wchodzi węgiel wapnia w postaci ziaren mikrytu i prawdopodobnie kokkolitów (strzałka).

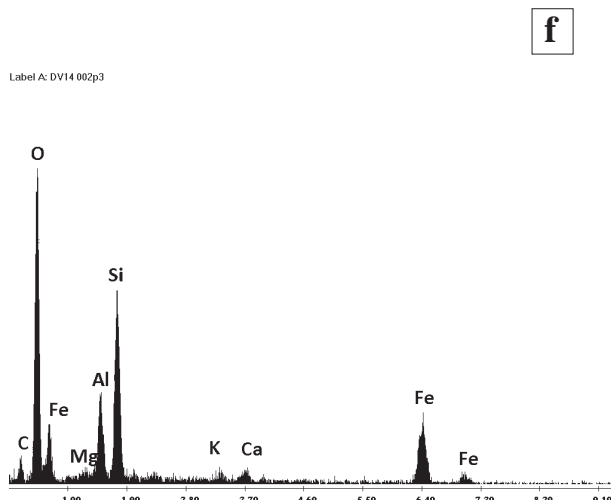
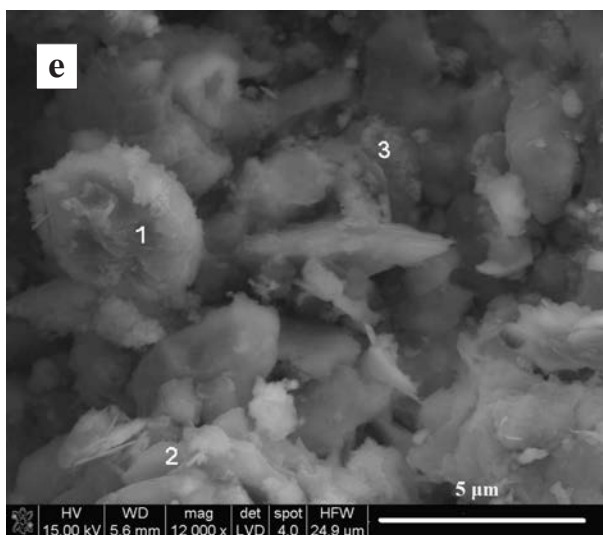
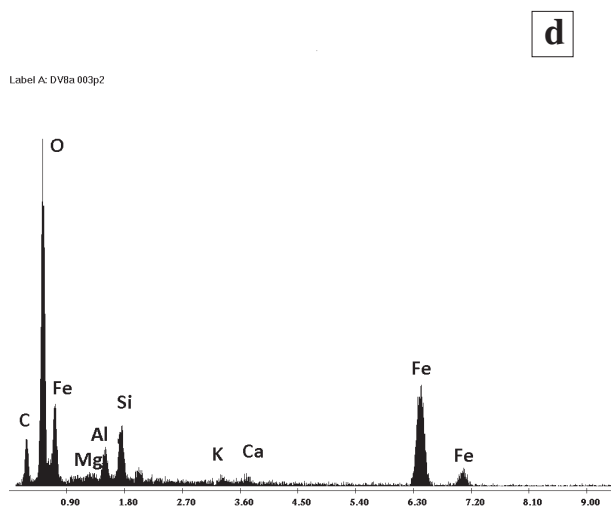
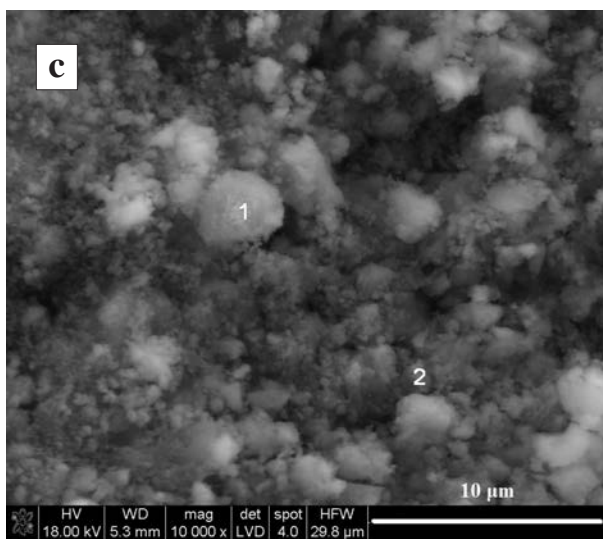
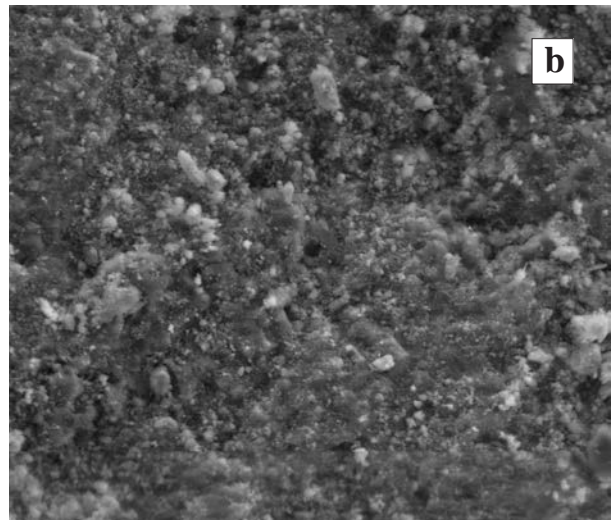
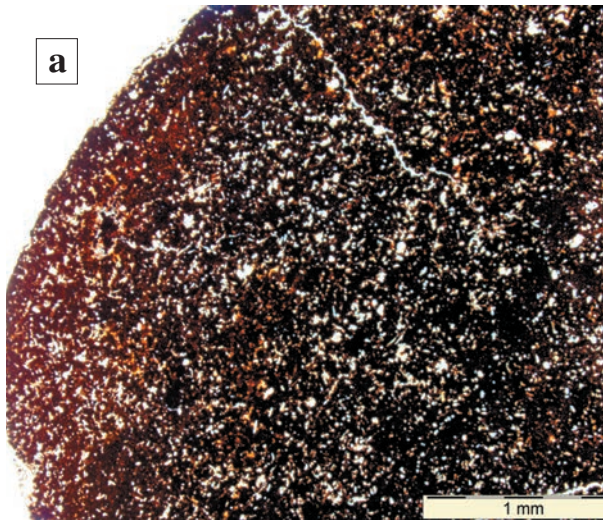
Związki żelaza skupione są w drobnych blaszkach;

f) widmo EDS blaszkowatych skupień: tylko w nich koncentrują się związki żelaza

Próbka DVI 3 reprezentuje wiśniową, kryptokrystaliczną zwietrzelinę skały typu Lahn-Dill. Wskazują na to srebrzyste, łuskowe skupienia, które w obrazie SEM okazują się gęsto upakowanymi, cienkotabliczkowymi blaszkami hematytu o nieregularnych brzegach (rys. 16.5 a–b). Wielkość kryształitów hematytu tej zwietrzliny jest bardzo wysoka (3000 Å). Najprawdopodobniej ten właśnie ciemnowiśniowy surowiec został rozarty w największej ilości na powierzchniach dolnowestonickich kamiennych palet (obserwacje własne). Sugerowałoby to preferencyjne wykorzystanie określonych rodzajów

surowca przez tamtą społeczność. Niestety próbki z palet nie były dostępne do badań.

W próbce skały typu Lahn-Dill z makroskopowo widocznym krystalicznym, „włóknistym” hematytem (DVI 19, por. rys. 15.1 e) w obrazie SEM zaobserwowano, obok opisanych wyżej tabliczkowych kryształów, także kryształy krótkosłupowe, na powierzchniach których widoczne są figury trawienia (rys. 15.7 a–b) powstałe przypuszczalnie w warunkach wysokiej prężności par chlorków w środowisku ekshalacji wulkanicznej, w której minerał ten powstawał (Sunagawa 1962).



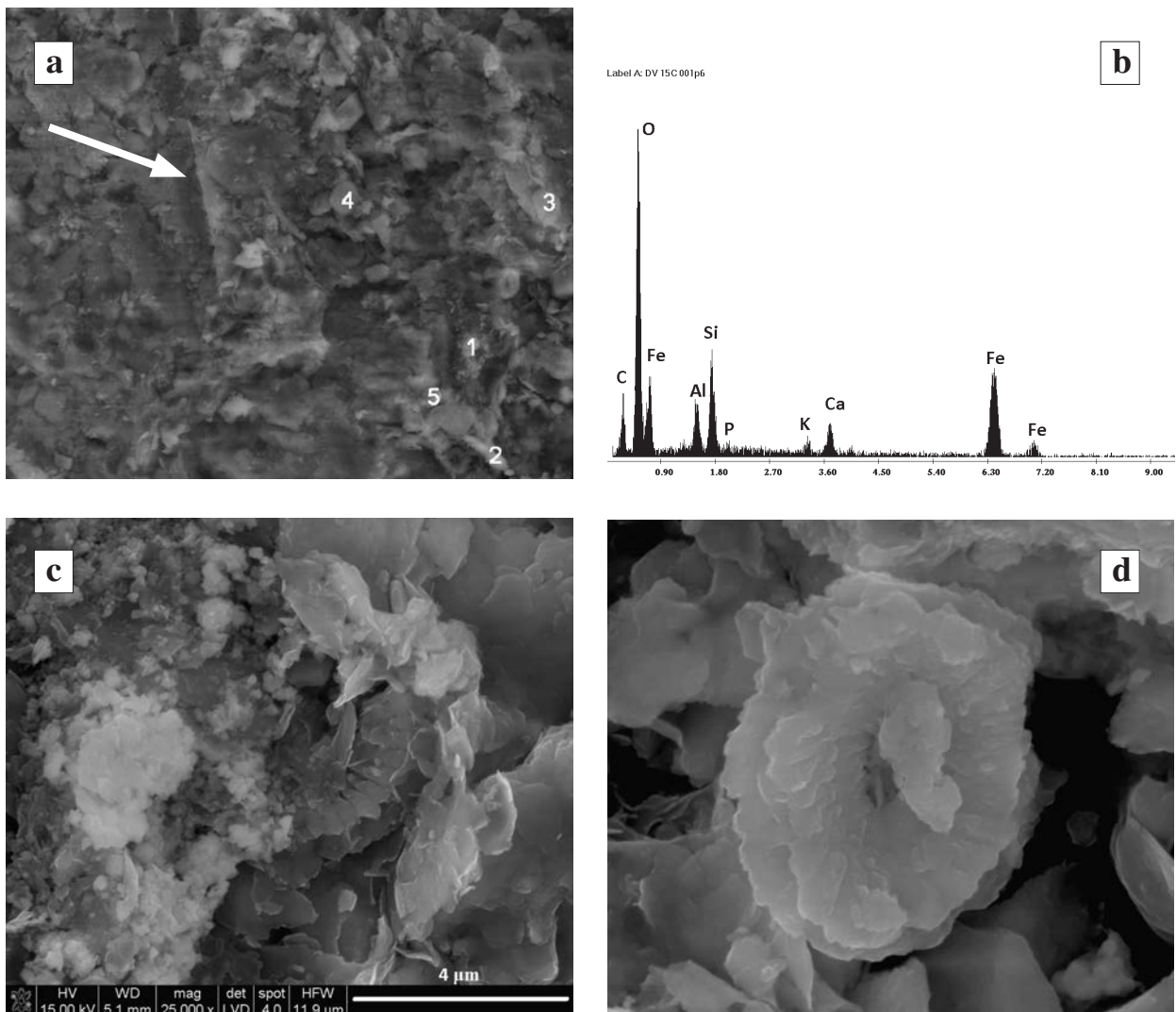
Rys. 15.8. Mikrofotografie w obrazie PLM i SEM oraz widma EDS próbek ze stanowiska Dolní Věstonice I cd:
 a) próbka DVI 8. W kryptokrystalicznej masie związków żelaza zanurzone są drobne ziarna detrytyczne, są tu też obecne pustki poziarnowe. P//; b) próbka DVI 8. Bardzo zbita struktura skały;
 c) Próbka DVI 8. Owalne skupienia glinokrzemianów; d) widmo EDS w p. 2. W p. 1 większa koncentracja Si, Al, mniejsza Fe; e) próbka DVI 14. W luźnej strukturze obecne są kokkolity (p. 1). Związki żelaza koncentrują się w kryptokrystalicznych skupieniach (p. 3); f) widmo w p. 3 w miejscu największej koncentracji Fe. W p. 1, 2 – Si, Al, Ca

Zupełnie odmienna mikromorfologicznie jest próbka DVI 7. Jest ona makroskopowo i mikroskopowo kryptokrystaliczna i homogeniczna, związki żelaza tworzą krzaczaste, dosyć luźne skupienia (rys. 15.7 c–d). W skale tej zidentyfikowano pojedyncze, częściowo zwiertzałe ziarna glinokrzemianów potasu (najprawdopodobniej skaleni). Wielkość krystalitów hematytu nie została w tej próbce oznaczona.

Próbka DVI 8 jest czerwono-pomarańczową, kryptokrystaliczną grudką makroskopowo i mikroskopowo podobną do zwiertzelin. W obrazie PLM widoczna jest również tylko kryptokrystaliczna, homogeniczna, prawie nieprzezroczysta skała. W obrazie SEM jest to skała o bezładnej i zbitej strukturze, obecne są nieliczne kanaliki o średnicy ok. 5 mikrometrów (rys. 15.8 a–b). W próbce zareje-

strowano hematyt, kwarc, śladowe ilości illitu i goethytu. Wielkość krystalitów hematytu wynosi tylko 86 Å. Wyjątkowo niski rozmiar krystalitów hematytu w tej próbce skłania ku traktowaniu jej jako surowej, nieprzepalanej, choć zbita struktura przypomina niektóre skały przepalone (np. rys. 14.4).

Próbka DVI 13 z wyraźnymi śladami przepalenia została omówiona w następnym rozdziale. Morfologia próbki DVI 14, w której stwierdzono obecność stilbitu i sanidynu i w której hematyt charakteryzuje się wysokim rozmiarem krystalitów, jest typową chaotyczną morfologią zwiertzelin (rys. 15.8 e–f, por. rozdział 12). Związki żelaza tworzą kryptokrystaliczne, nieregularne skupienia. Tutaj także zaobserwowano kokkolity, które najprawdopodobniej pochodzą z kontaminacji



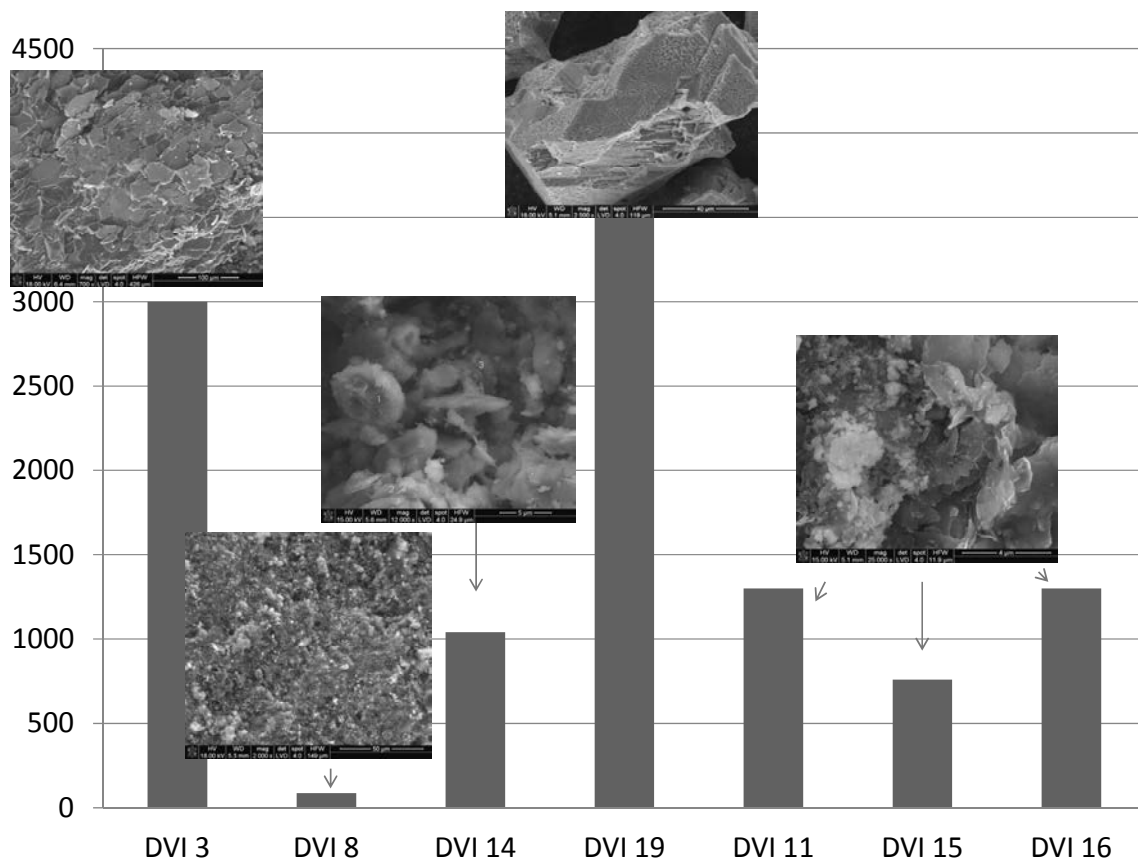
Rys. 15.9. Mikrofotografie i widmo EDS naskorupienia (próbka DVI 15): a) związki żelaza tworzą zbite naskorupienie. Są to koncentracje kryptokrystalicznych związków żelaza powstałe kosztem wietrzenia mineralów blaszkowych (p. 1 i 3). W p. 2 – glinokrzemian(y) potasu oraz fosforan wapnia, w p. 3, 4 – glinokrzemian(y) potasu i węglan wapnia, w p. 5 – kwarc lub krzemionka. Podłużna linia (zaznaczona strzałką) jest śladem użytego narzędzia lub przypadkowym zarysowaniem; b) widmo EDS w p. 1 i 6; c), d) kokkolity w obrębie czerwonego naskorupienia

plejstocenijskimi lub trzeciorzędowymi łałami wapnistymi (ich identyfikacja, podobnie jak w innych przypadkach, musi być jednak przeprowadzona przez specjalistę). Stilbit może być tu minerałem naturalnego pochodzenia: w mikrostrukturze próbki nie obserwuje się wskaźników spiecenia, a wielkość krystalitów hematytu jest bardzo wysoka (1040 Å), wskazująca raczej na pochodzenie tego surowca ze stref wietrzenia skał wulkanicznych. Z drugiej strony trzeba uwzględnić wyniki badań zamieszczone w rozdziale 14: niezbyt długie oddziaływanie termiczne może nie pozostawić prawie żadnych śladów. Nie ma jednak przesłanek do uznania tej próbki za przepaloną.

Jeszcze inaczej przedstawia się jedna z próbek zbioru oznaczonego jako DVI 18. W tej makroskopowo ciemnoczerwonej skale żelazo koncentruje się w niewielkim stopniu, hematyt nie tworzy własnych faz krystalicznych, powstaje kosztem wietrzących minerałów ilastych. Jest to skała marglistą, w której widoczne są grudki mikrytu węglanowego i pojedyncze zdeformowane kokkolity (zaznaczono strzałką; rys. 15.7 e–f). Wielkość krysta-

litów hematytu nie została oznaczona ze względu na zbyt małą jego koncentrację.

Wśród mikroartefaktów ze stanowiska Dolní Věstonice I znajdują się czerwone proszki oraz naskorupienia na marglistym podłożu dna grobu DV3, być może także na marglistej mazi oblepiającej ciało zmarłej (Klíma 1963, 149). Te pierwsze zostały omówione w rozdziale 16. Naskorupienia wypełniają nierówności podłoża, charakteryzują się grubością nieprzekraczającą 1 mm, czasem ich powierzchnia jest płaska, być może wygładzona. Złożone są głównie z kryptokrystalicznych związków żelaza, w których zanurzone są pojedyncze ziarna detrytyczne i ziarna podłoża (rys. 15.2). Mikrostruktura naskorupień jest dosyć zbita, dużo jest tu płatkowych, delikatnych skupień związków żelaza i faz glinokrzemianowych (rys. 15.9). Obecne są także kokkolity, nie wiadomo, czy wskutek zanieczyszczenia naskorupienia, czy wchodzi one w skład surowca. Skład fazowy tych czerwonych warstw jest podobny we wszystkich przebadanych próbkach (tabela 15.1). Może on odzwierciedlać skład różnych zwierzelin (np. terra rosy) lub skał



Rys. 15.10. Materiał ze stanowiska Dolní Věstonice I: zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu (w Å, na osi pionowej) i cech pokroju hematytu (por. rys. 15.6 a, 15.8 b, e, 15.7a, 15.9 c). Próbkę DVI 11, 15, 16 reprezentują naskorupienia. Obraz próbki DVI 15 jest reprezentatywny dla nich wszystkich (mimo zróżnicowania wielkości hematytu)

osadowych (np. pstrych łupków). W dwóch przypadkach na trzy wielkość krystalitów hematytu jest wysoka (1300 Å, próbki DVI 11 i 16), w jednym średnia 760 Å (próbka DVI 15). Skład chemiczny ujawnia mieszaninę kwarcu (lub krzemionki), glinokrzemianów, węgla wapnia, fosforanu wapnia i związków żelaza (rys. 15.9). Obecność fosforanu wapnia wynika najprawdopodobniej z kontaminacji próbki apatytem kostnym. Należałoby jednak porównać skład fazowy sedymentu z sąsiedztwa stanowiska niedotkniętego wpływami procesów antropogenicznych. Taki materiał nie był jednak dostępny do badań.

Z powyższych obserwacji wynika, że zespół kilku artefaktów wybranych ze znacznie bogatszego zbioru charakteryzuje się zróżnicowaną genezą uwidoczną przez wielkość krystalitów hematytu i pokrój minerału (rys. 15.10). Jest to sytuacja, na którą zwraca uwagę niewielu badaczy stanowisk (Watts 2010). Tylko szczegółowe obserwacje mineralogiczno-petrograficzne mogą dla większości próbek „ochr” ujawnić tę zmienność. W badaniach archeologicznych ma ona istotne znaczenie dla interpretacji złożoności struktury surowcowej i stanowi punkt wyjścia do poszukiwania odpowiedzi na następujące pytania: Czy jakieś rodzaje czerwonych skał żelazistych były przez dane społeczności preferowane? Czy do określonych celów mogły służyć wyłącznie takie, a nie inne rodzaje „ochr”? Czy takie, a nie inne typy surowca znajdowały się w określonych miejscach stanowiska lub na powierzchniach określonych przedmiotów?

Surowiec mikroartefaktów, tutaj reprezentowanych tylko przez naskorupienia, być może też nie jest homogeniczny. Sugeruje to zróżnicowanie wielkości krystalitów hematytu (1300 vs. 760 Å). Z drugiej strony może to być jedna populacja, w której próbka DVI 15 (tabela 15.1) reprezentuje postać bardzo silnie zwiertzałą (por. w rozdziale 11 różnice tego parametru wśród np. utworów hydrotermalnych ze strefy hipergenicznej, próbki Bad Sulzburg i Schonau). Pokrój minerału jest wszędzie kryptokrystaliczny i niestety nie jest diagnostyczny. Skład fazowy jest podobny, jednak w próbce DVI 15, o najmniejszych krystalitach hematytu, nie występuje kaolinit.

Możliwa geneza i pochodzenie czerwonych surowców żelazistych

Badacz stanowiska Klíma (1963, 179) wskazuje na możliwe lokalne źródła czerwonych surowców żelazistych: konkrecje Mn-Fe z fliszu ždanického, konkrecje limonitowe z utworów eoceńskich oraz goethyt. W późniejszej pracy ten sam autor, korzystając z sugestii von Zapletala i Přichystala,

wskazuje na perspektywiczność lokalnych utworów kredowych i jurajskich (Klíma 1995, 137).

Poszukiwanie miejsc pochodzenia potencjalnych surowców jest wypadkową analizy uzyskanych rezultatów i badań terenowych lub/i danych pochodzących z map geologicznych. Dolní Věstonice leżą pomiędzy łukiem Karpat fliszowych (na wschodzie) i Masywem Czeskim (na zachodzie), w niecce wypełnionej głównie trzecio- i czwartorzędowymi ilami marglistymi. Sytuacja geologiczna staje się coraz bardziej skomplikowana z rosnącą odległością od stanowiska, jak wynika z analizy danych z ogólnych map geologicznych i metalogicznych Czech, Słowacji i Austrii (Cháb *et al.* 2007; Lexa *et al.* 2004; Egger *et al.* 1996; Biely *et al.* 1966) oraz mapy szczegółowej (<http://www.geologicke-mapy.cz/mapy-internet/mapa/>). W niewielkim promieniu od stanowiska znajdują się liczne możliwe źródła czerwonych surowców żelazistych. Każda z wymienionych dalej grup skał może, choć nie musi, być ich nośnikiem. *In situ* występują plejstocenijskie ropy wapienne. W promieniu ok. 10 km obecne są m.in.: terra rosa nieznanego (prawdopodobnie eoceńskiego) wieku, oligocenijsko-miocenijski flisz (formacja Ždanice-Hustopeče), flisz paleocenijsko-eoceński z pstrymi łupkami, skałki jurajskie Wzgórz Pawłowskich, kredowe spongiolity (niekiedy zażelazione). W promieniu 50 km dodatkowo występują skupienia piryty i pirotynu Karpat Wewnętrznych (wraz z ich strefami wietrzenia), neohercyńskie żyły i sztokwerki hematytu (także wzdłuż doliny Wagu, ważnego szlaku komunikacyjnego społeczności paleolitycznych), środkowokredowe facje morskie wraz ze spongiolitami Niecki Barrandienu, dolnopermskie osady kontynentalne, kulum wizenu, fyllity wesfału, dioryty, granity, serpentynity, amfibole, ortognejsy, migmatyty różnego wieku (wraz z pokrywami wietrzeniowymi limonitu, hematytem żyłowym i pseudopokładowym, hematytem skarnowym), terra rosa. W promieniu 150 km oprócz utworów wymienionych wyżej obecne są także andezyty, morskie osady kredy i triasu Karpat Wewnętrznych, skały typu Lahn-Dill okolic Považskiego Inovca (Kohút *et al.* 2006) i Jesenika oraz zmetamorfizowane pstry łupki Gór Inovieckich. Analizę pochodzenia surowca najlepiej zacząć od wystąpień najbliższych stanowiska (por. jednak uwagi zawarte w rozdziale 3).

Próbki DVI 19 i DVI 3 charakteryzują się specyficznym pokrojem hematytu i obecnością bardzo dużych krystalitów minerału. Cechy te pozwalają z dużym prawdopodobieństwem umieścić źródło surowca w obszarach występowania skał typu Lahn-Dill, w strefie (strefach) niemagnetytowych.

Tabela 15.2. Zestawienie interpretacji pochodzenia czerwonych grudek, proszków i naskorupień w promieniu do ok. 150 km

Próbka	Cechy dystyngtywne	Możliwe źródło pochodzenia	Odległość od stanowiska
3	Mikrostruktura krystaliczna, blaszkowa Charakterystyczny pokrój i ułożenie blaszek Bardzo duży rozmiar krystalitów hematytu Brak magnetytu	Skała typu Lahn-Dill Hrubego Jesenika, seria vrbeńska (Přihystal, w: Svoboda <i>et al.</i> 2002)	Ok. 150 km
4	Bardzo drobny niewysortowany piasek kwarcowy o spoiwie żelazistym	Orsztyń (?)	Może występować gdziekolwiek
5	Krystaliczny kalcyt impregnowany związkami żelaza	Strefa występowania węglanów, mogą to być twory typu terra rosa lub hydrotermalne	Możliwa najbliższa przy stanowisku
7	Mikrostruktura podobna do boksytu (skała całkowicie kryptokrystaliczna)	Boksyt lub kryptokrystaliczna zwietrzelina bogata w związki żelaza	Możliwa najbliższa przy stanowisku
8	Jak wyżej Bardzo mały rozmiar krystalitów hematytu	Zwietrzelina bardzo „młoda” geologicznie	Możliwa najbliższa przy stanowisku
9 (proszek)	Kryptokrystaliczny hematyt, drobne, nieobtoczone ziarna mik	Zwietrzelina na podłożu skały bogatej w serycyt	Niejasna
10	Bardzo drobny piasek kwarcowy (kwarcowo-skaleniowy) o spoiwie związków żelaza	Orsztyń (?)	Może występować gdziekolwiek
11 (proszek)	Obecność montmorillonitu z cechami przepalenia	Popiół z ogniska? Surowcem mogłaby być skała podłoża (zagliniony less)	<i>In situ</i>
13	Chaotyczna struktura wskazująca na przepalenie Niewielki rozmiar krystalitów hematytu (250 Å) Obecność sanidynu	Może przepalona terra rosa lub pstry łupek lub orsztyń	Może występować <i>in situ</i>
14	Duży rozmiar krystalitów hematytu (1040 Å) Obecność stilbitu i sanidynu oraz dolomitu Obecność kokkolitu krzemionkowego	Prawdopodobna skała ze strefy wulkanicznej dotkniętej procesami hipergenicznymi Mniej możliwy surowiec przepalony	Ok. 50 km, na zachód od stanowiska
15 (naskorupienie)	Średni rozmiar krystalitów hematytu (760 Å)	Rozmiar krystalitów hematytu i cechy struktury upodabniają tę próbkę do pstrych łupków lub „starej” terra rosy, ale może być to innej genezy zwietrzelina	Może występować <i>in situ</i>
17a (proszek)	Obecność stilbitu. Niski rozmiar krystalitów hematytu (300 Å)	Czerwony proszek prawdopodobnie powstał wskutek przepalenia	Ok. 50 km, na zachód od stanowiska
18a	Obecność igieł gąbek	Zwietrzelina na spongiolicie	Może to być surowiec lokalny
18b	Drobnoziarnista skała spojona kryptokrystalicznymi związkami żelaza	Podobna do DVI 4	Możliwe sąsiedztwo stanowiska
18c	Bardzo drobny piasek kwarcowy o spoiwie związków żelaza	Orsztyń (?)	Możliwe sąsiedztwo stanowiska
18d	Kryptokrystaliczne skupienia związków żelaza Duża koncentracja Ca	Terra rosa	Możliwe sąsiedztwo stanowiska
19	Jak w przypadku próbki DVI 3	Skała typu Lahn-Dill ze strefy kontaktowej (obecność uwodnionego alitu)	Ok. 150 km od stanowiska

Najbliższe znajdują się w Jeseníkach (tabela 15.2). Zdaniem Přichystala (w: Svoboda 2002, 75) obszar pochodzenia surowca należałoby umiejscowić w jednostce vrbeńskiej na obrzeżach Hrubego Jesenika, ponieważ tam nie występuje hematyt. Bardzo interesujące jest występowanie rzadkiej w przyrodzie fazy $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Faza Ca_3SiO_5 odpowiada alitowi, znanej w chemii cementów fazy C_3S (Kurdowski 2010), lub hatrurytowi o wzorze $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ (<http://www.mindat.org>). Ten rzadki minerał w stanie naturalnym znany jest z formacji Hatrurim (Izrael, Palestyna, Jordania). Wchodzi w skład „naturalnego cementu portlandzkiego”, który powstał wskutek nietypowego metamorfizmu termicznego: intensywnego przegrzewania skał węglanowych wskutek utleniania się bituminów (<http://www.mindat.org>). Zidentyfikowano go także w naturalnym lotnym popiele lignitowym, przypuszczalnie tworzył się powyżej 400°C (Filippidis, Georgakopoulos 1992). W próbce DVI 19 zarejestrowano jednak nie bezwodny hatruryt, lecz fazę uwodnioną, na temat której nie odnaleziono w literaturze informacji. Interpretację tego przypadku można przeprowadzić dwutorowo: a) faza $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ jest naturalnego pochodzenia. Jest to możliwe, wtedy lokalizacji surowca należałoby szukać w obszarze skarnów; b) faza $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ jest antropogeniczna, powstać zatem mogła w ognisku, w którym współwystępowała krzemionka i węglan wapnia. Przedmiot DVI 19 musiałby znaleźć się w popiołach ogniska. To także jest możliwe. Jedyнным możliwym sposobem na rozróżnienie pochodzenia tej fazy byłoby przebadanie popiołów z ognisk i pieców protoceramicznych (Kozłowski 2004, 447) ze stanowiska Dolní Věstonice I, do tej pory brak takich danych.

Mikromorfologia i skład chemiczny próbki DVI 7 i 8 wskazują na pochodzenie surowca ze strefy intensywnego wietrzenia w klimacie umiarkowanym, co sygnalizuje obecność illitu przy braku kaolinitu. Próbka DVI 7 podobna jest do próbki referencyjnej z Gánt (związki żelaza w złożu boksytów) oraz do próbki Kraków-Czerna (czapa żelazna). Obie próbki złożone są w przeważającej części z kryptokrystalicznych związków żelaza. Wskazanie dokładnej lokalizacji surowca nie jest możliwe bez ustalenia składu fazowego i wielkości krystalitów hematytu. Ten parametr został oznaczony dla próbki DVI 8, gdzie wynosi on 86 \AA . Wskazuje zatem na pochodzenie surowca ze strefy niemal współczesnego wietrzenia (zapewne równowiekowego wobec społeczności pavlovienu).

Kryptokrystaliczne związki żelaza rozproszone w skale marglistej (próbka DVI 18) makroskopo-

wo dają wyraźną czerwoną barwę, ale koncentracja hematytu jest tu niewielka. Miejsce jej pochodzenia można wiązać z najbliższym sąsiedztwem stanowiska (iłami marglistymi), ale dokładna atrybucja wymaga porównanie cech tego rodzaju surowców także z innych obszarów. Obecność kokkolitów pozwala na wskazanie wieku skały marglistej – o ile nie mamy do czynienia tylko z kontaminacją z otoczenia. Wielkość krystalitów hematytu nie została oznaczona ze względu na niewielką koncentrację minerału.

Surowiec wykorzystany do wykonania tych koncentracji związków żelaza, które obecnie są naskorupieniami, jest odmienny od surowca proszków (o nich szerzej w rozdziale 17). Duży rozmiar krystalitów hematytu (1300 \AA) w dwóch próbkach oraz kryptokrystaliczny, drobnopłatkowy pokrój minerału wskazuje na pochodzenie surowca ze strefy wietrzenia skał hematytonośnych z hematytem charakteryzującym się dużymi krystalitami. Mogą to być skały wulkanogeniczne (por. w rozdziale 11 próbki Myślachowice, Jawor-Bolków, ale też por. niżej badania materiału ze stanowiska Stadice). Mogą być to także zwietrzliny czerwonych łupków zmetamorfizowanych ciśnieniowo (por. w rozdziale 11 próbki Hubina i Črknica). Prawdopodobne są również drobnokrystaliczne, pochodzące ze strefy wietrzenia utwory hydrotermalne oraz metamorficzne (w przypadku skał o dużych kryształach hematytu minerał przypuszczalnie zachowałyby się w zwietrzelinie, por. rozdział 12).

Pomimo że czerwone surowce żelaziste ze stanowiska Dolní Věstonice I są zróżnicowane, to możliwe jest, że pochodzą one z miejsc nieodległych od siebie. W trakcie dalszych badań należałoby scharakteryzować wszystkie wyróżnione typy surowców, najpierw w sąsiedztwie stanowiska, a następnie w coraz większej od niego odległości. Poszukiwania można rozszerzyć na obszary wietrzenia wulkanitów oraz inne, te mianowicie, w których hematyt charakteryzować się może dużą wielkością krystalitów. W szczególności warto poddać badaniom surowce typu Lahn-Dill z Europy Środkowej, co umożliwiłoby wskazanie kierunku(ów) ich uzyskiwania. Do tej pory rozważano tylko jeden obszar, mianowicie Jeseníky (Svoboda 2002, 75).

Stanowisko Dzierżysław-35

Niehomogeniczność zespołu

Wyniki wstępnych badań czerwonych surowców żelazistych z tego stanowiska zostały opublikowane przez autorkę lub dołączone do prac przekrojowych (Ginter *et al.* 2002, 2005; Trąbska 2002; Trąbska *et al.* 2004; Trąbska *et al.* 2008). W tym

Tabela 15.3. Zestawienie wyników analiz fazowych wykonanych metodą XRD próbek ze stanowiska Dzierżysław-35: w większości są to artefakty. Oznaczenie (–) przyporządkowano próbkom, gdzie wielkość krystalitów hematytu nie mogła być zmierzona ze względu na koincydencję z refleksem goethytu lub zbyt małą ilość minerału. K – surowiec kryptokrystaliczny, PA – surowiec pelitowo-aleurytowy, O – orsztyń lub podobny do orsztynu. Kursywą zaznaczono pomiary mogące być obarczone błędem ze względu na niewielką intensywność piku. Pogrubioną czcionką zaznaczono artefakty odbiegające od pozostałych pod względem składu fazowego

Próbka	Skład fazowy	Rodzaj surowca	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
Dz-35 IV	Hematyt, kwarc, goethyt	inne	2600
X7-6j	Kwarc, illit, hematyt	K	150
500	Kwarc, goethyt, hematyt, illit, kaolinit	K	(–)
723	Hematyt, kwarc, kaolinit 1Md, illit	PA	460
725	Kwarc, hematyt, illit, anataz, kaolinit 1Md, goethyt	PA	(–)
1041	Kwarc, illit, albit, hematyt, klinochlor	K	160
1370	Kwarc, hematyt, magnetyt, illit, kaolinit 1 Md	inne	3690
1718	Hematyt, kalcyt, kwarc	K	470
1760	Anataz, hematyt, kwarc, kaolinit 1 Md	PA	<i>1900</i>
1902	Kwarc, goethyt, hematyt, illit, kaolinit 1 Md	K	(–)
1996	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit 1 Md, albit	O	468
2062	Goethyt, kwarc, hematyt, illit, kaolinit 1 Md, anataz	K	(–)
2496	Hematyt, kwarc, kaolinit 1 Md, illit, goethyt	(–)	(–)
2587	Goethyt, kwarc, illit, kaolinit 1 Md	PA	(–)
2695	Goethyt, kwarc, hematyt, anortyt	K	(–)
2724	Kwarc, hematyt, goethyt, anataz, kaolinit 1 Md	K	(–)
2866	Goethyt, kwarc, anataz	K	(–)
2913	Kwarc, illit, albit, hematyt, klinochlor	K	(–)
3198	Hematyt, kalcyt	PA	(–)
3488	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit 1 Md, goethyt	O	360
3622	Kwarc, illit, syderyt, hematyt, klinochlor	K	(–)
4006	Hematyt, kwarc, kaolinit 1 Md, anataz, illit	PA	290
4549	Hematyt, goethyt, kwarc	K	435
5097	Kwarc, illit, hematyt, anataz, klinochlor, montmorillonit	PA	105
5173	Kwarc, hematyt, illit, albit, kaolinit 1 Md, anataz, klinochlor	K	620
5186	Kwarc, hematyt, illit, albit, kaolinit 1 Md	K	310
5457	Kwarc, hematyt, illit, albit, kaolinit 1 Md, goethyt, klinochlor	PA	360

miejszu zamieszczono nowe, niepublikowane wcześniej dane. O ile w przypadku stanowiska Dolní Věstonice I każdą próbkę ze względu na dużą zmienność zespołu należało traktować oddzielnie, tak tutaj przebadane przedmioty można pogrupować. Kryteria to: cechy makroskopowe, wielkość krystalitów hematytu, jego pokrój oraz skład fazowy. Na tle grup wyróżniają się pojedyncze artefakty (tabela 15.3, rys. 15.11). Badaniom poddano zarówno artefakty, jak i mikroartefakty występujące tutaj przede wszystkim w postaci czerwonych proszków luźno rozproszonych w sedymencie. Pod względem składu fazowego w jednym ze zbiorów znajdują się surowce, w których składzie występu-

je hematyt, +/- goethyt, a także minerały ilaste bez kaolinitu oraz z kaolinitem. W innym obecny jest hematyt, +/- goethyt i kwarc, ewentualnie jeszcze inne minerały (np. anataz). Specyficzna w tej grupie jest próbka 3198 (figurka Wenus) złożona tylko z hematytu i kalcytu. Składniki „nietypowe” występują ponadto w próbkach 1370 (magnetyt), 1718 i 3198 (kalcyt), 3622 (syderyt) (tabela 15.3).

Wśród 25 próbek przebadanych metodą XRD tylko w 12 przypadkach można było zmierzyć wielkość krystalitów hematytu, parametr ten zawiera się w przedziale 100–600 Å. Próbkę podzielić można na dwa zespoły: w pierwszym hematyt charakteryzuje się niskim rozmiarem krysta-

litów (od 105 do 160 Å), w drugim nieco większym (od 290 do 620 Å). W drugiej grupie obecny jest kaolinit 1 Md. W wielu próbkach drugiej grupy występuje goethyt. Wyjątkiem jest hematyt ze skały typu Lahn-Dill (próbka 1370), którego wielkość kryształitów jest znacznie większa (prawie 4000 Å), oraz próbki 1760 (1900 Å) i Dz/IV (2600 Å). Czerwony surowiec żelazisty reprezentowany przez próbki 1760 i DZ/IV zostanie omówiony w rozdziale 17.

Próbka 1370, makroskopowo krystaliczna, typu Lahn-Dill, charakteryzuje się obecnością srebrzystych kryształów hematytu, których włókniasta postać zewnętrzna jest przejawem kliważu krenulacyjnego (rys. 15.1 e). Hematyt może tworzyć pseudomorfozy po magnetycie. Na pewno hematytem są blaszkowe, powyginane i postrzępione kryształy (rys. 15.12 a–b). Kryształy tego minerału są tu bardzo duże.

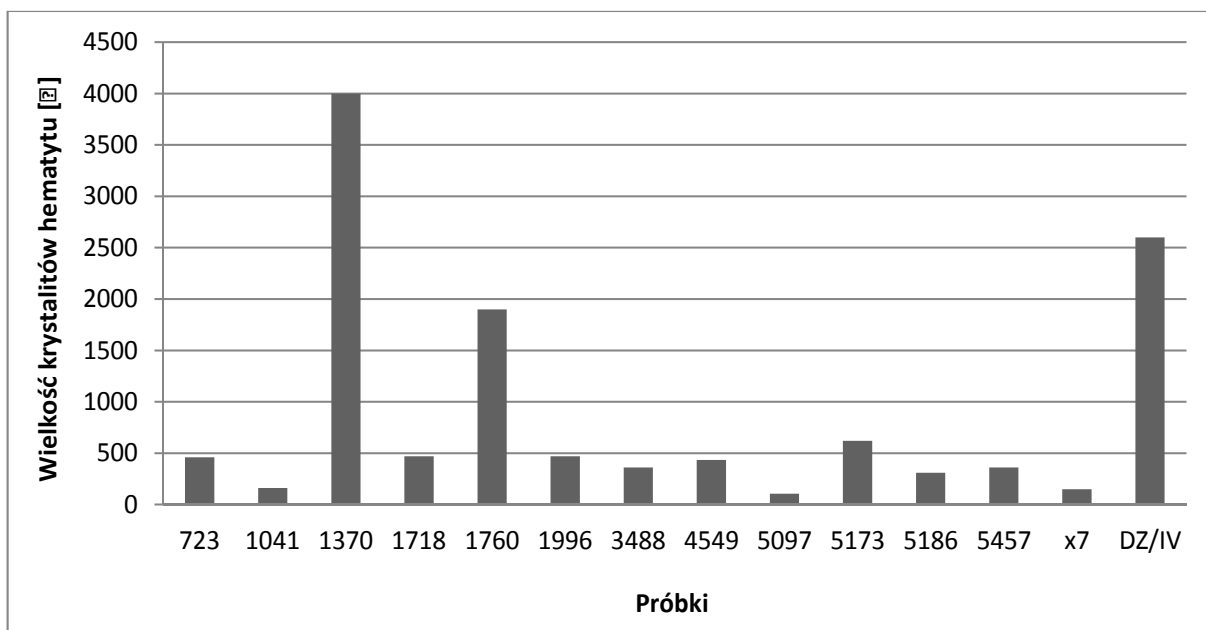
Dwie próbki makroskopowo kryptokrystaliczne (5173 i 5457) różnią się dopiero w obrazie SEM. W mikrostrukturze próbki 5173 obserwuje się drobnoblaszkową budowę, równoległe ułożenie składników, obecność dużych blaszek kaolinitu oraz drobnodispersyjne związki żelaza powstałe kosztem wietrzenia minerałów ilastych (rys. 15.12 c–d). Wpływ strefy hipergenicznej na strukturę tej skały zaznacza się także obecnością silnie zwietrzałych skaleni sodowych. Wielkość kryształitów hematytu jest nieco wyższa niż w większości próbek zespołu (620 Å). Mikrostruktura przypomina cechy drobnoziarnistych hematytosytnych skał

osadowych (por. skały dolnego triasu i pstre łupki, rozdziały 10, 11). Odpowiada im także wielkość kryształitów hematytu.

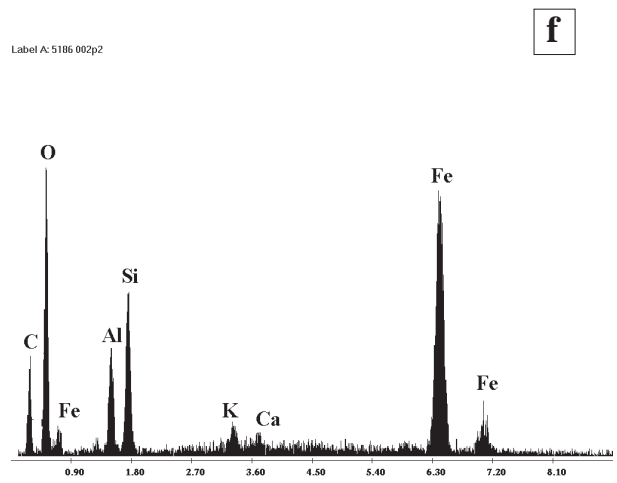
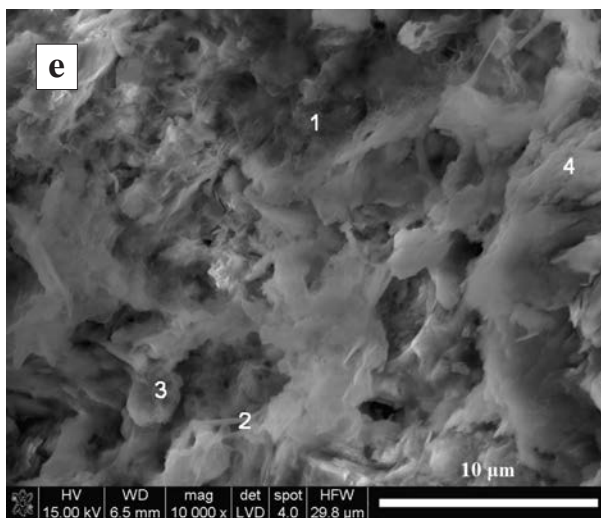
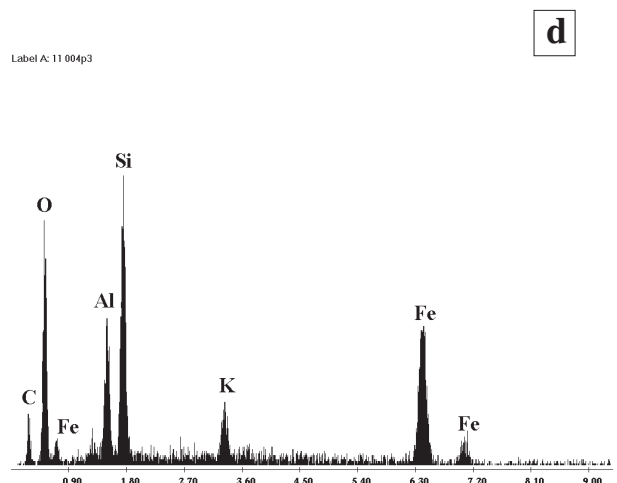
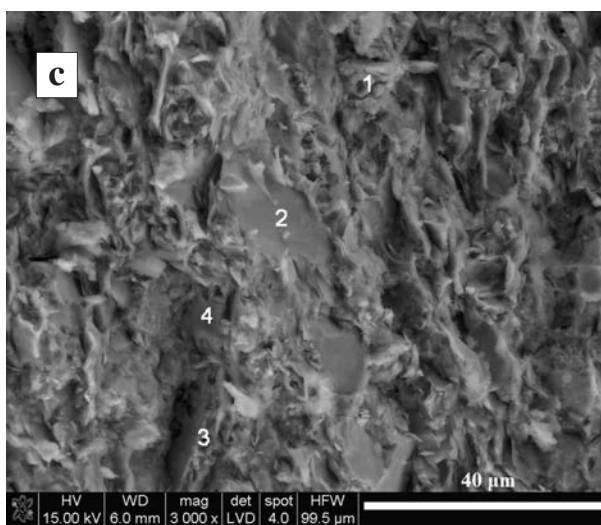
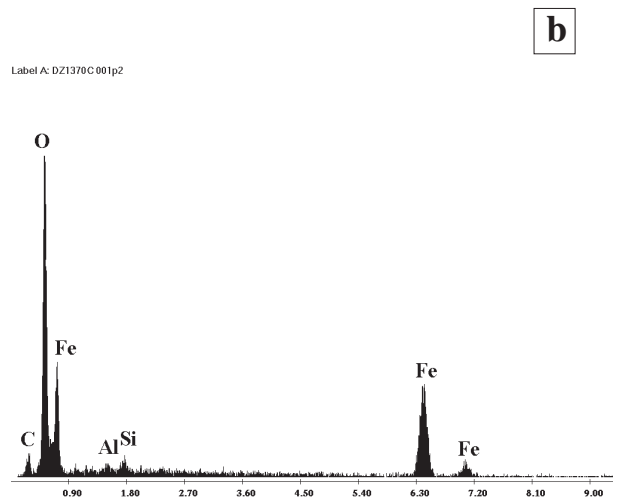
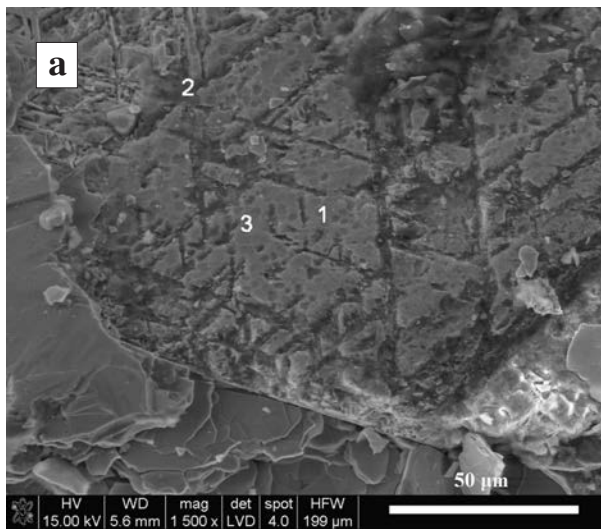
Próbka 5186 charakteryzuje się płatkową, dość luźną strukturą ze słabo zaznaczającą się równoległością. Związki żelaza są kryptokrystaliczne, tworzą odrębne skupienia o nieregularnych kształtach oraz koncentrują się w biogenicznych strukturach (rys. 15.12 e–f), co może być rezultatem aktywnych współczesnych procesów strefy hipergenicznej. Wielkość kryształitów hematytu jest dość niska (310 Å), charakterystyczna dla wielu zwietrzelin (por. rozdziały 10, 11).

W próbce 5457 reprezentującej skałę pelitowo-aleurytową, makroskopowo wyczuwalnie ziarnistą, w obrazie SEM nie obserwuje się własnych faz hematytu, tekstura jest gruzłowata, nie ma dowodów na wietrzenie alitowe. Składniki próbki są gruzłowate, chaotycznie i dość gęsto upakowane, żelaza jest tu bardzo niewiele, koncentruje się ono w rozproszonych, drobnodispersyjnych układach powstających kosztem wietrzących blaszek minerałów zawierających ten pierwiastek (rys. 15.13 a–b). Wielkość kryształitów hematytu nie została zmierzona ze względu na nikłą ilość minerału.

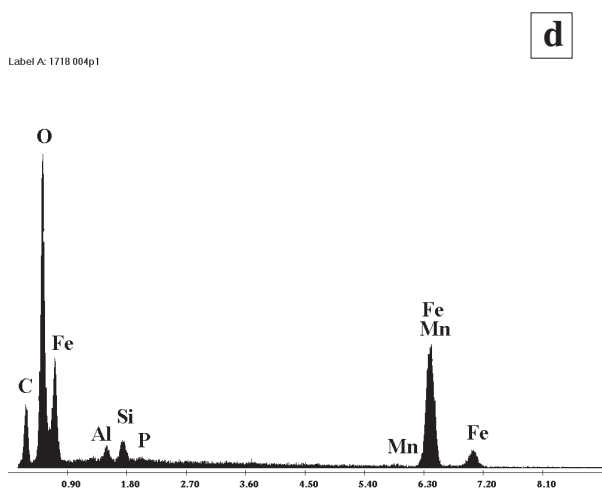
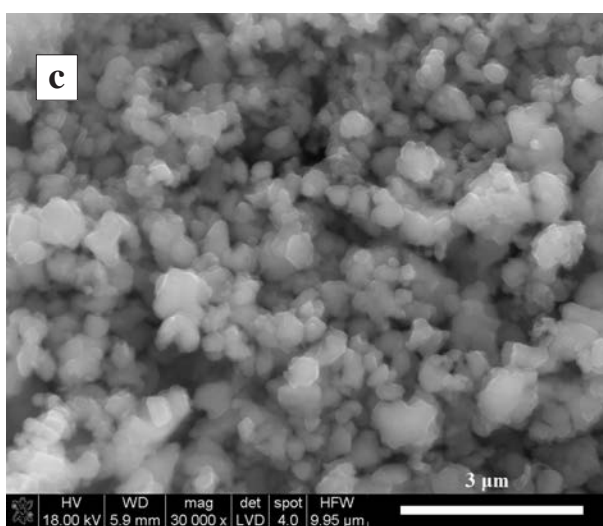
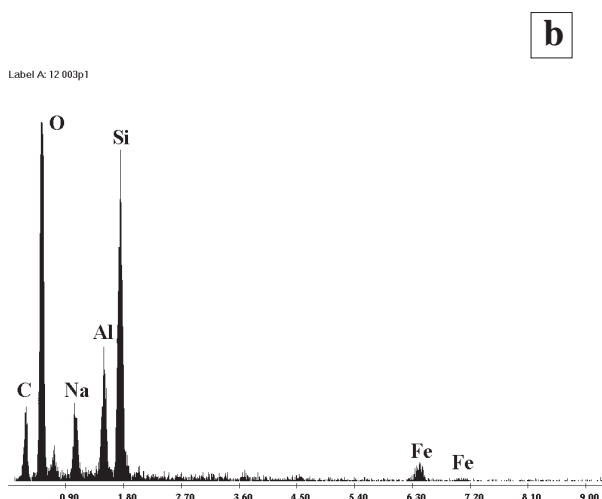
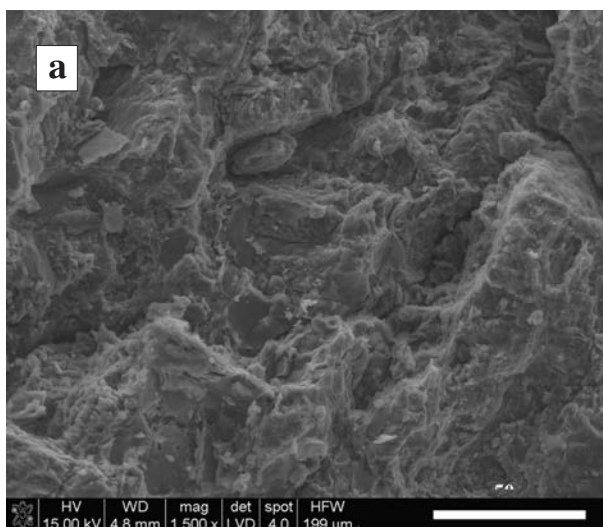
Próbka 1718, makroskopowo pelitowa, złożona jest w całości z bardzo drobnych, niemal jednokowych co do rozmiaru (do 1 µm) kryształów hematytu o różnym kształcie: w większości pseudokubicznych, nieliczne tworzą pełne lub częściowe heksagonalne płytki (rys. 15.13 c–d). Regularność ułożenia kryptokrystalitów w niektórych miejscach



Rys. 15.11. Wykres ilustrujący wielkość kryształitów hematytu w zespole czerwonych artefaktów ze stanowiska Dzierżysław-35. Pomiar dla próbki 1760 może być obarczony niepewnością ze względu na małą intensywność refleksu hematytu



Rys. 15.12. Mikrofotografie i widma EDS wybranych czerwonych artefaktów: a) próbka 1370. W centrum kryształ martytu lub magnetytu, na jego obrzeżeniach cienkotabliczkowe, gęsto upakowane kryształy hematytu; b) widmo EDS w p. 2, 3. W p. 1 – czysta krzemionka; c) próbka 5173; d) widmo EDS w p. 3 (najwyższa koncentracja Fe). W pozostałych punktach – glinokrzemiany i krzemionka. W p. 1 – silnie zwietrzały skałek sodowy. W p. 2 kaolinit; e) próbka 5186. Związki żelaza koncentrują się w wysokim stopniu w punktach 2 i 3. Są to fazy kryptokrystaliczne, w p. 2 biogeniczne. W p. 1 koncentruje się obok Si, Al – Mn, Ti i Co, w p. 4 – kaolinit; f) widmo EDS w p. 3 (najwyższa koncentracja Fe), w pozostałych punktach glinokrzemiany



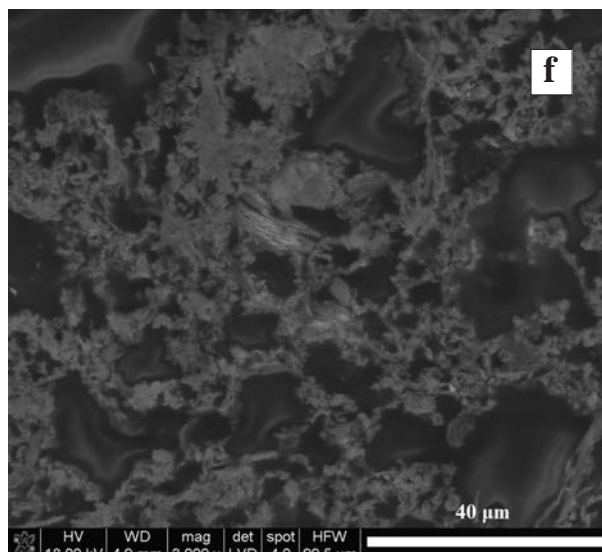
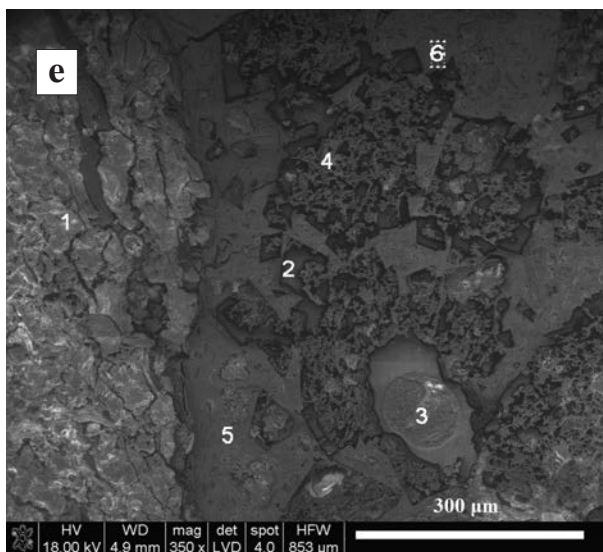
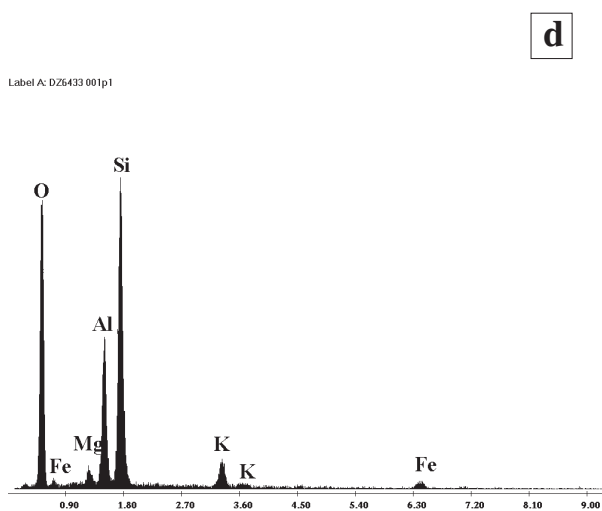
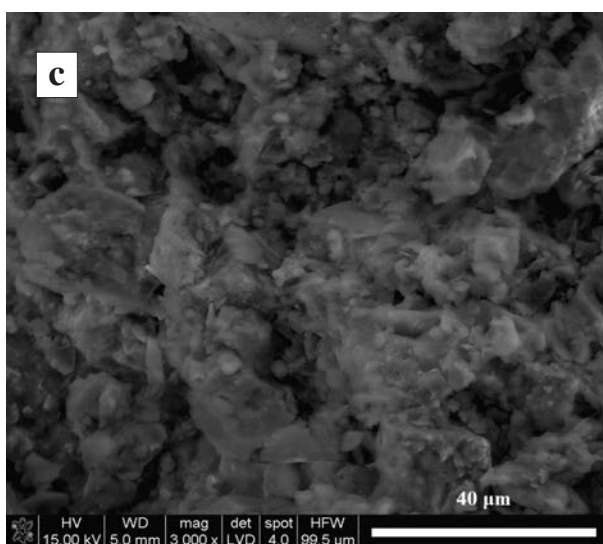
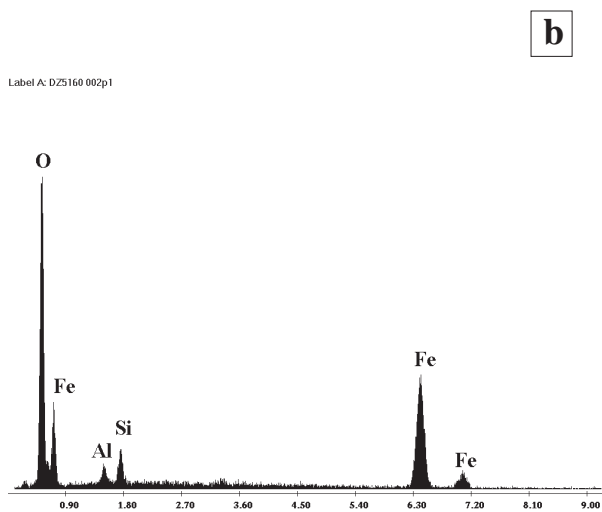
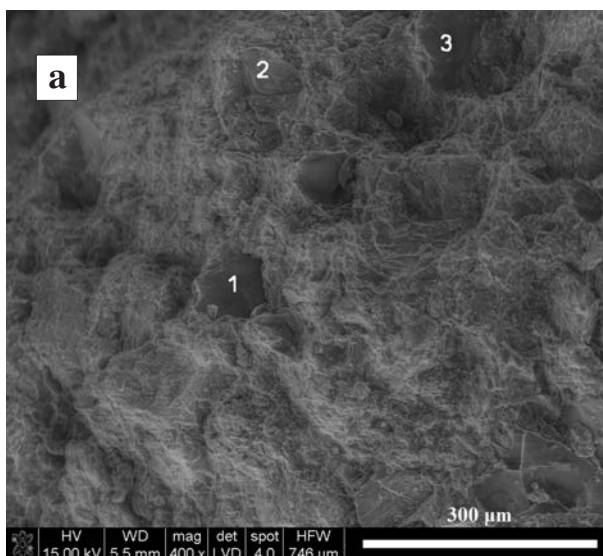
Rys. 15.13. Mikrofotografie i widma EDS wybranych czerwonych artefaktów cd.:
a) próbka 5457. Koncentracja żelaza jest bardzo niewielka, nie zaobserwowano własnych faz hematytu. Obecne są glinokrzemiany, ale niezwiązane z wietrzeniem alitowym;
b) widmo EDS powierzchni próbek; c) próbka 1718. Cząstki hematytu o zunifikowanej wielkości. Większość płytek o zarysie romboedrycznym; d) widmo reprezentatywne dla całej powierzchni próbki. Zwraca uwagę bardzo niewielka (ale jednak) koncentracja Ca i P

sugeruje możliwość występowania pseudomorfozy hematytu po mineralu X. Obok nich występują w niewielkiej ilości kalcyt i kwarc. W większych powiększeniach nie ma zarysów postaci krystalicznych. Wielkość krystalitów hematytu jest niezbyt wysoka (470 Å). Postać hematytu może sugerować przepalenie próbki, prawdopodobnie jednak za małe są jego krystality.

Mikromorfologia próbki 1760, makroskopowo pelitowo-aleurytowa, jest bardzo podobna do morfologii próbki 1718. Wielkość grudkowych skupień oscyluje wokół 1 μm. Część z nich posiada pseudokubiczną morfologię, większość tworzy płatki o falistych zarysach. Zwraca jednak uwagę zaskakująco wysoki rozmiar krystalitów hematytu (1900 Å). Ta próbka została omówiona w rozdziale 17.

Wielkość krystalitów hematytu oznaczona została dla tylko jednego mikroartefaktu (Dz-35 5097; ze względu na ograniczenia ilości materiału) i wyniosła 105 Å, co wskazuje na surowiec, który powstał w strefie hipergenicznej.

Próbki Dz-35 5160, 6433 i 6438 wybrane z dużego zespołu mikroartefaktów ujawniają zróżnicowanie mikrostruktury (rys. 15.14). W pierwszym przypadku związki żelaza tworzą giętkie blaszki zanurzone w glinokrzemianach (jest to przede wszystkim kaolinit) (rys. 15.14 a–b). W drugim obraz SEM ujawnia mikrostrukturę i skład chemiczny charakteryzujący zwietrzeliny pochodzące ze strefy wietrzenia illitowego i dotknięte procesami pedogenicznymi (rys. 15.14 c–d). Mikrostruktura próbki Dz-35 6478 ujawnia romboedryczne ślady rozpusz-



Rys. 15.14. Mikrofotografie i widma EDS mikroartefaktów: a) próbka Dz-35 5160; b) widmo EDS w p. 1 – tutaj zarejestrowano najwyższą koncentrację Fe, w p. 2 – Si, Fe, w p. 3 – Si, Al, (Si/Al = 1), K, Fe, Mg; c) próbka Dz-35 6433; d) widmo EDS powierzchni próbki; e) próbka Dz-35 6478, objaśnienia punktów w tekście; f) obszar z okolicy p. 5 – koncentracji związków żelaza

czonych – prawdopodobnie – węglanów. Obecność wapnia w bardzo niewielkim stężeniu zaobserwowana została tylko w jednym miejscu tej próbki. W obrazie SEM hematyt jest kryptokrystaliczny (rys. 15.14 e–f), ale widmo ramanowskie ujawniło ostre pasma drgań hematytu (Trąbska, Weselucha-Birczyńska, manuskrypt). W p. 1 (rys. 15.14 e) zarejestrowano glinokrzemian potasu, magnezu i żelaza ($Si/Al > 1$), w p. 2 – węgiel (sygnał od żywicy zastosowanej do wykonania płytki cienkiej), w p. 3 – krzem z niewielką ilością sodu i wapnia, w p. 4, 5, 6 – wysoką koncentrację żelaza przy niewielkiej ilości glinokrzemianu.

Cechy mikroartefaktów: mikromorfologii, składu chemicznego i w ograniczonym zakresie wielkość krystalitów hematytu wskazują na zróżnicowanie surowców proszków. Surowiec proszku 5160 pochodzi ze strefy wietrzenia alitowego, nie jest to strefa hydrotermalnej kaolinityzacji i hematytyzacji, ponieważ rozmiar krystalitów hematytu jest za niski. Surowiec próbki 6433 powstał w strefie wietrzenia illitowego i dotknięty został procesami pedogenicznymi, na co wskazuje chaotyczność jego mikrostruktury. Czerwony mikroartefakt 6478 jest prawdopodobnie genetycznie związany ze strefą wietrzenia węglanów, być może utworów hydrotermalnych, co sugerują ostre pasma od drgań hematytu widoczne na widmie ramanowskim (Trąbska, Weselucha-Birczyńska, manuskrypt). Wszystkie te zróżnicowane genetycznie proszki pochodzą z północnej części stanowiska, jeden ze skupienia 18, pozostałe dwa spoza skupienia (rozdział 9). Nic nie wskazuje na to, by zostały przepalone ani bardzo intensywnie ucierane.

Analiza badanych cech dystynktywnych ujawniła niehomogeniczność zespołu, która wynika częściowo z różnorodności genetycznej surowców, a częściowo z przetworzenia (przepalania) artefaktów.

Geneza i pochodzenie (mikro)artefaktów

Większość surowców przebadanych próbek pochodzi ze stref wietrzenia, wskazuje na to skład fazowy, niski rozmiar krystalitów hematytu oraz cechy mikrostruktury. Są to jednak dwie różne strefy. Jedna z nich to strefa wietrzenia alitowego zachodzącego w klimacie gorącym. Wskazuje na to obecność w niektórych próbkach kryptokrystalicznej krzemionki i chalcedonu (próbki Dz-35 1995, 5081), a we wszystkich – kaolinitu. Druga grupa pochodzi ze strefy wietrzenia illitowego, wielkość krystalitów hematytu jest tu bardzo niska, kaolinitu brak. Część surowców reprezentuje orsztyt, który mógł powstawać w czasach magdaleńskich my-

śliwych. Surowce, w których nie zarejestrowano obecności składników ilastych (tabela 15.3), mogą także pochodzić z jednej z tych stref. Wskazuje na to rozmiar krystalitów hematytu (ta uwaga dotyczy tylko jednej próbki, Dz-35 4549). Wykluczono (Trąbska *et al.* 2008) pochodzenie surowców z utworów dolnego triasu obrzeżenia Gór Świętokrzyskich.

Część surowca mogła pochodzić ze stref wietrzenia syderytów. Zwiertzeliny takie charakteryzują się czerwoną barwą, kryptokrystalicznością, a w ich składzie (w klimacie umiarkowanym) przeważa (lub jest jedynym składnikiem) goethyt. W klimacie suchym (niezależnie od temperatury) może się w nich znajdować hematyt: sam lub wraz z goethytem. Za taką koncepcją przemawia obecność syderytu w jednej z próbek i zarysy pustek po romboedrycznych węglanach w innej (tabela 15.3, rys. 15.14 e).

Nietypowym składem charakteryzuje się „Wenus” (figurka kobiety, próbka Dz-35 3198). Niestety, gdy próbka była dostępna do badań, ustalenie rozmiaru krystalitów hematytu i przeprowadzenie badań mikrostruktury nie było możliwe. Z wyników niepublikowanych analiz podatności magnetycznej wybranych artefaktów (Přichystal, manuskrypt) wynika, że najwyższą wartością wskazującą na, być może, obecność magnetytu charakteryzuje się właśnie Wenus. Nie jest zatem wykluczone, że ma ona związek z magnetytonośnymi skałami typu Lahn-Dill (por. niżej). Najbliższe wystąpienie takich utworów znajduje się ok. 100 km od stanowiska.

Jedna z próbek może reprezentować czerwony łupek kulmu lub pstry łupek karpacki, na co wskazuje mikromorfologia (rys. 17.6 a).

Informacje dotyczące możliwych lokalnych surowców znajdują się w pracy Badury *et al.* (1996). Czerwonymi, miękkimi skałami z okolicy stanowiska są iły badeńskie: ceglaste, czerwonożółte lub ciemnoczerwone. Nie jest znany skład ich komponentów ilastych (Badura *et al.* 1996, 20). Żółtordzawe gliny kaolinowe stanowią lepszycze żwirów górnomioceńskich/plioceńskich (Badura *et al.* 1996, 21). Bardzo duża ilość uwodnionych tlenków żelaza została zarejestrowana w utworach zlodowacenia Odry (Badura *et al.* 1996, 23). Brunatnopomarańczowe są lessy zlodowacenia Warty (Badura *et al.* 1996, 26). Obszar badań, od górnego karbonu po górną kredę, był poddawany intensywnemu wietrzeniu w środowisku lądowym, w klimacie tropikalnym i subtropikalnym; część zwiertzelin zachowała się od tego czasu (Badura *et al.* 1996, 32). Obserwacje terenowe przeprowadzone przez autorkę ujawni-

niły ponadto obecność czerwonych łupków kulmu w sztucznie odsłoniętej w Dzierżysławiu skarpie. Czerwony łupek, zapewne odpowiednik pstrych łupków fliszu karpackiego, jest jednak twardy i charakteryzuje się wysokim rozmiarem krystalitów hematytu (990 Å, rozdział 11). Badania w piaskowni w Lubotyniu ujawniły obecność dużej ilości płaskurowaty i nodularnych skupień brązowego i żółtego goethytu, nie zaobserwowano skupień czerwonych ani wiśniowych. Mogły być one jednak obecne w czasach eksploracji magdaleńskiej: autorka miała możliwość obserwacji takich skupień w utworach polodowcowych Wielkopolski.

Prawie wszystkie analizowane surowce mogły pochodzić z lokalnych źródeł, uściślenie tej hipotezy przyniosłyby wyniki badań zwietrzelin najbliższej okolicy. Na obecnym etapie badań dla większości zwietrzelin nie sposób wskazać dokładnej lokalizacji. Można jednak na podstawie wielkości krystalitów hematytu wykluczyć zwietrzeliny związane np. z obszarami wulkanicznymi (por. próbki stadice!).

W bardzo charakterystycznej próbce typu Lahn-Dill (Dz-35 1370) obok hematytu znajduje się magnetyt. Zdaniem Přichystal (w: Svoboda 2002, 75) taka parageneza (spośród wychodni najbliższych stanowisku) jest charakterystyczna dla skał typu Lahn-Dill występujących w proggu szternbersko-górnobeneszowskim w Niskim Jeseniku. Mikrostruktura tej skały jest specyficzna: obok kryształów magnetytu lub martytu znajdują się w niej kryształy hematytu: blaszkowe, ciasno upakowane, o postrzępionych brzegach i zunifikowanej wielkości (rys. 15.12 a–b). Takie kryształy bez towarzyszącego im magnetytu i z podobnie wysokim rozmiarem krystalitów hematytu zaobserwowano także w skale typu Lahn-Dill z zespołu Dolní Věstonice I (stanowisko z zupełnie innego przedziału czasowego). Na tym podobieństwo się jednak kończy: w skale z drugiego z wymienionych stanowisk obserwuje się figury trawienia i figury epitaksjalne, których nie ma w próbce Dz-35 1370.

Najbliższe możliwe obszary pochodzenia tych skał to Jeseniki, Źelazny Brod, Góry Orlickie i Góry Považskie. Złoże Lahn-Dill znajduje się w Nadrenii. Jeseniki były tradycyjnie traktowane jako obszar źródłowy skał typu Lahn-Dill dla stanowisk morawskich i przypuszczalnie południowopolskich nieodległych od Bramy Morawskiej (Přichystal 2009). Jednak może nie są to jedyne źródła? W okolicach Źelaznego Brodu (SW część Karkonoszy) znajdują się itabirytowe koncentracje hematytowo-magnetytowe, których głównymi składnikami są hematyt i kwarc, podrzędny jest magnetyt (Posmourny 1982, 165).

Podobnie, złoże hematytu z Gór Orlickich składa się głównie z hematytu i kwarcu, minerałami towarzyszącymi są muskowitz, chloryt (ripidolit), biotyt i albit; procesy wietrzeniowe wzbogaciły to jaspilitowe złoże w kaolinit. Cechą złoża jest dość wysoka koncentracja tytanu dochodząca do 1,2% (Posmourny 1982, 165, tam też informacje na temat innych koncentracji żelaza w tym regionie). Złoże pod względem geochemicznym podobne jest do złoża Lahn-Dill (Posmourny 1982, Fig. 11). W Górach Inowieckich (Považsky Inovec, Słowacja) znajdują się metakwarcyty hematytowe analogiczne wobec tych ze złoża Lahn-Dill (Kohút, Havrila 2006, *vide* Kohút 2006, 67–68).

W badanym zespole znajduje się dużo mikroartefaktów. W przeważającej części są one złożone z takiego surowca, jak makroartefakty, tzn. ze zwietrzelin. Jednak wyraźniejsze podobieństwo mikrostruktury ujawnia się tylko w przypadku artefaktu Dz-35 5173 i mikroartefaktu Dz-35 5160. Systematyczne badania mikrostruktury i wielkości krystalitów hematytu w artefaktach i mikroartefaktach z całą pewnością wskazałyby powiązania między nimi i umożliwiłoby wykonanie swego rodzaju „składanek”.

Proponowana w tej pracy metodyka badań czerwonych artefaktów i mikroartefaktów żelazistych pozwoliła zatem na ujawnienie niehomogeniczności tego tak bardzo pod względem cech makroskopowych podobnego zespołu. Wskazano cechy genetyczne surowców. Dalsze badania powinny być badaniami terenowymi: ich rezultaty pozwoliłyby na wskazanie lokalizacji odsłoneń. W tym momencie pokazano w oparciu o wstępne badania terenowe i analizę map geologicznych, że surowce te mogą być lokalnego pochodzenia – wyjąwszy przedmiot wykonany ze skały typu Lahn-Dill. Również pochodzenie „Wenus” jest prawdopodobnie odmienne od pochodzenia pozostałych przedmiotów. W dalszych badaniach wskazany jest pomiar wielkości krystalitów hematytu tego unikalnego przedmiotu.

Stanowisko Stadice

Badania czerwonych (także wiśniowych, pomarańczowych i żółtych) surowców żelazistych z tego stanowiska zostały po raz pierwszy przeprowadzone przez autorkę, a ich wyniki publikowane są w niniejszej pracy. Tutaj badaniom poddano dwa fragmenty surowca nieposiadające numerów inwentarzowych oraz wybrane mikroartefakty pochodzące z wielobarwnej „jamy z pigmentami”, jak je określił badacz stanowiska S. Vencl (1991).

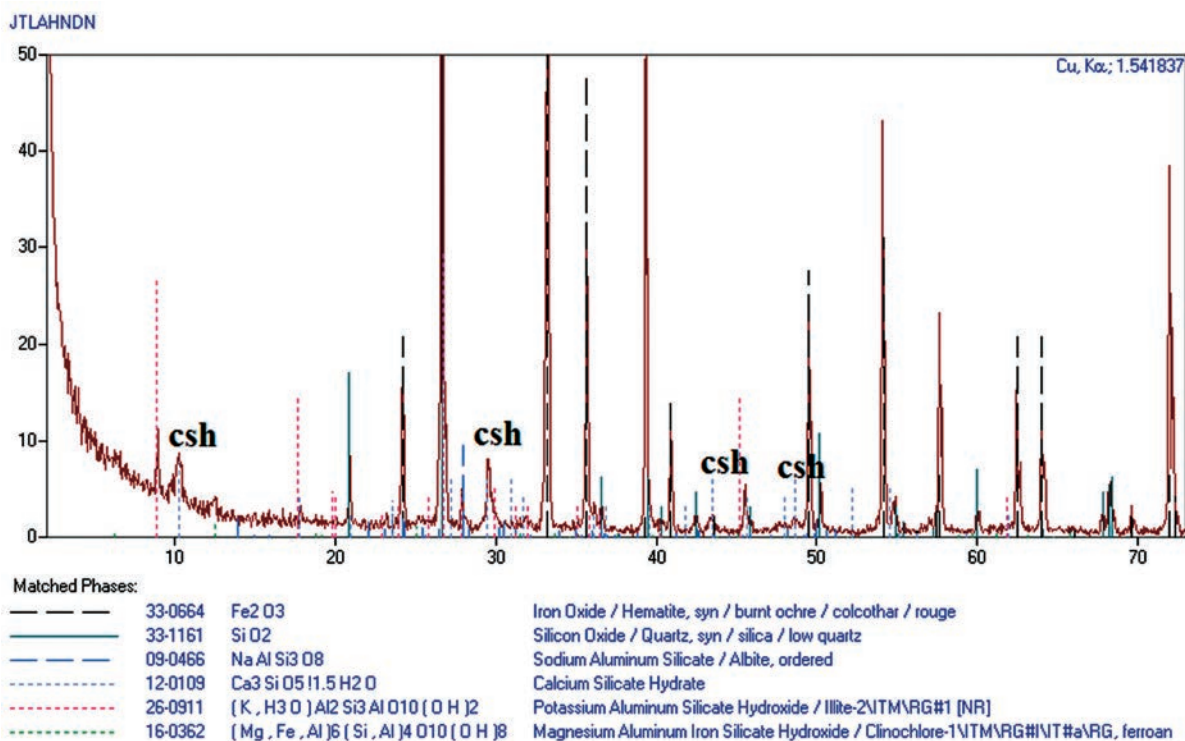
Niehomogeniczność zespołu

Również w tym materiale zaznacza się niehomogeniczność zespołu widoczna przede wszystkim w wielkości krystalitów hematytu oraz w składzie fazowym. Pokrój hematytu dostarcza informacji tylko w jednym przypadku, bowiem pozostałe próbki niosą wyraźne cechy zwietrzelin – hematyt jest w nich obecny w postaci kryptokrystalicznych skupień rozproszonych wśród innych faz. Natomiast w próbce stadice1 hematyt charakteryzujący się dużym rozmiarem krystalitów (2700 Å) tworzy drobnotabliczkowe skupienia poniżej 1 µm, mie-

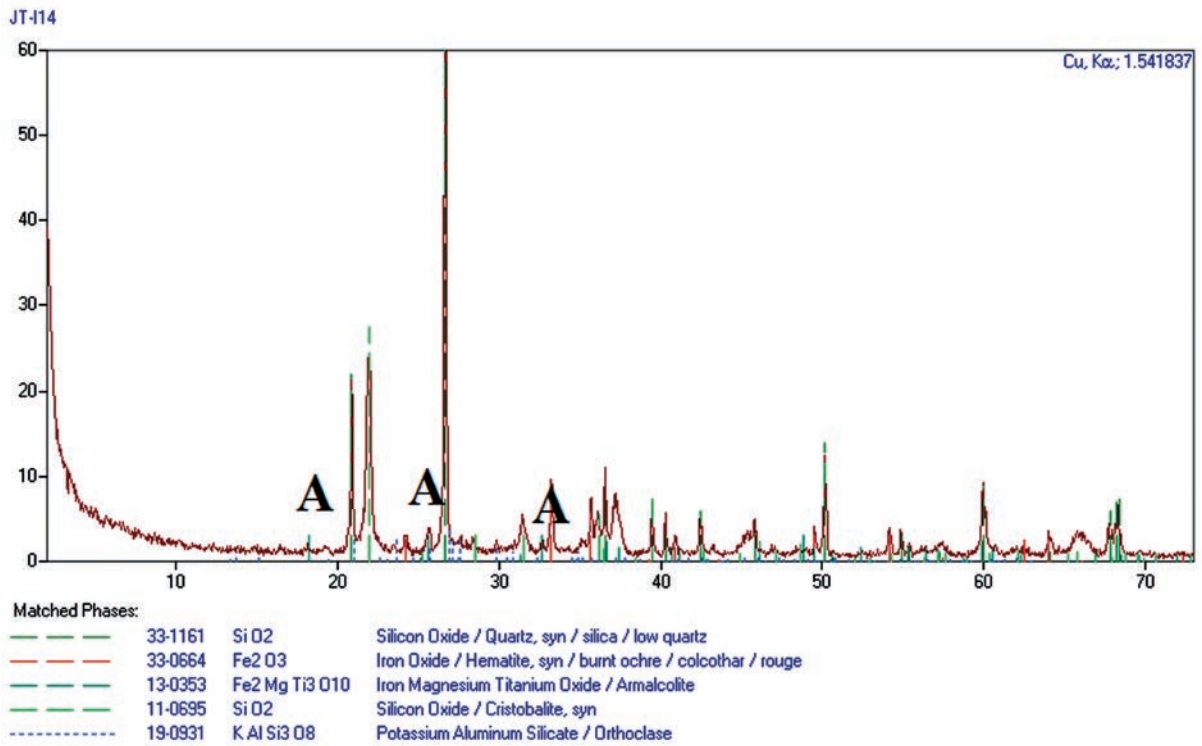
scami formujące rozety (rys. 15.17 a). W próbce tej, obok hematytu i kwarcu, zarejestrowano pseudobrookit (rys. 15.16). W próbce stadice2 obecne są także inne składniki (tabela 15.4). W tej ostatniej koincydencja refleksu goethytu z refleksem 104 hematytu uniemożliwia pomiar wielkości krystalitów tego ostatniego. W próbce stadice2 ilość tego minerału jest niewielka, jest on nieregularnie rozproszony w postaci drobnych grudek w ilasto-kwarcowej, porowatej masie. Kalcyt przybiera igłową (pilśniową) postać (rys. 15.17 f). Hematyt wiązany jest z kaolinitem i związkami tytanu zapewne jako produkt wietrzenia alitowego (tabela 15.4).

Tabela 15.4. Zestawienie składu fazowego prób ze stanowiska Stadice. Dane dotyczące mikroartefaktów zostały opublikowane (Trąbska 2012). Jako „S” oznaczono surowiec, jako „M” – mikroartefakt

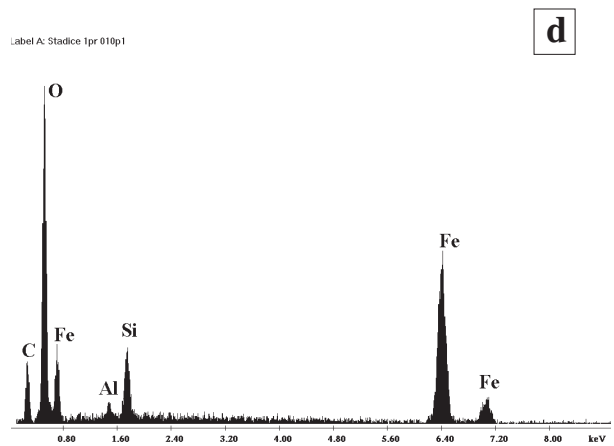
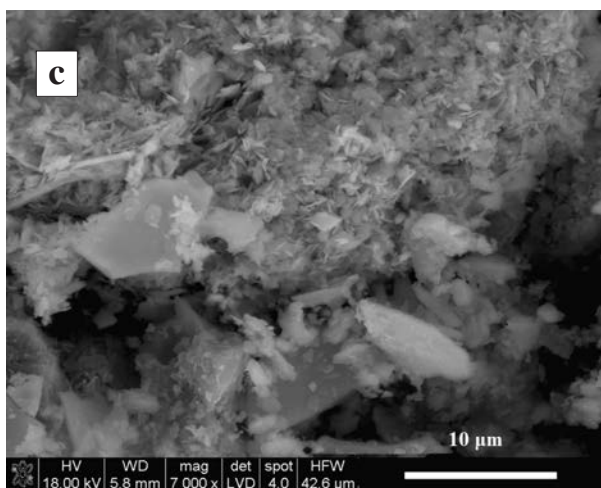
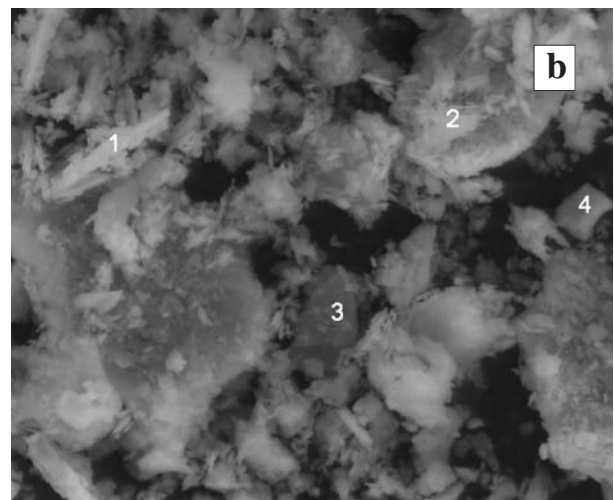
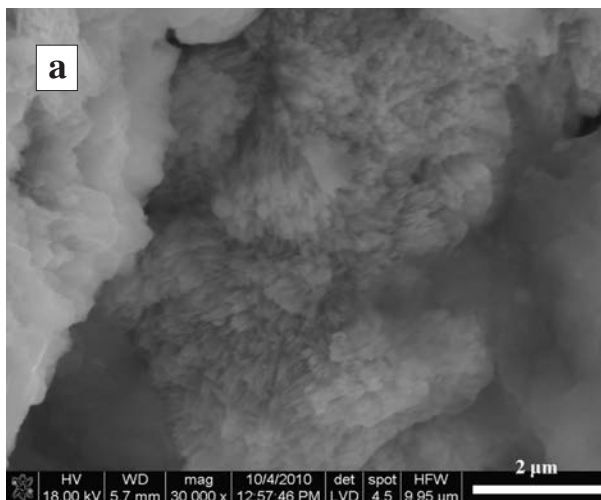
Próbka	S, M	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
stadice1	S	Hematyt, kwarc, pseudobrookit	2700
stadice1 zwietrzelina	S	Hematyt, kwarc	1100
stadice2	S	Hematyt, kwarc, anataz, kalcyt, goethyt, kaolinit	(-)
H14	M	Anataz, montmorillonit, hematyt	160
I14	M	Kwarc, hematyt, armalcolit, krystobalit, ortoklaz	1700
J14	M	Kwarc, hematyt, krystobalit, anataz, ortoklaz	4000
K12	M	Kwarc, hematyt, anataz, albit uporządkowany, kalcyt, kaolinit 1Md, mikroklin, goethyt, montmorillonit	640
L12	M	Kwarc, hematyt, gibbsyt, mullit, rutyl, krystobalit	2700
N19	M	Kwarc, albit uporządkowany, mikroklin, hematyt	680

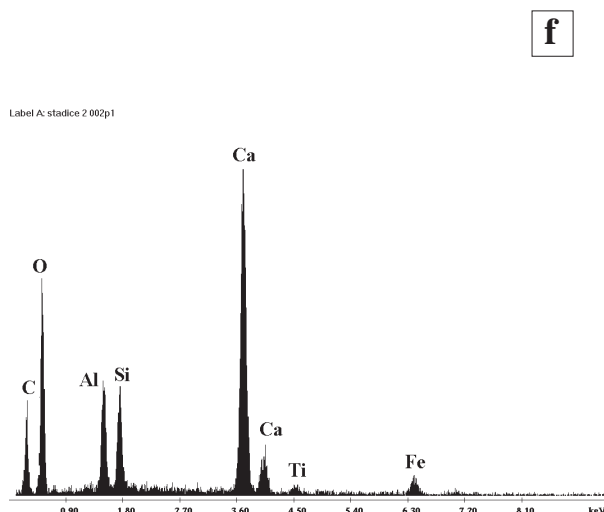
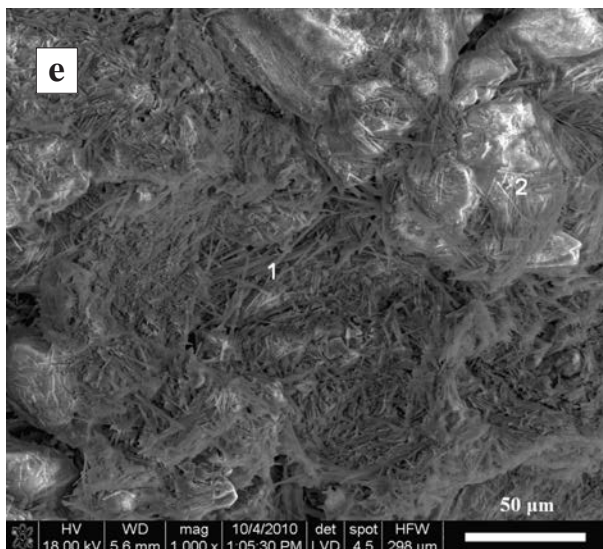


Rys. 15.15. Dyfraktogram próbki stadice1 z zarejestrowanym pseudobrookitem, zaznaczono intensywniejsze refleksi mineralu

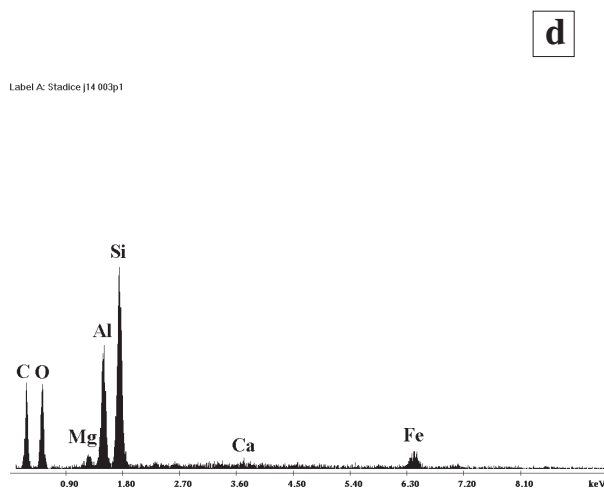
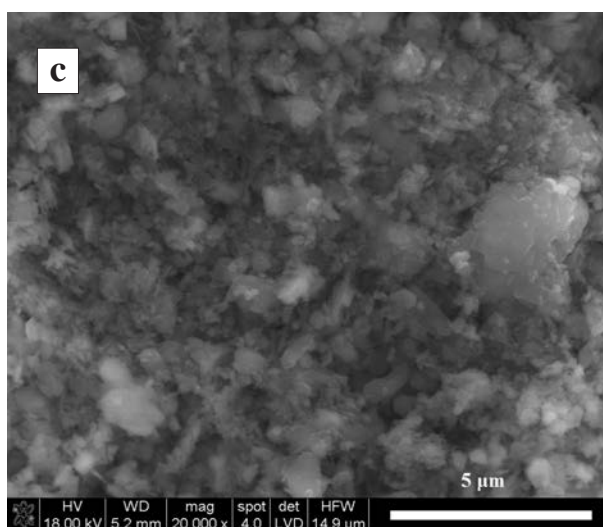
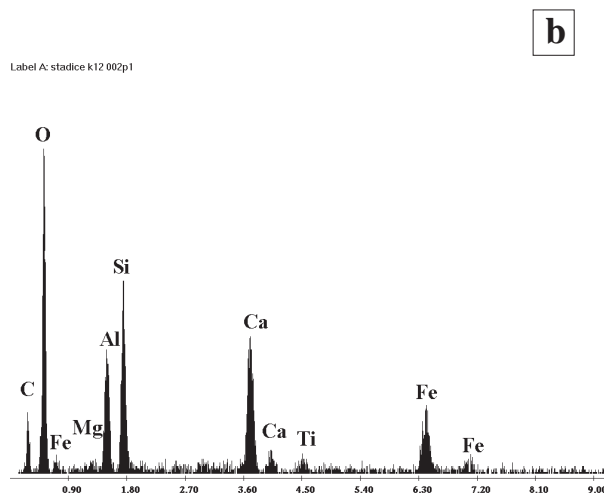
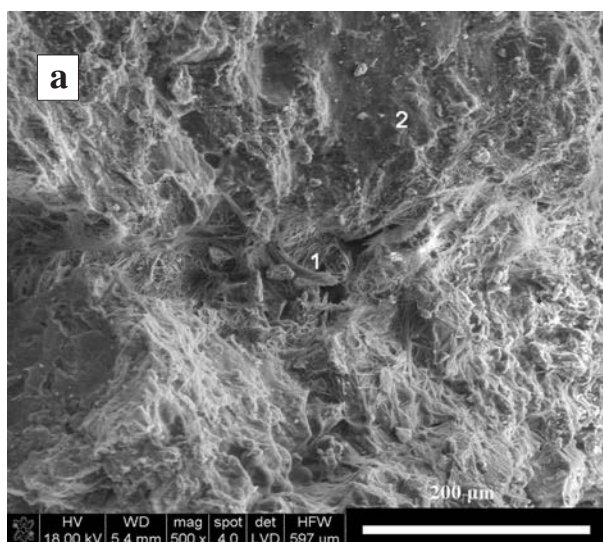


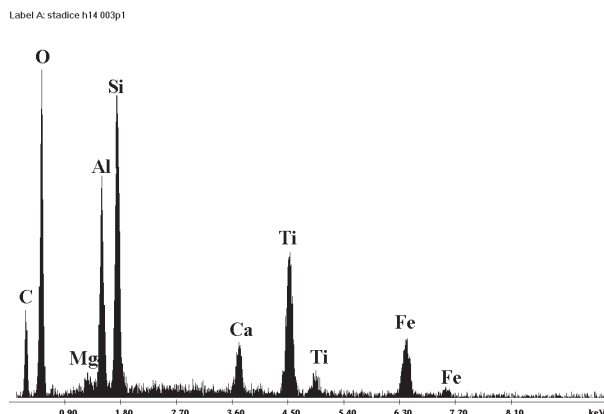
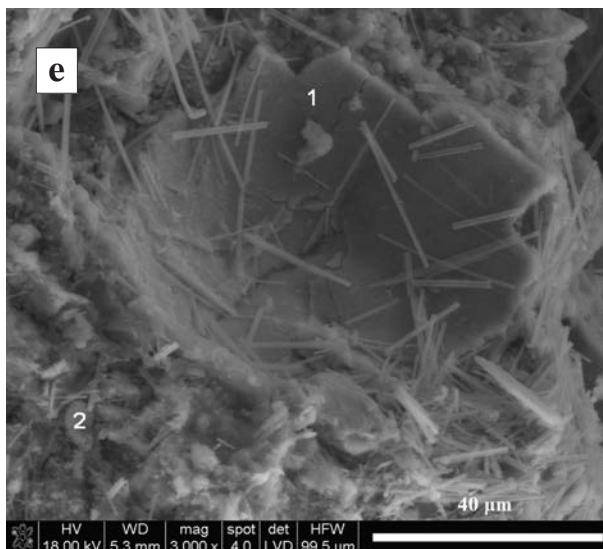
Rys. 15.16. Dyfraktogram mikroartefaktu (próbka I14) z zarejestrowanym armalcolitem, zaznaczono intensywniejsze refleksy mineralu





Rys. 15.17. Mikrofotografie i wykresy EDS nieopracowanych surowców: a) próbka stadice1. Drobnotabliczkowe skupienia hematytu w brekcyjowych skupieniach; b) próbka stadice1, zwietrzelina. Hematyt koncentruje się w grudkowych skupieniach (p. 3); c) próbka stadice1, zwietrzelina. Zachowane bezładne tabliczkowe kryształy hematytu; d) widmo EDS próbki; e) próbka stadice2. Igłowy kalcyt (p. 2), w p. 1 glinokrzemiany Fe, Ti; f) widmo EDS w p. 1. W p. 2 – mniejsza koncentracja Si, Al, Fe, Ti





Rys. 15.18. Mikrofotografie i widma EDS wybranych mikroartefaktów żelazistych: a) próbka k12; b) widmo EDS w p. 1. W p. 2 obecny jest kaolinit i w niewielkiej ilości Fe, Ti, Ca; c) próbka j14; d) widmo EDS prezentowanego fragmentu; e) próbka h14; f) widmo EDS w p. 1. W p. 2 – glinokrzemian Fe, Ca, Mg

Tabela 15.5. Zestawienie czynników różnicujących mikroartefakty żelaziste w zespole ze stanowiska Stadice. „X” oznacza występowanie danej cechy. „g16 (...) n19” są oznaczeniami mikroartefaktów pochodzących z określonych kwadratów siatki założonej na stanowisku (por. rys. 9.3)

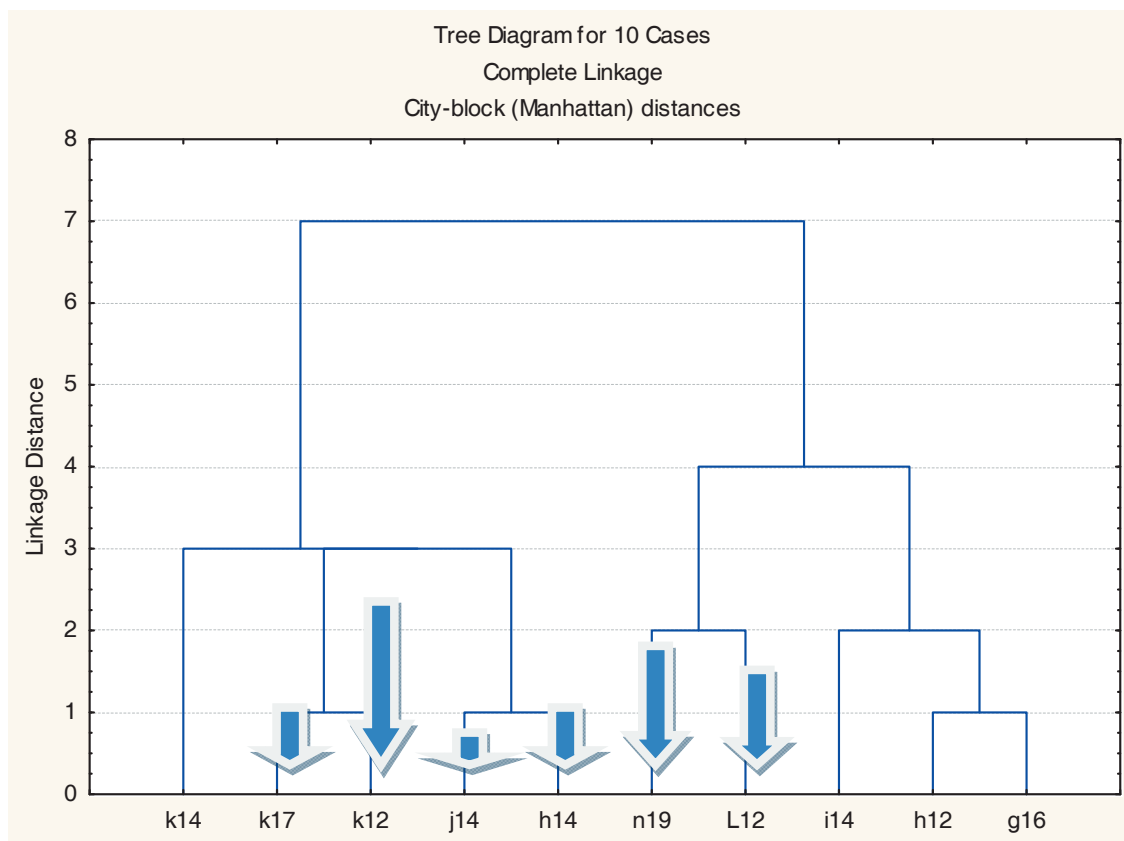
Czynnik różnicujący	g16	h12	h14	i14	j14	k12	k14	k17	L12	n19
Wysoka koncentracja glinu (EDS)	X	X		X		X		X		
Igłowe kryształy węgla wapnia			X			X				
Glinokrzemiany Fe, K	X	X		X					X	X
Glinokrzemiany (?) Ca, Ti, Mg	X	X	X		X	X	X	X	X	
Inne glinokrzemiany niebędące minerałami ilastymi	X	X	X	X	X				X	X
Owalne skupienia glinokrzemianów i/lub węglanów		X							X	X
Owalne skupienia związków żelaza							X			X

Oznaczenia mikroartefaktów zgodne są z kodami S. Vencla i odpowiadają położeniu na planie stanowiska (rys. 9.3). Te wielobarwne proszki są drobnoziarniste i homogeniczne pod względem wielkości ziaren, na co wskazuje obraz SEM. Składają się one przede wszystkim z minerałów blaszkowych. Związki żelaza tworzą kryptokrystaliczne/amorficzne skupienia niezależnie od wielkości kryształitów hematytu (rys. 15.16). Jednak jest to zespół zróżnicowany ze względu na kilka cech wymienionych w tabeli 15.5 i przedyskutowanych niżej.

W części mikroartefaktów zaznacza się wysoka koncentracja glinu (na widmach EDS: o stężeniu

nie równym stężeniu krzemu), jest to rezultat pochodzenia surowca ze strefy wietrzenia alitowego lub ze strefy występowania kaolinitu pochodzenia hydrotermalnego. W próbce L12 obecny jest gibbsyt. W niektórych proszkach obecne są igłowe kryształy węgla wapnia: mogą się one pojawiać się w glebie wskutek procesów wywoływanych przez organizmy glebowe (Tsatskin, Gendler 2002)². Koncentracja hematytu jest we wszystkich przebadanych proszkach bardzo niewielka. W próbce h14 zaobser-

² Inne sposoby ich tworzenia się są w niniejszym kontekście bardzo mało prawdopodobne (Matyszkiewicz 2008, 294).



Rys. 15.19. Dendrogram wykonany na podstawie danych z tabeli 15.5. Długość strzałek odzwierciedla wielkość kryształitów hematytu w próbkach, w których mógł on zostać oznaczony

wowano półsferoidalne skupienie związków tytanu oraz prawdopodobnie żelaza i wapnia (rys. 15.18).

Na podstawie obecności czynników wyróżniających (biorąc pod uwagę niepewność wynikającą z obserwacji niewielkiego obszaru próbki) można pogrupować badany zespół (rys. 15.19).

Czynnikiem silnie różnicującym mikroartefakty jest, oprócz składu fazowego, także wielkość kryształitów hematytu. Nie włączono go do przedstawionej wyżej analizy, ponieważ został on obliczony dla tylko pięciu próbek. Bardzo wysoki rozmiar kryształitów charakteryzuje hematyt w próbkach j14, L12 oraz i14 (odpowiednio: 4000, 2700 i 1700 Å). Średni zaobserwowano w próbkach k12 i n19 (640 i 680 Å), niski – w próbce h14 (160 Å). W żadnej próbce nie zaobserwowano w obrazie SEM postaci krystalicznych hematytu. Jak wynika z diagramu, wielkość kryształitów hematytu nie pokrywa się z uzyskaną strukturą grup. Wskazuje jednak wyraźnie na co najmniej dwa (o ile nie trzy lub więcej) źródła pochodzenia surowców mikroartefaktów.

Geneza i pochodzenie surowca

Duże grudki surowców (próbki stadice1 i stadice2) są różnej genezy. Przynajmniej jeden z nich (próbka stadice1) mógł powstać w strefie aktyw-

ności wulkanicznej, strefie skał żyłowych lub skarnów. Wskazują na to duże kryształity hematytu (2700 Å) przy bardzo drobnokrystalicznym pokroju minerału obserwowanym w obrazie SEM. Ta rozbieżność jest najprawdopodobniej rezultatem obecności dużych domen powstałych wskutek tworzenia się hematytu i porządkowania jego struktury w wysokiej temperaturze, ale przy szybkim ochładzaniu (Cornell, Schwertmann 2003, 71, 102). Obecność pseudobrookitu wskazuje na związek genetyczny ze skałami magmowymi lub wulkanicznymi (<http://www.mindat.org/min-3302.html>).

W odniesieniu do próbki stadice2 skład mineralny ani mikromorfologia nie precyzują genezy tego surowca. Rozmiar kryształitów hematytu, jak wspomniano wyżej, nie mógł być tu zmierzony.

Skład mineralny większości mikroartefaktów wskazuje na związek zwietrzelin z wulkanizmem bazaltowym. Wysoki rozmiar kryształitów hematytu w próbkach j14 (4000 Å), i14 (1700 Å) potwierdza to przypuszczenie. Hematyt o tak dużych kryształitach wystąpił także w kryptokrystalicznych tufach myślachowickich (3000 Å, próbka Myślachowice, por. rozdział 11), najprawdopodobniej tutaj także przyczyną jest wzrost domen w wysokiej, choć zapewne relatywnie krótko oddziałującej tempera-

turze. W odniesieniu do próbki L12 (2700 Å) należy rozważyć możliwość jej pochodzenia ze strefy termicznych przemian skał bogatych w kaolinit i związki glinu, na co wskazuje obecność mullitu.

Obecność związków tytanu, w tym glinokrzemianów Ca, Ti, Mg, wiąże się z pochodzeniem surowców ze strefy zwietrzelin skał wulkanicznych lub związanych z wulkanitami (skały grupy bazaltów, skarny). Potwierdza to obecność rzadkiego armalcolitu, $Mg, Fe^{2+}Ti_2O_5$ (próbka I14), powstającego w wysokiej temperaturze, niskim ciśnieniu i w czasie szybkiego ochładzania lawy z 1000°C do temperatury normalnej. Mineral został odkryty po raz pierwszy na Księżycu, ale występuje także na Ziemi w skałach bazaltowych, ultrazasadowych, w kraterach impaktowych, rzadziej w pegmatytach granitowych (<http://www.mindat.org/min-341.html>). W wielu próbkach zaobserwowano obecność silnie zwietrzałych glinokrzemianów niebędących minerałami ilastymi: zidentyfikowano je na podstawie proporcji intensywności sygnału Si i Al na widmach EDS. Owalne skupienia glinokrzemianów i węglanów prawdopodobnie są rezultatem procesów pedogenicznych: tworzenia się gleb ferralitowych w obrębie zwietrzelin (Dobrzański 1995, 506–510). Mogą być jednak rezultatem intencjonalnego przetwarzania surowca (Trąbska 2012). Mikromorfologia barwnych proszków sugeruje pochodzenie ze strefy wietrzenia dotkniętej procesami pedogenicznymi (bezlądna tekstura, obecność różnej wielkości ziaren detrytycznych, próbki h12, h14, i14, j14, l12, n19). Część proszków mogła pochodzić ze stref przemian hydrotermalnych (struktura bardzo drobnokrystaliczna, zbita, homogeniczna pod względem wielkości składników, próbki g16, k12, k14, k17). Jednak wielkość kryształitów hematytu wskazuje, że ta interpretacja byłaby uproszczona, np. próbka j14 charakteryzuje się wybitnie wysoką wartością tego parametru. Rzeczywiście, mamy do czynienia ze zwietrzelinami różnie zmienionymi w trakcie procesów pedogenicznych, jednak powstały one na podłożu skał o bardzo różnej wielkości kryształitów hematytu lub zaawansowanie ich przemian w strefie hipergenicnej było zróżnicowane.

Szczegółowa mapa geologiczna okolic stanowiska w skali 1:50 000 (<http://www.geology.cz/>) ujawnia, że w promieniu kilkunastu kilometrów od stanowiska znajdują się trzeciorzędowe skały wulkanoklastyczne (tufy i tufity), bazaltoidy, foidyty, skały piroklastyczne, trachity, fonolity oraz brekcje wulkaniczne. Obecne są tu także magmowe, wulkaniczne i metamorficzne utwory karbońskie: riolity, ignimbryty, skały piroklastyczne, metapegmatyty, porfiry, granity, gnejsy i lamprofiry. Skałami osadowymi są utwory kredy (m.in. iłowce wapniste) oraz klastyczne skały czwartorzędu. Tak zróżnicowane, na niewielkim obszarze skały i ich zwietrzeliny mogły stanowić źródło interesującego dla społeczności graweckiej hematytu i wielobarwnych tlenowodorotlenków żelaza. Stąd też różne wielkości kryształitów hematytu.

Wzajemne powiązanie dużych grudek oraz mikroartefaktów jest trudne do udowodnienia. Co prawda, hematyt we wszystkich próbkach jest bardzo drobnokrystaliczny albo kryptokrystaliczny, ale różnice zaznaczają się w składzie fazowym. Igłowy kalcyt jest składnikiem próbki stadice2 i niektórych mikroartefaktów (proszki h14 i k12). Tylko w tym przypadku można wskazać na ewentualny wzajemny związek surowca i wymienionych proszków.

W przypadku zespołu ze stanowiska Stadice pomimo zróżnicowania materiału, głównie pod względem wielkości kryształitów hematytu i składu fazowego, trudno z całą pewnością określić poligenetyczność artefaktów. Nie jest wykluczone, że wszystkie one pochodzą ze strefy skał wulkanicznych – mniej lub bardziej zwietrzałych. Następnym krokiem powinny być badania geochemiczne.

Stanowisko Monruz

Na magdaleńskim stanowisku Monruz czerwone surowce żelaziste występowały w postaci licznych, drobnych (do kilku mm) grudek oraz proszku barwiącego sedyment i pokrywy kamiennych płytek (Plumettaz 2006). Różnorodność tego materiału obserwowana pod lupą binokularną została udokumentowana w badaniach Affolter (2001). Przywołana badaczka wyróżniła żelaziste konkrekcje, skupienia ilasto-żelaziste z miką i bez miki, mikrobrecje i oolit żelazisty, nie wskazując jednak miejsc ich pochodzenia. Sugerowano (Regert 1993), że część tych surowców mogła być przepalona. Badaniom poddano niewielką część tego dużego zespołu, wnioski zatem nie będą reprezentatywne dla całości.

Niehomogeniczność zespołu

W składzie fazowym dwóch próbek występuje wyłącznie hematyt i kwarc, w jednej obok tych minerałów obecne są także skalenie i illit. Wielkość kryształitów hematytu w próbkach, w których występuje wyłącznie hematyt i kwarc, jest bardzo wysoka. Dla hematytu grubotabliczkowego wartość ta jest najwyższa. Znacznie mniejsze kryształity zarejestrowano dla próbki z illitem pochodzącej prawdopodobnie ze strefy wietrzenia (tabela 15.6).

Tabela 15.6. Zestawienie składu fazowego i wielkości krystalitów hematytu próbek ze stanowiska Monruz

Próbka	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
Mon-2 (N50-867)	Hematyt, kwarc	2630
Mon-4 (R53-587)	Hematyt, kwarc, mikroklin uporządkowany, albit uporządkowany, illit	820
Mon-5 (V55-155)	Hematyt, kwarc	4390

W próbkach Mon-2 i Mon-5 obecny jest hematyt tabliczkowy o kryształach gęsto upakowanych; przebieg tego upakowania jest zbliżony do równoległego, falisty. Krawędzie tabliczek są wyraźnie zakończone, niepostrzępione. Grubość tabliczek jest różna dla obu próbek (rys. 15.20 a–d).

Próbka Mon-3 charakteryzuje się całkowicie odmienną mikromorfologią: zbitą i kryptokrytaliczną. Hematyt jest w niej drobnodispersyjny (rys. 15.20 e–f) i występuje w tak niewielkiej ilości, że niemożliwe było określenie wielkości jego krystalitów.

W próbce Mon-4 hematyt tworzy kryptokrytaliczne skupienia. Czasem w ich obrębie widoczne są niewielkie, pseudoheksagonalne kryształy (rys. 15.21 a–b). Poza żelazem w próbce występują tu glinokrzemiany potasu i magnezu.

Próbka Mon-6 (L21-436) jest różnoziarnista, dość luźna, o beładnej teksturze. Hematyt tworzy w niej kryptokrytaliczne oraz drobne (do 10 µm) tabliczkowo-strzępiaste skupienia (rys. 15.21 c–d). Na widmach EDS zarejestrowano obok przeważających zdecydowanie związków żelaza także obecność glinokrzemianu(ów) magnezu i potasu. W kryptokrytalicznych skupieniach występuje wapń, nieznanym jest typ związków, jaki tworzy.

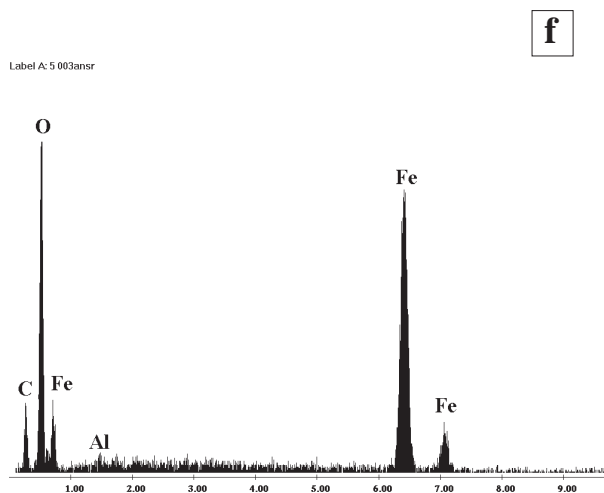
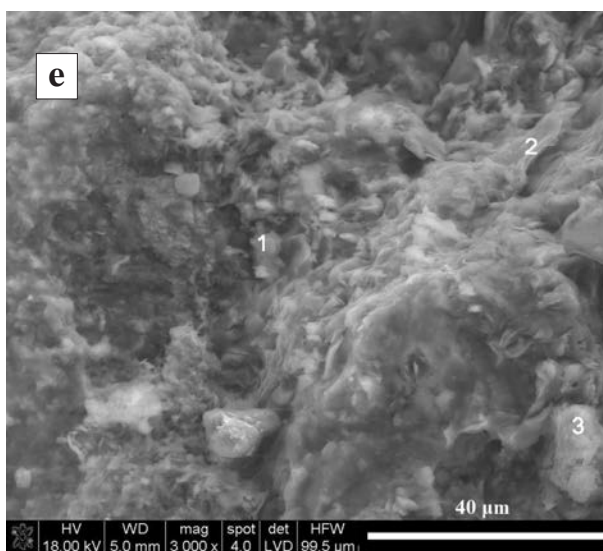
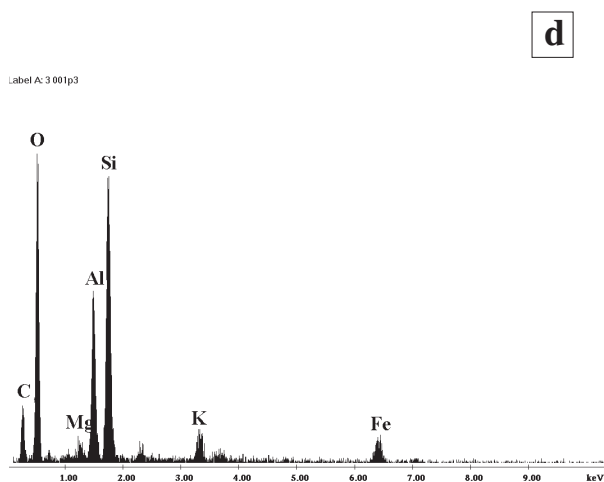
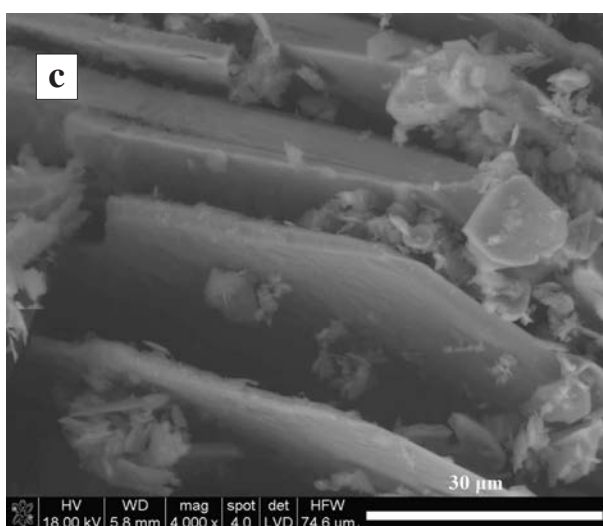
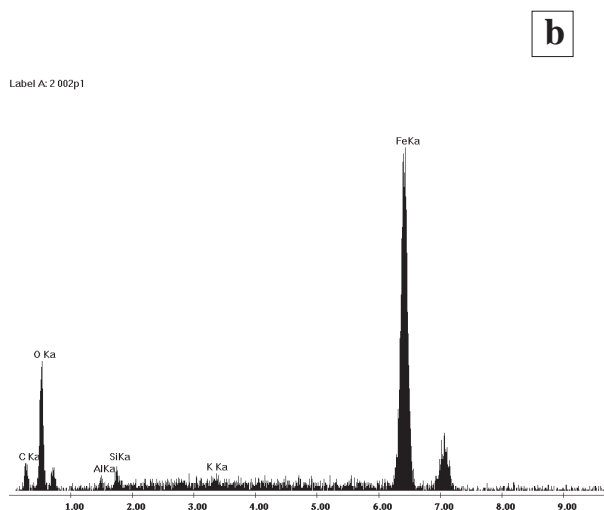
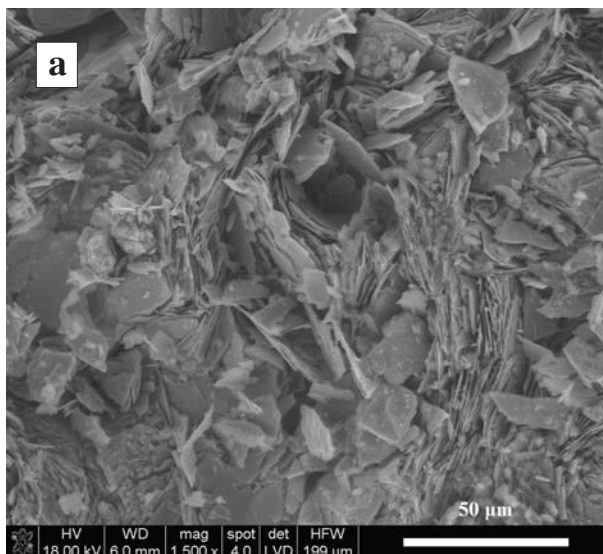
Bogaty zespół czerwonych artefaktów ze stanowiska Monruz jest zróżnicowany nawet w oglądzie makroskopowym. Część z nich to surowce pochodzące najprawdopodobniej z żył hydrotermalnych o różnej temperaturze tworzenia się hematytu. Wskazuje na to wielkość i grubość tabliczek minerału oraz ich ułożenie paralelne do płaszczyzn (001). Podobną sytuację obserwowano w materiale referencyjnym z Rędzin, Rudek i Schwarzwaldu (por. rozdziały 10, 11). Część próbek stanowi zwietrzelina, wskazuje na to skład mineralny (obecność minerałów ilastych), cechy mikromorfologii (drobne płatki, grudki) i niewielki rozmiar krystalitów hematytu. W przypadku próbki Mon-4 (R53-587) związek tej zwietrzeliny z utworami hydrotermalnymi nie jest wykluczony, jak można przypuszczać z obecności pojedynczych pseudoheksagonalnych płytek hematytu.

Geneza i pochodzenie badanych artefaktów

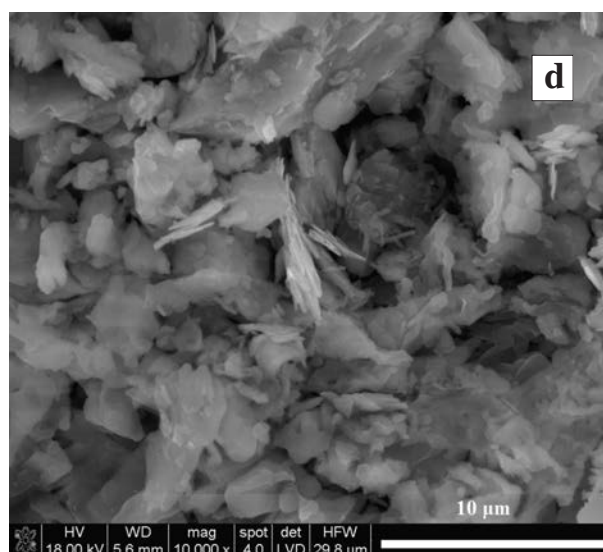
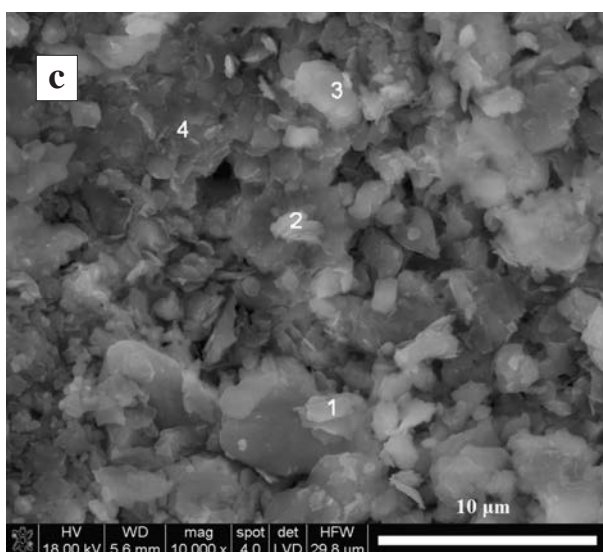
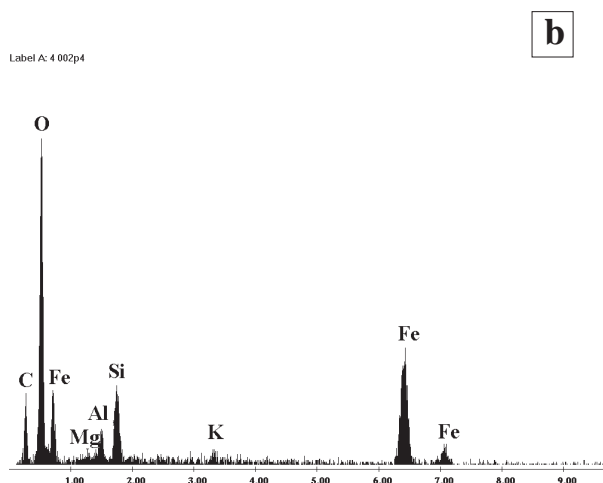
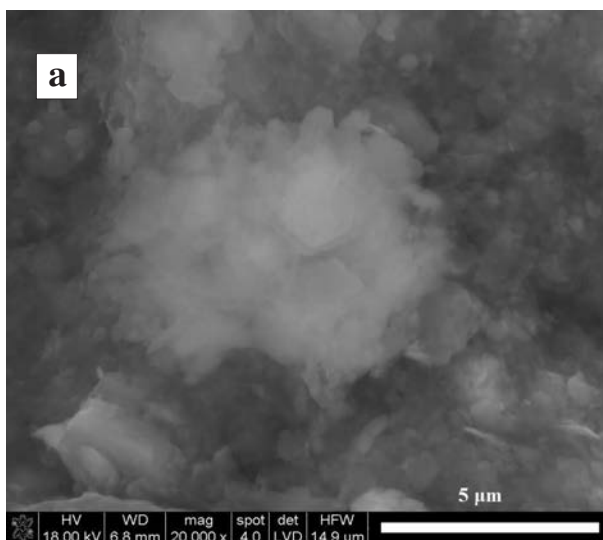
Stanowisko Monruz znajdowało się w północno-wschodniej części jeziora Neuchâtel, na granicy dwóch jednostek geologicznych: Jury i przedalpejskiego Basenu Molasowego (Sommaruga 1997). W górach Jura związki żelaza (goethyt z apatytom i diagenetyczny hematyt) występują na granicy środkowej i górnej jury w postaci warstw oolitycznych i w związanych z tymi warstwami strukturach tektonicznych (Gehring 1987; Gehring, Heller 1989). W górach Jura i w Basenie Molasowym mineralizacja hydrotermalna występuje w stopniu ograniczonym i nie dotyczy hematytu (Gehring 1987; Gehring, Heller 1989). Najbliższe utwory hydrotermalne znajdują się w Alpach (ok. 60 km od stanowiska) i Schwarzwaldzie (ok. 100 km od stanowiska) (Sommaruga 1997). Rozpoznanie, z jakiej strefy pochodzą próbki, wymaga badań pierwiastków śladowych, składu inkluzji w hematytach lub składu izotopowego hematytów. Próbkę o cechach mikromorfologicznych zwietrzelin mogą pochodzić ze strefy przemian goethytowego oolitu.

Stanowisko Gönnersdorf – zespół homogeniczny

Czerwone i wiśniowe surowce żelaziste ze stanowiska Gönnersdorf makroskopowo są do siebie bardzo podobne: kryptokrytaliczne, homogeniczne i miękkie. Około 10% tej populacji to skały twarde, niedające rysy. W przebadanych próbkach surowców miękkich hematyt tworzy trzy postaci: a) rozetowe skupienia. Elementy rozet („płatki”) złożone są z drobnych, kilkumikrometrowych, postrzępionych blaszek. Pomiędzy nimi znajdują się wrzecionowate skupienia związków żelaza o niezbyt wyraźnych granicach (próbki 462, 244C); b) drobne skupienia rozetowe, w których trudno wyróżnić zarysy krystalitów (próbki 112C, 104C); c) strzępiaste agregaty (próbka 115B). Hematyt wszędzie charakteryzuje się małym rozmiarem krystalitów, w czę-



Rys. 15.20. Mikrofotografie i widma EDS czerwonych artefaktów, a) próbka Mon-2 (N50-867), cienkotabliczkowe skupienia hematytu; b) widmo EDS dla powierzchni próbki; c) Monruz, próbka Mon-5 (V55-155), grubotabliczkowe kryształy hematytu; d) widmo EDS dla całej powierzchni próbki; e) Mon-3 (S52-27). W tej próbce, obok glinokrzemianów potasu i magnezu, koncentracja żelaza jest bardzo mała. Jedynie w p. 1 jest go nieco więcej, ale nie więcej niż 2%; f) widmo EDS w p. 3, ale w pozostałych skład jest bardzo podobny



Rys. 15.21. Mikrofotografie i widma EDS cd.: a) próbka Mon-4 (R53-587).

Pseudoheksagonalna blaszka hematytu; b) widmo EDS powierzchni próbki; c) Mon-6 (L21-436).

Hematyt koncentruje się w największym stopniu w p. 3 i w p. 1, nieregularne skupienia hematytu okazują się mieć strzępiastą, tabliczkową postać (por. ryc. 15.21 d); d) Mon-6 (L21-436). Strzępiasty hematyt w centrum fotografii (zaznaczony strzałką)

ści próbek ze względu na koincydencję z goethytem parametr ten nie został oznaczony (tabela 15.7). W próbkach 104c2 i 3 oraz 112d wyraźnie widoczne jest zastępowanie kwarcu hematytem, widoczna jest także kaolinityzacja. W tych próbkach rozety hematytu są niewielkich rozmiarów. Kwarc występuje wszędzie w postaci ostrokrawędzistych skupień penetrowanych przez związki żelaza i kaolinit lub przez same związki żelaza (rys. 15.22).

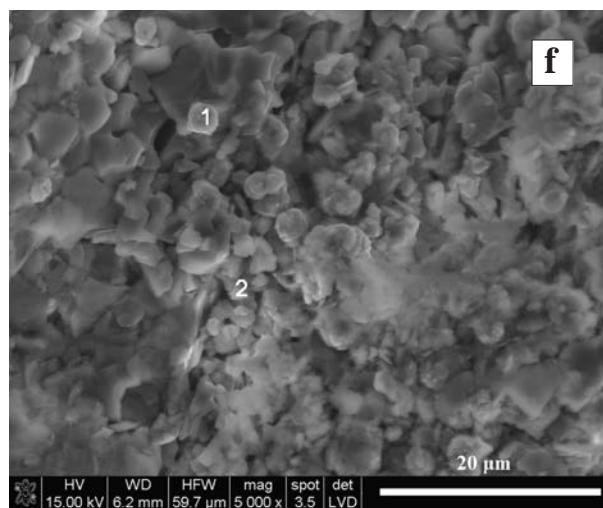
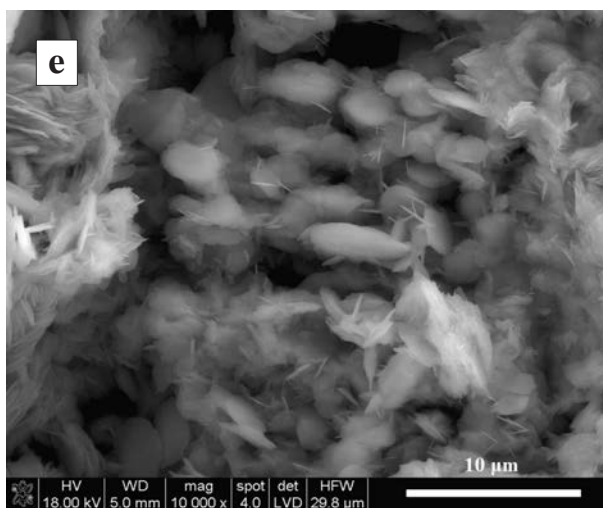
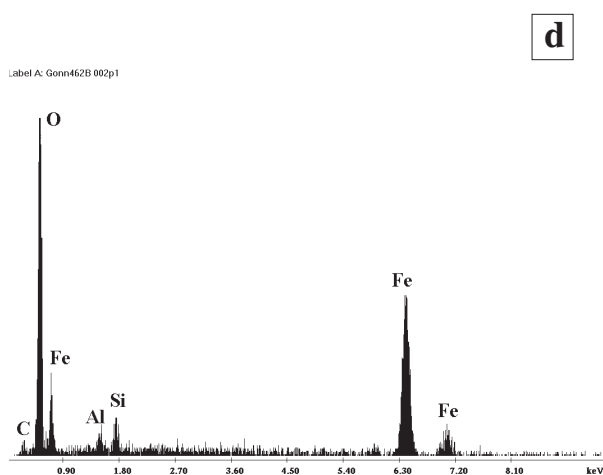
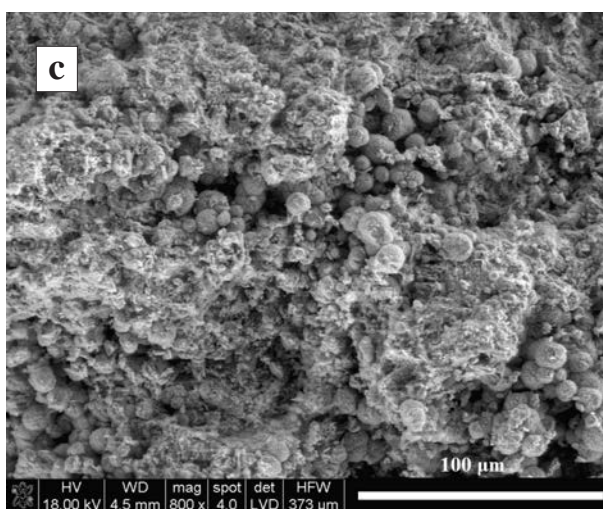
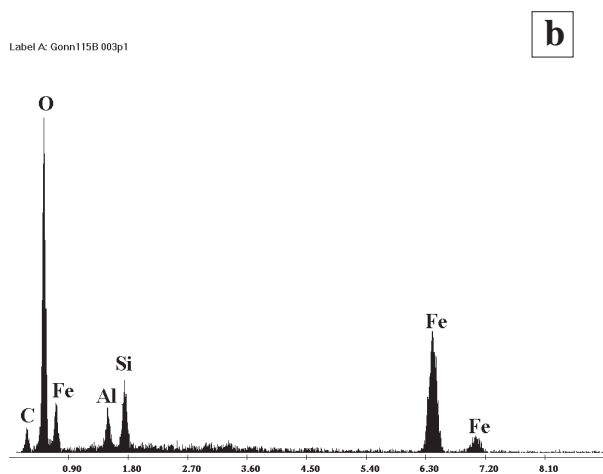
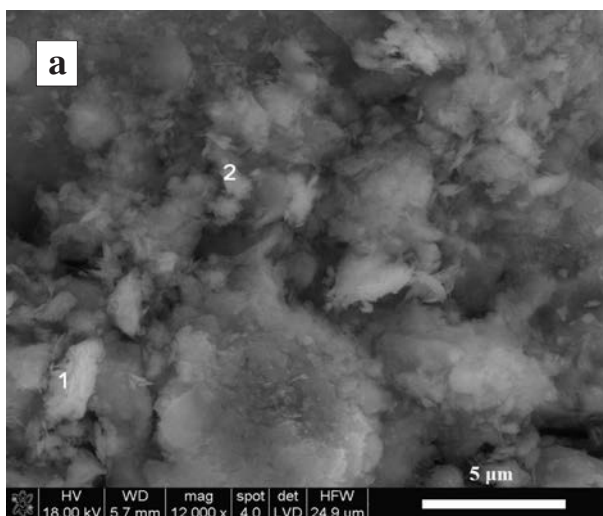
Wyjątkowo w stosunku do pozostałych badanych stanowisk czerwone surowce żelaziste są do siebie podobne pod względem składu mineralnego i wielkości kryształitów hematytu, różnią się nieco mikrostrukturą.

W większości próbek zaobserwowano obecność licznych rozet w dwóch przedziałach wiel-

kości: ok. 1 μm i ok. 10 μm. Obecność silnie skorodowanego kwarcu wskazuje na metasomatyczne zastępowanie tego minerału hematytem. Kwarc jest ostrokrawędzisty, homogeniczny pod względem wielkości, drobnokrystaliczny (kryształy dość ściśle do siebie przylegają), z kaolinitem (czasem w formie robaczkowej) pomiędzy kryształami.

Geneza i pochodzenie artefaktów

Badania wybranych próbek czerwonych surowców zostały przeprowadzone przez Frechena (1979, 137), który oparł swoje obserwacje na składzie fazowym materiału i na badaniach w świetle spolaryzowanym przechodzącym i odbitym. Na tej podstawie autor ustalił, że próbki z Gönnersdorf i pobliskiego



Rys. 15.22. Mikrofotografie i widma EDS wybranych próbek ze stanowiska Gönnersdorf: a) próbka 115B. Wysoka koncentracja Fe występuje na całej powierzchni obrazu. W p. 1 widoczny strzępiasty agregat; b) widmo EDS w p. 1. W p. 2 wyższa ilość Si, Al o proporcji wskazującej na wietrzenie alitowe; c) próbka 462. Hematyt (możliwe, że także w postaci uwodnionej) występuje tutaj w formie niezbyt regularnych grudek oraz rozetkowych skupień blaszkowych kryształów; d) widmo EDS sferolitowej koncentracji. W obszarach „niesferolitowych” ilość tlenu jest mniejsza; e) próbka 462. Wrzecionowata morfologia skupień hematytu; f) Próbka 112d. Skupienia hematytu występują tu w postaci grudek (p. 1), pozostała objętość skały budowana jest przez kwarc i kaolinit. W całej próbce obecna jest wysoka koncentracja Fe obok Si, Al

Tabela 15.7. Zestawienie cech składu fazowego i wielkości krystalitów hematytu w próbkach czerwonych artefaktów ze stanowiska Gönnersdorf

Próbka	Cechy morfologii hematytu	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
Gon 104c2	Mikrorozety	Kwarc, hematyt, illit, albit uporządkowany, kaolinit 1 Md, Fe-klinochlor	230
Gon 104c3	Mikrorozety	Kwarc, illit, hematyt, kaolinit 1 Md, albit uporządkowany, mikroklin, goethyt	(-)
Gon 112d	Mikrorozety	Kwarc, illit, hematyt, kaolinit 1 Md, mikroklin, albit uporządkowany, Fe-klinochlor	250
Gon 244c	Duże rozety	Hematyt, kwarc, albit uporządkowany	290
Gon 450c	(-)	Hematyt, kwarc	360
Gon 462	Duże rozety	Hematyt, kwarc, albit uporządkowany	320

stanowiska Martinsberg są takie same. Próbki złożone były z drobnołuskowego hematytu i skorodowanego kwarcu, korozję wywołał roztwór, z którego wytrącił się hematyt. Obok nich występowała także bezbarwna mika (muskowit lub rozjaśniony biotyt) oraz lepidokrokit lub uwodniony hematyt. Pochodzenie surowca przypisano strefie zmetamorfizowanego piaskowca lub kwarcytu, najbliższe takie skały znajdują się w Reńskich Górach Łupkowych w okolicach Ahrweiler (Frechen 1979, 137).

Niniejsze badania pozwoliły na uzyskanie bardziej szczegółowych informacji na temat mikrostruktury artefaktów: specyficznego pokroju hematytu, rodzaju jego kontaktu z kwarcem oraz wielkości krystalitów. W warunkach naturalnych rozetowy pokrój hematytu obserwowano w środowisku hydrotermalnym, metasomatycznym i diagenetycznym (tabela 4.1). Wśród przebadanych próbek naturalnego pochodzenia (rozdział 10) skupień takich jak w surowcach z Gönnersdorf nie było. Rozety zbudowane z dużych tabliczek hematytu, nie tworzące kulistych skupisk wystąpiły w utworach hydrotermalnych. Wrzecionowaty pokrój hematytu charakteryzuje substancję $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, która mogła powstać w obecności krzemianów, fosforanów lub związków organicznych (tabela 4.2).

Pokrój hematytu (drobne i giętkie blaszki rozet) sugeruje powstawanie minerału w strefie hiperogenicznej. Rozetowy hematyt wypełnia szczeliny w zwietrzałym chemicznie, ostrokrawędzistym kwarcu. Pod tym względem próbka przypomina metasomatyczną żyłkę z Kudowy, jednak rozmiar krystalitów hematytu jest w surowcu z Gönnersdorf o połowę niższy. Najprawdopodobniej odzwier-

cedla to niską temperaturę procesu hematytyzacji. Okolice stanowiska w promieniu 20 km bogate są w czwartorzędowe skały wulkaniczne (tefry fonolitowo-trachitowe, tufy bazaltowe, pumeks), osadowe skały dewońskie i triasowe (<http://mapclient.lgb-rlp.de>). Najprawdopodobniej w ich obrębie należy szukać czerwonego surowca z Gönnersdorf. W przebadanym zespole nie zaobserwowano cech przetworzeń.

Podsumowanie

Badania czerwonych artefaktów i mikroartefaktów w oparciu o analizę rozmiarów krystalitów hematytu, pokroju minerału, mikrostruktury próbek oraz składu fazowego pozwoliły ustalić, że:

1. Zespoły czerwonych zabytków pomimo (w większości) makroskopowego podobieństwa są niehomogeniczne pod względem genezy surowców. Wyjątkiem jest najprawdopodobniej materiał ze stanowiska Gönnersdorf.
2. Na podstawie wymienionych cech możliwe jest określenie związku pomiędzy artefaktami i mikroartefaktami.
3. Dla większości artefaktów i mikroartefaktów możliwe jest zdefiniowanie genezy surowców, a tym samym wskazanie możliwych kierunków badań terenowych.
4. Interpretacja lokalizacji obszarów źródłowych powinna uwzględniać wszystkie surowce. Mogły one pochodzić z obszarów niejednorodnych geologicznie, ale nieodległych od siebie.
5. Możliwa jest identyfikacja typu genetycznego dla zwietrzelin.

16. ZASTOSOWANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW DO ROZWIĄZYWANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z CZERWONYMI SUROWCAMI ŻELAZISTYMI ZE STANOWISK ARCHEOLOGICZNYCH – IDENTYFIKACJA (MIKRO)ARTEFAKTÓW PRZEPALONYCH

Przepalone czerwone artefakty i mikroartefakty zidentyfikowano na stanowiskach Dolní Věstonice I oraz Dzierżysław-35. W innych przypadkach nie było to możliwe. Poniżej przedstawiono kryteria, na podstawie których wskazano skutki przepalenia.

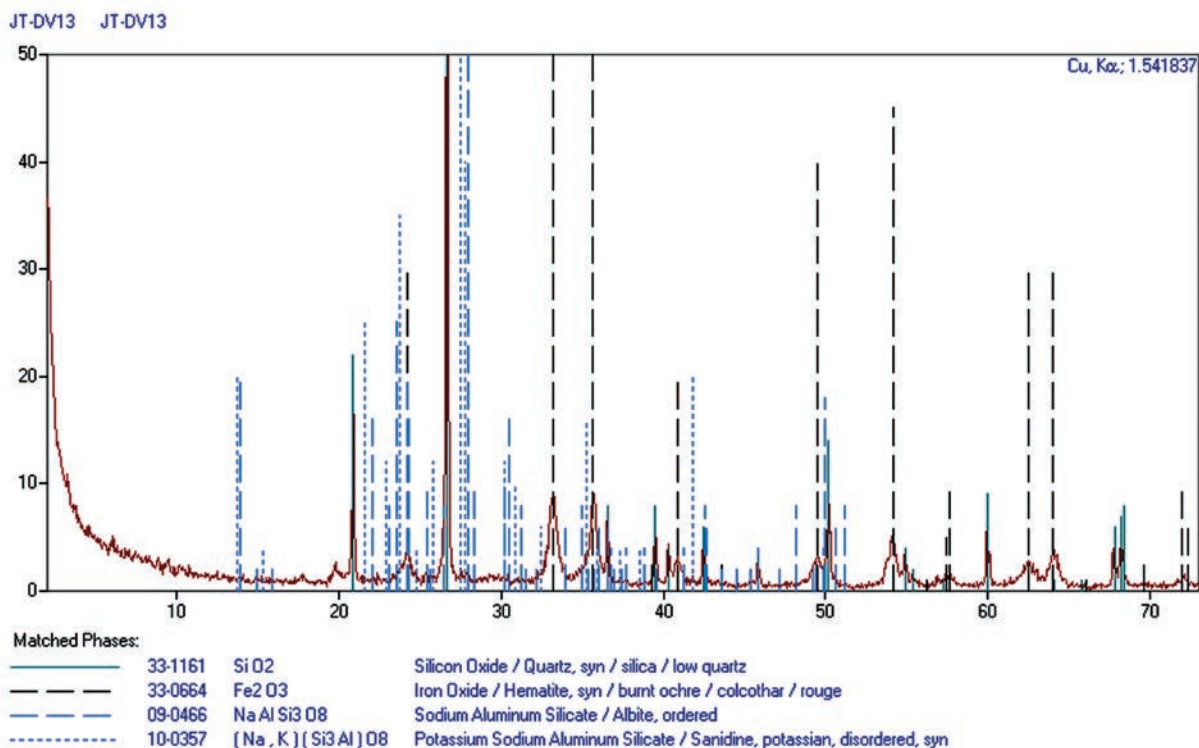
Stanowisko Dolní Věstonice I

W trakcie dotychczasowych badań czerwonych surowców żelazistych pochodzących z południowomorawskich stanowisk pavlovienu przepalenie nie zostało udokumentowane (Diez, Vinaigre 2005; Vandiver 1997). W materiale z Dolních Věstonic I przepalenie zidentyfikowano w tylko jednej próbce artefaktu oraz w mikroartefaktach

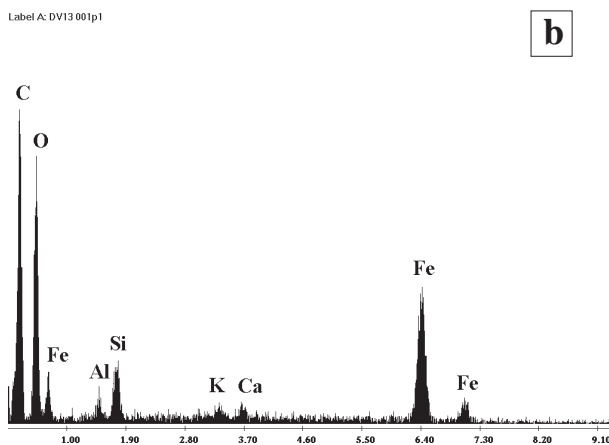
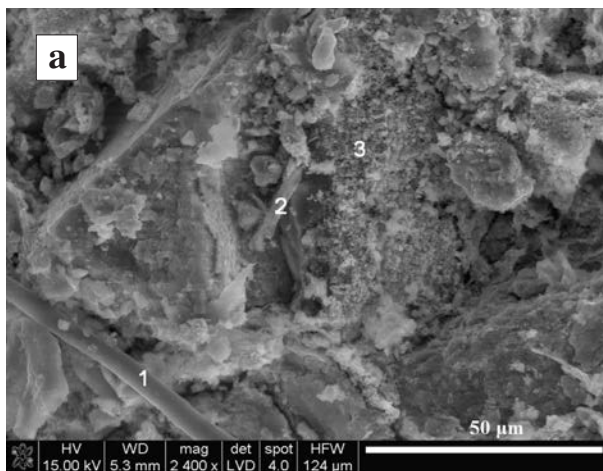
z zasypiska (wykonanego w trakcie ceremonii pogrzebowej) grobu kobiecego.

W artefakcie oznaczonym jako DVI 13, miękkiej, czerwonej grudce wielkości kilku milimetrów nieodbiegającej pod względem cech makroskopowych od innych przedmiotów (rys. 15.1), zaobserwowano występowanie sanidynu (tabela 15.1, rys. 16.1). Wielkość krystalitów hematytu jest tu bardzo niewielka, wynosi bowiem 250 Å.

Próbka DVI 13 w obrazie SEM/EDS charakteryzuje się heterogeniczną i nieuporządkowaną teksturą. Jej składniki są zróżnicowane pod względem morfologii i wielkości: obok form słupkowych występują formy skorupowe i płatkowe oraz różnej wielkości grudki (rys. 16.2). Skupienie to przypomina przepalone eksperymentalnie skały żelazi-



Rys. 16.1. Dyfraktogram próbki DVI 13 z zaznaczonym sanidynem (linie kropkowane)



Rys. 16.2. Mikrofotografia i widmo EDS próbki DVI 13. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS: a) niejednorodna, chaotyczna struktura sugeruje, że jest to spiek (popiół?); b) widmo EDS w p. 1 i 3. W p. 2 – krzemionka. Zwraca uwagę wysoka koncentracja węgla

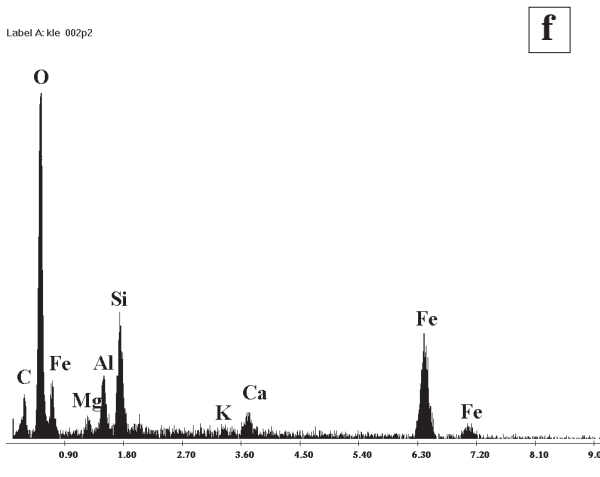
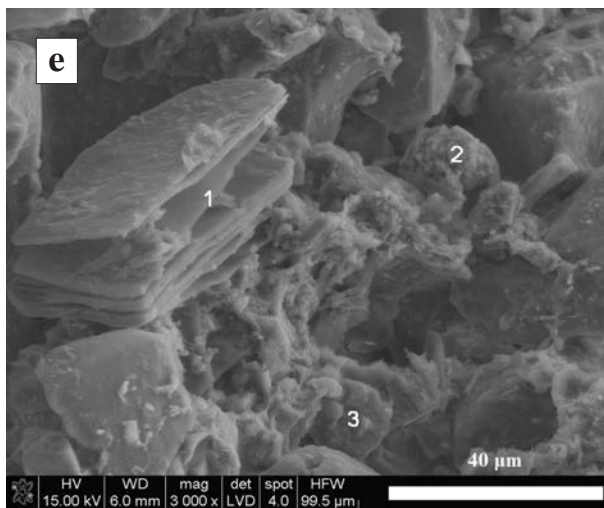
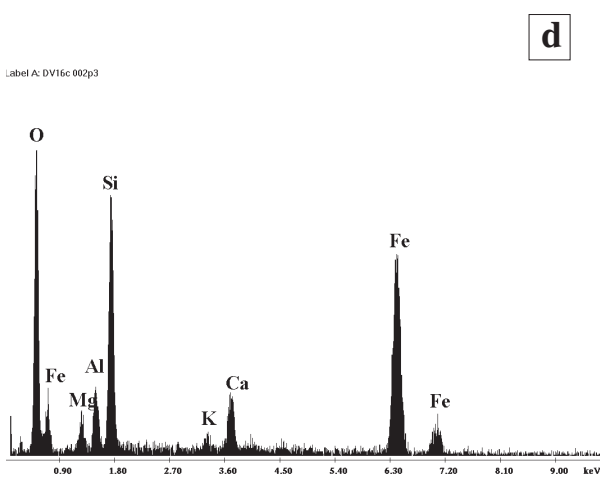
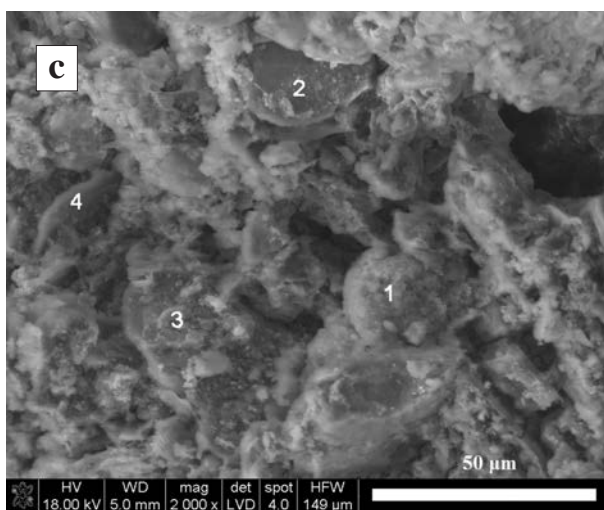
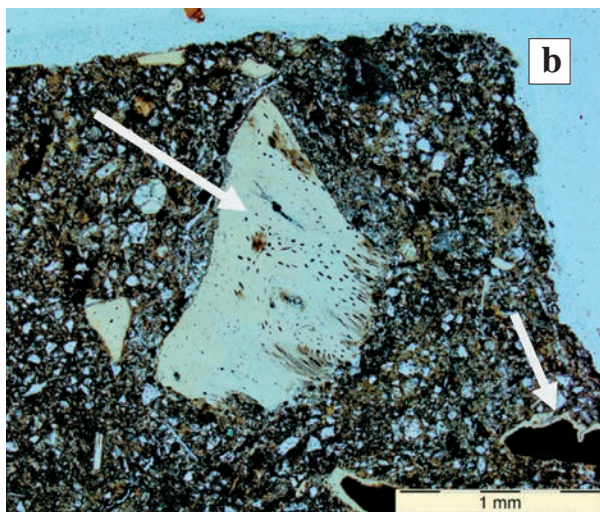
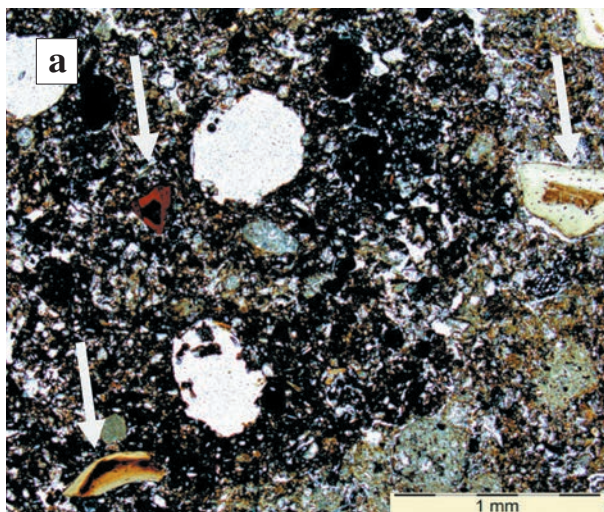
ste, którym towarzyszy popiół drzewny (rys. 14.8). Związki żelaza tworzą bardzo drobne formy słupkowe oraz nieregularne postaci. Tworzą one także kryptokrystaliczne, porowate enklawy. Wielkość krystalitów hematytu jest zgodna z obserwowaną dla niektórych skał osadowych i wietrzeniowych (rozdział 11). Sanidyn, minerał wysokotemperaturowy, charakterystyczny dla niektórych law, powstaje w temperaturze ok. 700°C, przy ciśnieniu od kilku kilobarów wzwyż (Huang, Wyllie 1974). Jednak może być to faza antropogeniczna: w zanieczyszczonych piaskiem i ziemią wysokotemperaturowych spiekach kostnych ze stosów ciepłopalnych zidentyfikowano skaleniwce (Trąbska 2003), być może także sanidyn może utworzyć się w warunkach wysokotemperaturowego ogniska. Zastanawia bardzo różna wielkość krystalitów hematytu w próbkach o podobnym składzie zawierających wysokotemperaturowy sanidyn (DVI 13 i 14). W próbce DVI 14 (w której obok sanidynu wystąpił stilbit) rozmiar krystalitów hematytu jest znacznie większy, wynosi bowiem 1040 Å (por. rozdział 15). Z danych literaturowych wynika, że do ok. 600°C krystality hematytu ulegają dezorganizacji (Cornell, Schwertmann 2003, 102). Czy niewielki rozmiar krystalitów hematytu wynikałby z przepalenia surowca w warunkach sprzyjających dezorganizacji struktury minerału? Badania autorki (por. rozdział 14) wskazują, że obniżanie rozmiaru krystalitów hematytu odbywa się w sposób niesystematyczny (rys. 6.1, 14.7). Stąd trudno określić, jaka mogła być pierwotna wartość tego parametru w surowej próbce. O przepaleniu przekonuje także chaotyczna i nieporowata struktura całej próbki.

Nie ma żadnych danych pochodzących z kontekstu archeologicznego, które mogłyby potwier-

dzić fakt przepalenia próbki DVI 13. Można o nim wnioskować wyłącznie na podstawie badań mineralogicznych.

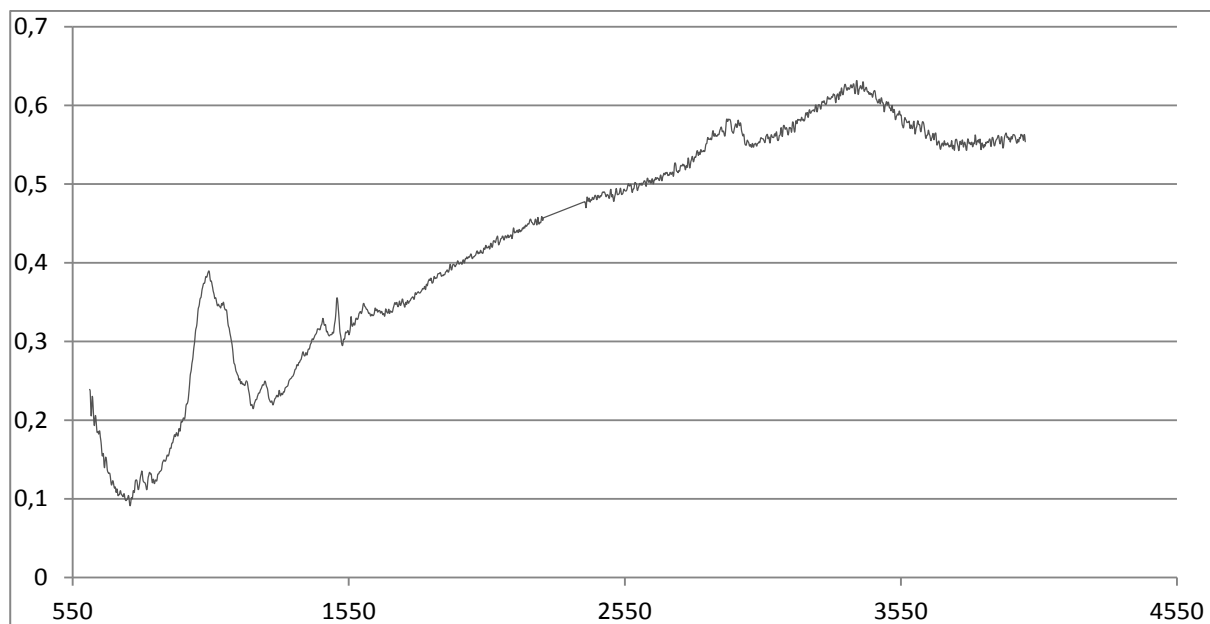
Przepaleniu uległy najprawdopodobniej mikroartefakty z marglistego zasypiska grobu kobiecego DV3. Ich obraz w mikroskopii polaryzacyjnej zaprezentowano na rys. 15.2 a. Szara i ciemnoszara, miękka, nieco porowata skała otaczająca złożona jest z bardzo drobnokrystalicznego kalcytu i minerałów ilastych z domieszką: a) ostrokrawędzistych, błyszczących czarnych cząstek węgla drzewnego wielkości od ok. 1 do 5 mm; b) białych, ostrokrawędzistych skupień interpretowanych jako przepalona kość, wielkości ok. 2 mm; c) białych, owalnych i soczewkowatych skupień mikrytowego kalcytu od ok. 3 do 13 mm; d) fragmentów ciemnoszarych łupków do 4 mm długości. Ten ostatni komponent dostępny był jedynie w obserwacji makroskopowej. Współwystępowanie popiołu kostnego i węgla drzewnego wskazuje, że przynajmniej te składniki pochodzą z warstwy lub warstw popiołu (w niektórych proszkach obecne są kokkolyty, ale najprawdopodobniej pochodzą one z otaczającej skały marglistej). Czy czerwone proszki noszą cechy przepalenia, a zatem mogłyby też pochodzić z ognisk? Na stanowisku występowały ogniska z czerwonymi warstwami przykrywającymi warstwy czarne (Oliva 2007). Zdaniem M. Olivy, badacza stanowisk graweckich Moraw, czerwona warstwa mogła powstać wskutek zasypania płonącego ogniska *lessem* (informacja ustna).

Próbki czerwonych proszków z grobu DV3 zostały poddane badaniom metodą spektroskopii Ramana (Weselucha-Birczyńska *et al.* 2012, 129–132). Wykazano w nich obecność hematytu o dużych krystalitach, śladowych ilości goethytu i maghemitu.



Rys. 16.3. Mikrofotografie i widmo EDS proszków:

- a) czerwony proszek naruszony przez organizmy glebowe. Wewnątrz i na zewnątrz grudki – popiół kostny (strzałki); b) zróżnicowany co do wielkości i stopnia przepalenia popiół kostny (strzałki);
- c) DVI 16, czerwony proszek. W p. 1, 2 skupienie Fe przy bardzo niskiej koncentracji Si, Al, Mg. W p. 3, 4 taki sam skład pierwiastkowy przy nieco większym stężeniu Si, Al, Ca, Mg;
- d) widmo EDS w p. 3 – najwyższej koncentracji związków żelaza;
- e) DVI 17A, czerwony proszek, W p. 1, 2 wysoka koncentracja Fe obok glinokrzemianu(ów) Mg, Ca, K, Ti. W p. 3 glinokrzemian(y) Mg, Ca, K, Fe. Proporcja Si/Al wskazuje na obecność skalenia lub piroksenu lub amfibolu; f) widmo EDS p. 2



Rys. 16.4. Widmo czerwonego proszku (próbka DVI 11). Na osi pionowej absorbancja. Na osi poziomej [cm^{-1}]

Tabela 16.1. Zestawienie drgań zarejestrowanych na widmie μFTIR przedstawione na rys. 16.7 oraz ich interpretacja

Drgania zarejestrowane na widmie	Lignina (Van der Marel 1976)	Lignina (Bykov 2008)	Montmorillonit (Moencke 1963–1996)	Kwarc (Moencke 1963-6)
783				780
801				798
822			850	
1038	1030	1033	1040	
1094		1038	1100	1084
1177	1125	1141		1150
1250	1235–1265	1271		
1456	1427–1460	1462		
1506	1505	1512		
1604	1600–1620	1595		
2866 2961	2938	2872		
3389	3430	3387		

Widmo μFTIR czerwonego proszku (próbka DVI 11) (rys. 16.4, tabela 16.1) jest złożeniem widm kilku substancji, najprawdopodobniej montmorillonitu, ligniny (słabo przepalonego drewna?), kwarcu, możliwe, że także węglanów. Związki żelaza nie są widoczne ze względu na niską ich koncentrację. Montmorillonit daje się zidentyfikować dzięki charakterystycznemu kształtowi głównych pasm. Brak pasm tego minerału z zakresu $400\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ oraz $3400\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ sugeruje przepalenie/przeżrzenie minerału.

Obecność węglanów i minerałów ilastych wynikać może z kontaminacji próbki trzeciorzę-

wym iłem węglanowym z sedymentu, mogą one być jednak składnikami surowca.

W składzie fazowym proszków zaobserwowano obecność maghemitu [próbka DVI 16 (Weseluca-Birczyńska *et al.* 2012)] oraz stilbitu (próbka DVI 17a, rys. 16.5). Obydwa minerały wskazują na możliwość znalezienia się badanego materiału w strefie oddziaływania termicznego. Rodzi się pytanie, czy było to zdarzenie wywołane przez ludzi, czy też minerał pochodzi z surowca zebranego w naturalnych warunkach. Druga z tych koncepcji jest bardziej wątpliwa ze względu na brak charakterystycznych dla stilbitu paragenez (np. Pauliš

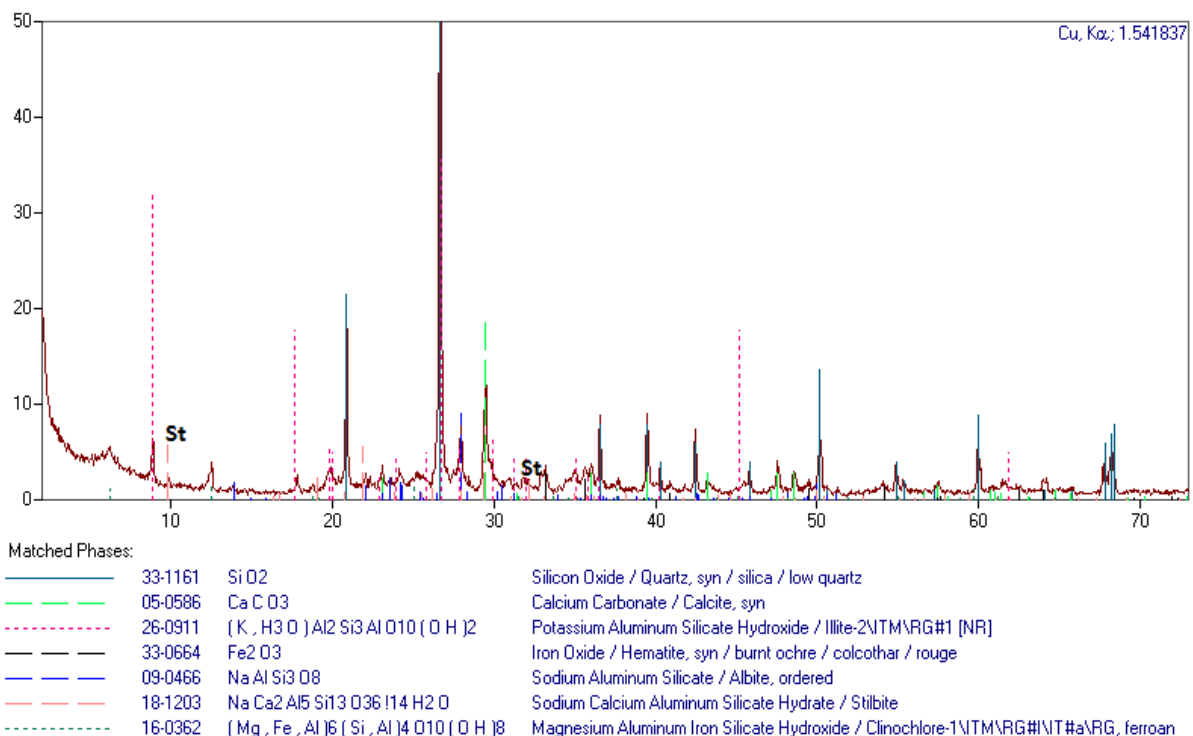
et al. 2011; Dušek, Losos 2006; Novák *et al.* 1990), choć w zwietrzelinach charakterystyczne minerały towarzyszące mogą nie być obecne. W wypadku przyjęcia pierwszej należałoby założyć, że czerwone proszki powstały w ognisku już od ok. 60°C wzwyż w obecności pary wodnej oraz źródeł alkaliów, jakimi mogły być plagioklaz lub inne krzemiany wapnia (taką sytuację zaobserwowano w precipitacjach gorących źródeł, <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Stilbite/Stilbite.html>). Stilbit rozpada się w temperaturze ok. 470°C (Rykl, Pechar 1985).

Stilbit w warunkach naturalnych w większości przypadków związany jest ze skałami wulkanicznymi (Rykl, Pechar 1985). Hematyt z takich skał charakteryzuje się dużą wielkością kryształitów (por. próbki Myślachowice, Jawor-Bolków oraz materiał ze stanowiska Stadice). Wartość obserwowana w próbce DVI 13 – 300 Å – jest bardzo niska. Jaka jest zatem tutaj geneza stilbitu? Można rozważyć następujące możliwości: a) stilbit i hematyt powstały na podłożu skał wulkanicznych, hematyt pochodzi z ich zwietrzliny. Jego struktura uległa dezintegracji w palącym się ognisku; b) stilbit i hematyt powstały razem w przedziale 60–350°C, jeżeli znajdowały się w ognisku, to nie wywarło ono wyraźnego wpływu na obydwa minerały; c) hematyt pochodzi ze skał zwietrzałych lub powstał w ognisku wskutek przepalenia tlenowodorotlenków żelaza. Stilbit także powstał w ognisku.

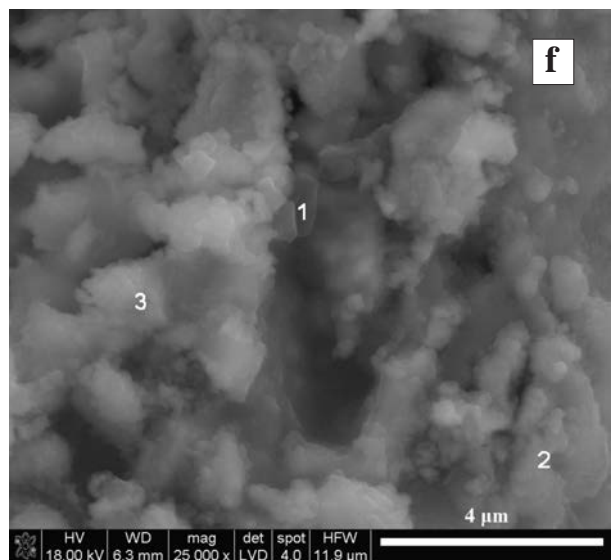
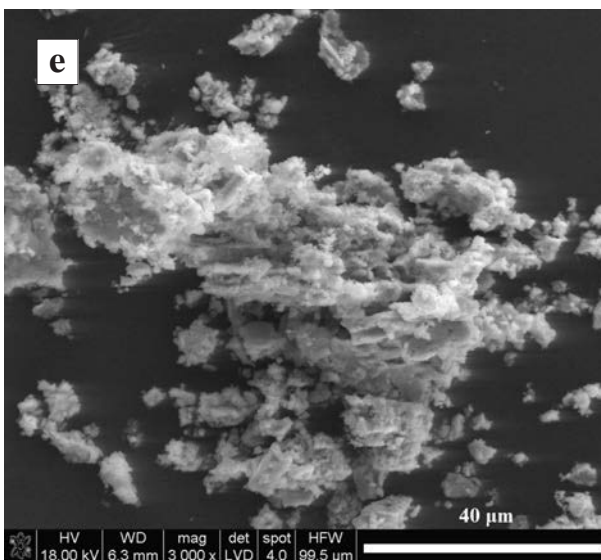
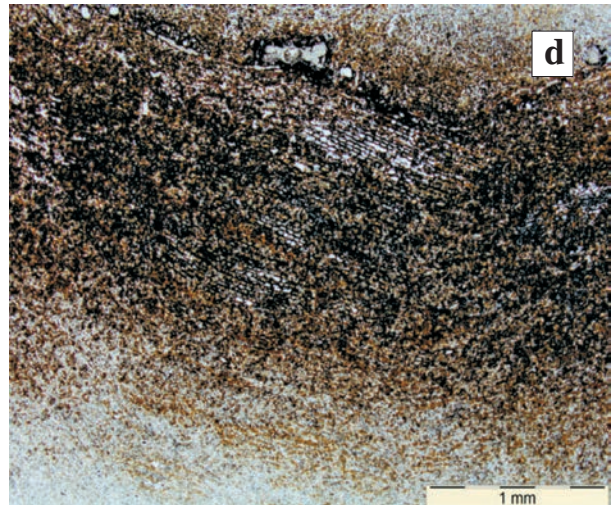
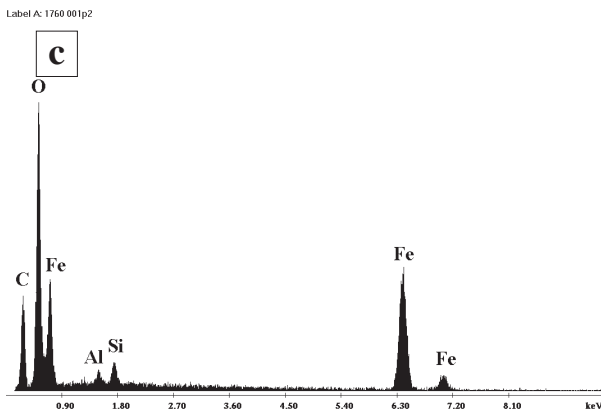
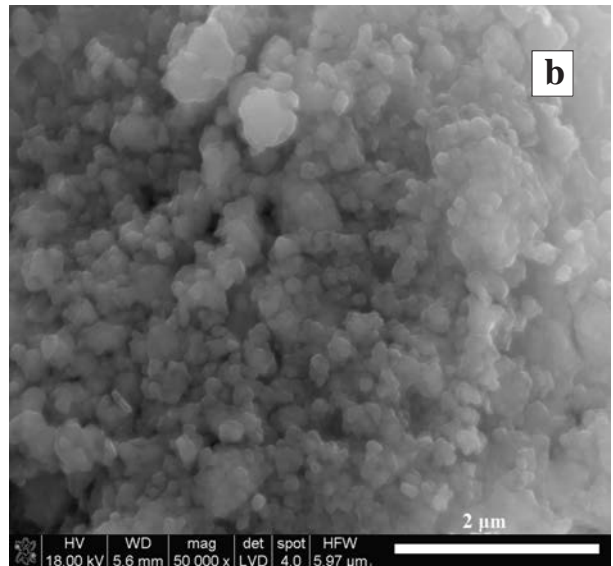
Autorka skłania się ku trzeciej koncepcji ze względu na następujące przesłanki:

- hematyt, który pochodziłby ze zwietrzliny przegrzanej w ognisku, lub taki, który powstał wskutek przemian termicznych wodorotlenków żelaza, mógłby charakteryzować się wielkością kryształitów obserwowaną w próbce DVI 13. Jeżeli byłyby to warunki korzystne dla istnienia stilbitu (60–470°C), to zmian w tym parametrze nie należy się spodziewać,
- zeolity znane są ze spieków kostnych ze stosów ciepłopalnych (Trąbska 2003),
- mikrostruktura proszku (rys. 16.1) sugeruje przepalenie,
- nie wiadomo, jaki jest wpływ długo funkcjonującego (co najmniej przez kilka dni), ale niezbyt gorącego (tj. poniżej 600°C) ogniska na wielkość kryształitów hematytu. Z badań eksperymentalnych (rys. 14.7) wynika, że dla większości próbek (z wyjątkiem tej, w której wystąpiły węglany) najważniejszy był pierwszy impuls termiczny, po 2 godzinach przegrzewania (temperatura pomiędzy 350 a ok. 700°C). Wielkość kryształitów hematytu w próbce Myślachowice (tuf lub ignimbryt) zmniejszyła się dwukrotnie, ale i tak wynosiła 1500 Å.

W próbce z sanidynem i stilbitem (DVI 14) rozmiar kryształitów hematytu jest wysoki (1040 Å), ten surowiec jest najprawdopodobniej naturalnego pochodzenia.



Rys. 16.5. Dyfraktogram próbki 17a (proszku) z zaznaczonymi intensywniejszymi refleksami stilbitu



Rys. 16.6. Mikrofotografie i widma EDS czerwonych mikroartefaktów, które mogły ulec przetworzeniu:
a) Dz-35 1760. Miejsce zadrapania odsłania pierwotną barwę surowca. Przedmiot jest sklejęny. Długość belki = 1 cm;
b) próbka 1760;
c) widmo reprezentatywne dla całej powierzchni próbki;
d) próbka Dz-35 IV, proszkowe skupienia na powierzchni przepalonego drewna. Fotografia PLM, P//;
e) Dz-35/IV, proszkowe skupienia na powierzchni przepalonego drewna;
f) mikromorfologia hematytu. W zaznaczonych punktach: Fe, C, O

W przypadku opisywanych mikroartefaktów na zaistnienie przepalenia wskazują: obecność stilbitu, jednocześnie małe krystality hematytu i cechy mikrostruktury. Pomocą w identyfikacji jest wyraźny kontekst: obecność popiołu kostnego i przepalonego węgla drzewnego.

Niniejsze badania wniosły istotne informacje w zakres wiedzy archeologicznej. Po raz pierwszy w sztucznym zasypisku grobu uczynionym w trakcie ceremonii pogrzebowej zidentyfikowano popiół z ognisk, w którego skład najprawdopodobniej wchodziły czerwono zabarwione warstwy. Popiół zmieszano celowo z marglistym iłem. Wskazano, że natura czerwonych naskorupień na dnie grobu oraz, być może, na ciele zmarłej jest zupełnie inna. Rzucą to światło na ceremonie pogrzebowe społeczności kultury pawlovskiej (Trąbska *et al.*, w druku).

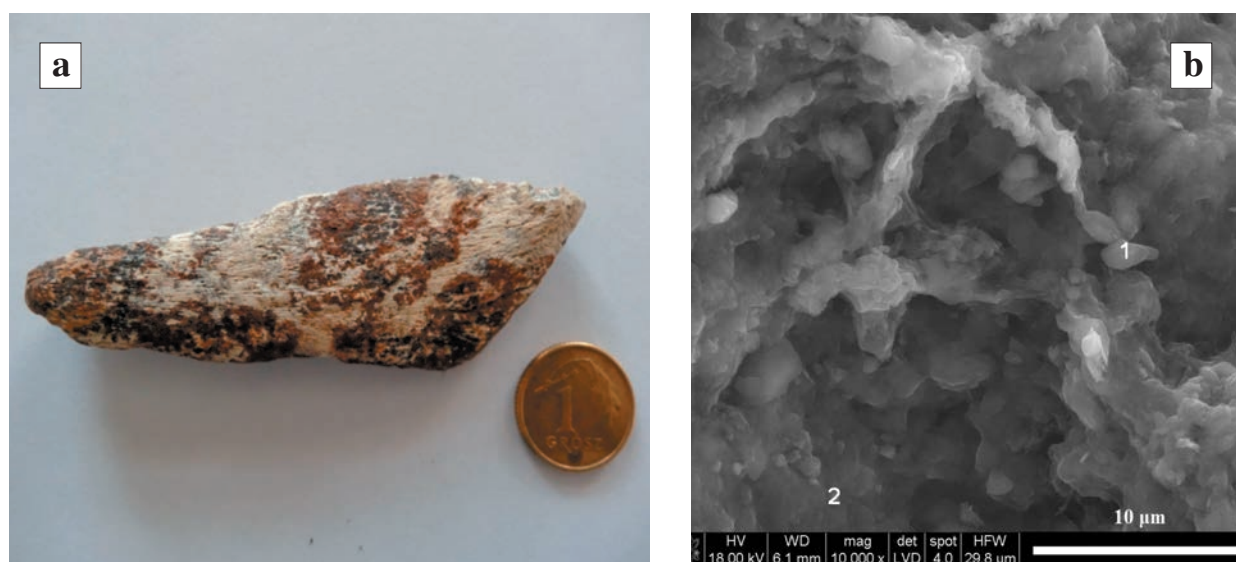
Stanowisko Dzierżysław-35

Wśród przebadanych makroskopowo artefaktów nie zaobserwowano żadnego, którego cechy wskazywałyby na przetworzenie inne niż ścieranie powierzchni czy wydrapywanie rys. Badania wielkości krystalitów hematytu i pokroju minerału ujawniły obecność zaskakujących cech dwóch próbek (Dz-35 1760, Dz-35/IV): dużych krystalitów (odpowiednio: 1900 i 2600 Å) przy kryptokrystalicznej postaci minerału (tabela 15.3, rys. 15.11). Obie cechy przypominają te zaobserwowane w syntetycznym hematycie POCh Gliwice (rozdziały 10, 11).

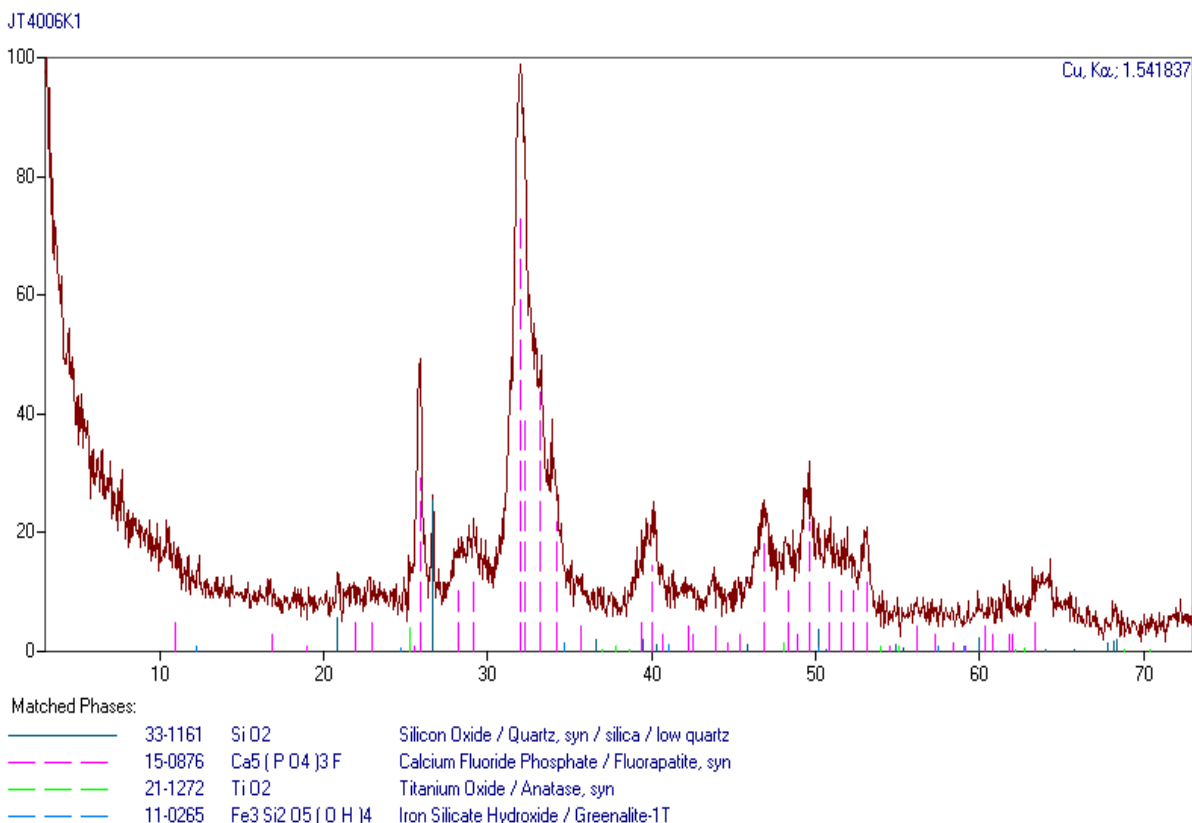
Pokrój hematytu w próbce Dz-35 1760 niewiele różni się od morfologii minerału w próbce

Dz-35 1718 (tabela 15.3, rys. 15.13 c, 16.6 b–c). W tej ostatniej jednak wielkość krystalitów hematytu jest znacznie niższa (470 Å). Zatem tylko ten parametr pozwala przypuszczać, że surowiec – podobny jak w próbce 1718 – uległ przepaleniu. Makroskopowo (rys. 16.6 a) widoczna jest ciemna w stosunku do świeżo odsłoniętego surowca powierzchnia. Być może jest ona dowodem na kontakt tego przedmiotu z popiołem ogniska.

W przypadku próbki Dz-35/IV w identyfikacji przepalenia pomocny może być kontekst: wiśniowy puder obecny jest na powierzchni przepalonego fragmentu rośliny naczyniowej (drewna?) (rys. 16.6 d–f). W obrazie SEM jest on kryptokrystaliczny i homogeniczny, skład chemiczny ujawnia obecność wyłącznie związków żelaza i substancji organicznej. Ta ostatnia pochodzi z przepalonego drewna (?). Hematyt tworzy grudkowe, krzaczaste i pseudokubiczne skupienia wielkości ok. 1 µm. Te dwie cechy – charakterystyczny pokrój i duży rozmiar krystalitów hematytu – wskazują na przepalenie surowca. W tym przypadku pomocny jest kontekst, ale czasem może on być zwodniczy (por. niżej). Na podstawie obserwacji mikromorfologii niektórych artefaktów ze stanowiska (np. Dz-35 1718), a także mikromorfologii niektórych skupień naturalnych (próbki Brno Kamenna, Gánt, Kraków-Czerna), wyników badań eksperymentalnych (rozdział 14) oraz składu mineralnego przypuszcza się, że surowcem wyjściowym była kryptokrystaliczna skała złożona z goethytu i kwarcu lub/i hematytu i kwarcu. Mogła to być zwietrzelina typu laterytu, boksytu, z czapy żelaznej lub „limonit. Skład chemiczny w analizie EDS jest niespecyficzny.



Rys. 16.7. Fotografia i mikrofotografie oraz widma EDS czerwonej substancji na powierzchni przedmiotu kościanego: a) przedmiot, Dz-35 4006k; b) fragment powierzchni czerwonego nalotu. W p. 1 – fosforan wapnia, w p. 2 – fosforan wapnia z krzemionką oraz żelazem i manganem



Rys. 16.8. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy i krystaliczność apatytu w kości będącej podłożem czerwonej warstwy (rys. 17.3 a)

Podążając tropem obecności przepalanej czerwonej substancji na podłożu również przepalonego szczątku organicznego, przebadano strukturę kości oznaczonej jako 4006k, noszącej ślady przepalenia. Znajduje się na niej czerwona warstwa. Czy także ona została przepalona? Kość długości ok. 5 cm, o łopatkowatym kształcie (rys. 16.7 a) jest dosyć miękka. Badania fazowe ujawniły obecność w niej kwarcu, fluoroapatytu, anatazu i greenalitu. Krystaliczność apatytu wnioskowana na podstawie kształtu pików dyfrakcyjnych minerału jest niska (rys. 16.8), odpowiada jednak kształtowi refleksów kości przegrzewanej eksperymentalnie pomiędzy 400 a 600°C (Rogers, Daniels 2002).

Czerwona warstwa zbudowana jest z drobnych blaszek tworzących komórkowe struktury i naskorupienia (rys. 16.7 b). W jej składzie fazowym zarejestrowano hematyt, kwarc, kaolinit 1Md, anataz i illit (tabela 15.3). Rozmiar kryształitów hematytu jest tu niski (290 Å). Nic nie wskazuje zatem na przemiany termiczne w obrębie czerwonej warstewki. Nie można wykluczyć, że została ona wtarta w kostne podłoże, o czym w rozdziale następnym.

W przypadku próbek ze stanowiska Dzierżysław-35 fakt przepalenia został zidentyfikowany dzięki cechom hematytu: specyficznemu, drobno-

grudkowemu pokrojowi przy jednoczesnym bardzo wysokim rozmiarze kryształitów minerału. Obie próbki podobne są pod tym względem do syntetycznego hematytu POCh (por. rozdziały 10 i 11) oraz do syntetycznych nanohematytów (tabela 4.3).

Cechy te, traktowane łącznie, są wskaźnikami oddziaływania termicznego na kryptokrystaliczny goethyt lub naturalną kryptokrystaliczną mieszaninę goethytu i hematytu.

Odczytanie faktu przetworzenia ułatwia kontekst jednej z tych próbek (Dz-35 IV), znajdowała się ona bowiem na powierzchni przepalonego szczątku drewna (?). Kontekst może być jednak mylący, na co wskazuje przykład przepalanej kości z czerwoną warstwą nienoszącą śladów oddziaływania termicznego. Pomocne w udokumentowaniu przepalenia byłyby badania pokroju hematytu w obrazie TEM proponowane przez Pomiès *et al.* (1998) (por. rozdział 6). Nie stosowano ich w tej pracy ze względu na skomplikowaną preparatykę (Kelsall *et al.* 2012, 78), co może być szczególnie uciążliwe dla obserwacji prób archeologicznych o dużej niehomogeniczności, i znacznie słabszą dostępność niż w przypadku proponowanych metod.

Skała macierzysta w obu przypadkach jest zwietrzeliną „nieilastą” podobną pod względem

składu i pokroju hematytu do niektórych zidentyfikowanych wśród materiału nieprzetworzonego (por. tabela 15.3). Być może dla przyporządkowania prób przepalonych surowym artefaktom warto byłoby przeprowadzić dalsze badania geochemiczne takich właśnie typów skał, uwzględniając zmiany, jakie mogły zajść po przepaleniu. Pozwoliłoby to odpowiedzieć na pytanie, czy przepalaniu poddawano specjalnie wybrane do tego celu surowce.

Niestety, nie udowodniono przepaleń innych próbek. W rozdziale 14 pokazano, że dla surowców polifazowych przepalanych maksymalnie w 800°C i 12 godzinach może być to trudne, nie ma bowiem żadnych wskazówek, które mogłyby „budzić podejrzenia”. Pozostaje zatem otwarte pytanie, czy oddziaływaniu termicznemu poddawano przedmioty i mikroartefakty wykonane wyłącznie z określonego rodzaju surowca. Danych, by udzielić odpowiedzi, jest w tym momencie za mało.

Podsumowanie

Cechy wskazujące na przepalenie artefaktów i mikroartefaktów zaobserwowano tylko w przypadku dwóch stanowisk. Są one następujące:

1. Pokrój hematytu (kryptokrystaliczny, drobno-błaszkowy) przy homogenicznej mikrostrukturze próbki oraz wysokim rozmiarze krystalitów hematytu. Takie cechy pojawiły się najprawdopodobniej wskutek przepalenia kryptokrystalicznego goethytu lub/i hematytu (por. Gialanella *et al.* 2011; Pomiès *et al.* 1998).
2. W identyfikacji przepalenia pomocna była obecność antropogenicznego stilbitu, być może też sanidynu i uwodnionego hatrurytu (por. rozdział 15).
3. Specyficzna tekstura przypominająca spiek.
4. Dla wskazania oddziaływania termicznego pomocny jest kontekst: obecność innych przepalonych przedmiotów. Jednak może on być mylący!

17. ZASTOSOWANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW DO ROZWIĄZYWANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z CZERWONYMI SUROWCAMI ŻELAZISTYMI ZE STANOWISK ARCHEOLOGICZNYCH – PRZETWORZENIA (MIKRO)ARTEFAKTÓW RÓŻNE OD PRZEPALEŃ

Stanowisko Brno II – czerwona warstwa na powierzchni czaszki szamana: naturalna czy nałożona intencjonalnie?

Na powierzchniach kości ludzkich i zwierzęcych oraz innych przedmiotów odnajdowanych na stanowiskach archeologicznych nierzadko widnieją rudoczerwone zabarwienia spowodowane obecnością cienkiej warstwy związków żelaza. Naturalna ich migracja mogła wywołać powstanie czerwonej warstwy na całkowicie wolnym od niej podłożu lub zatrzeć ślad warstwy już istniejącej. Migracja związków żelaza jest zjawiskiem powszechnym i zachodzi szczególnie w środowisku o niskim pH. Jej zahamowanie następuje przy zmianie warunków, np. na powierzchniach kości ulegających rozpuszczaniu w trakcie procesów postdepozycyjnych i podwyższających tym samym pH w cienkiej warstwie przypowierzchniowej (Polański 1988, 445–456).

W tym miejscu przyjrano się czerwonej powierzchni fragmentu czaszki z grobu kultury graweckiej ze stanowiska Brno II. Czerwona warstwa (rys. 17.1 a) na powierzchni czaszki człowieka określanego jako szaman (Oliva 1996, 370–380) prowokuje do postawienia następujących pytań: a) o kryteria, dzięki którym można rozróżnić warstwę celowo wykonaną (przez malowanie lub zanurzenie w zawieszynie) od naturalnego naskorupienia; b) o to, czy cechy mikrostruktury pozwolą na wskazanie możliwego pochodzenia surowca.

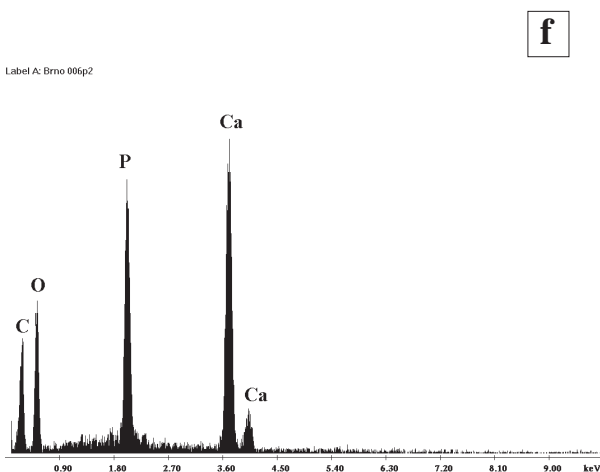
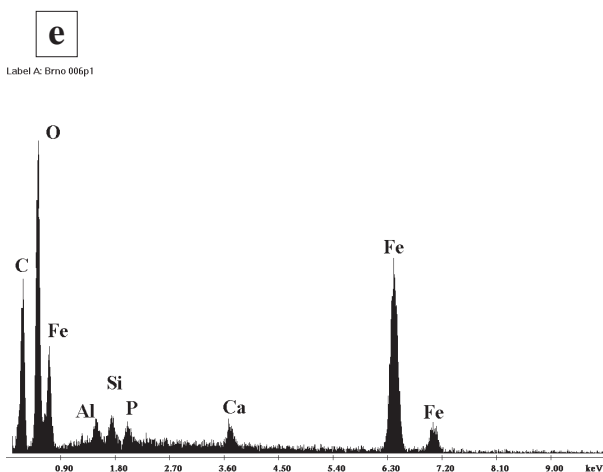
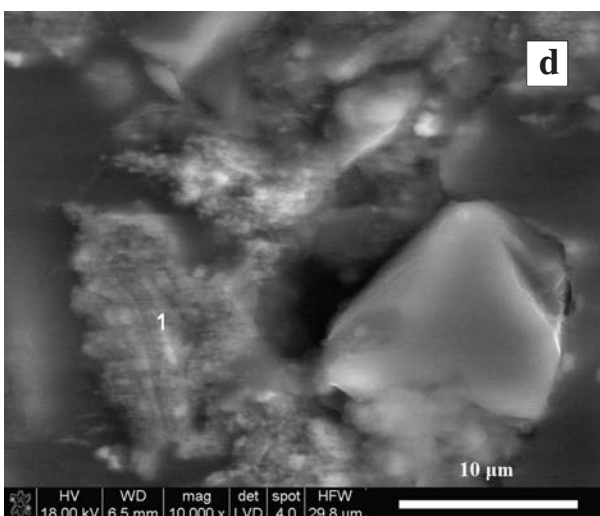
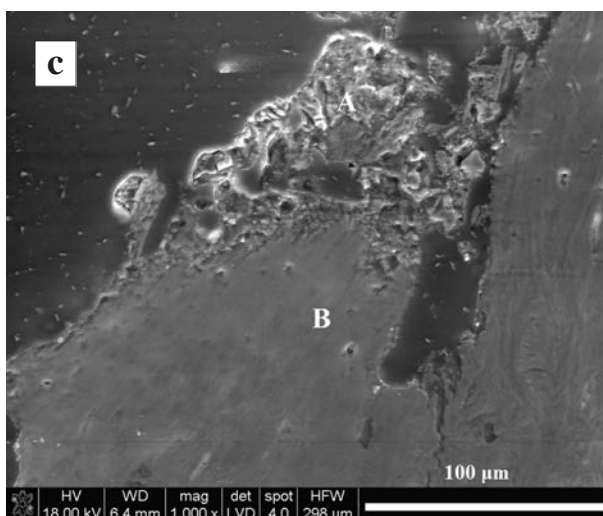
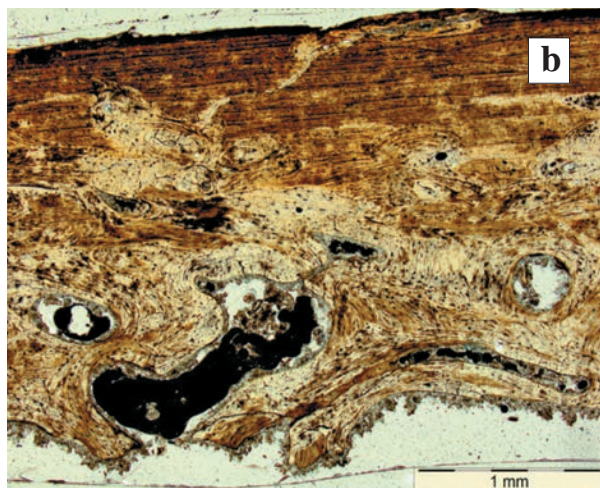
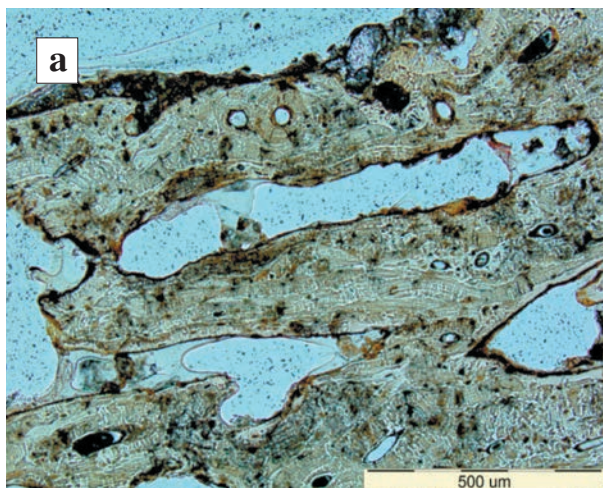
W rozdziale 9 zaznaczono, że kontekst znaleziska jest specyficzny i sugeruje celowe zabarwienie czaszki (lub jej fragmentu). W obrazie mikroskopowym w świetle przechodzącym powierzchnia kości czaszki pod czerwoną warstwą jest także nietypowa: odmienna od powierzchni kości czaszki współczesnego człowieka (Simielnikow 1963, Tab. 48, 49, 51), a także człowieka sprzed kilku tysięcy lat (rys. 17.1 b). Brak na niej cienkiej warstwy tkanki uło-

zonej równoległe do powierzchni. Ponadto, strefa ta nie jest gładka, a wręcz ma charakter wyraźnie zadziorowaty (rys. 17.1 a, por. też Oliva 1996, Fig. 3)¹.

Warstwa barwna przylega do tej powierzchni dość dobrze, wypełniając mikroskopowo widoczne nierówności (rys. 17.1 c). Nie jest ciągła i charakteryzuje się zmienną grubością, ale nieprzekraczającą 0,5 mm. Jest to warstwa ziarnista, niejednorodna co do składu mineralnego: obecne w niej są nieregularne koncentracje kryptokrystalicznych tlenków lub/i tlenowodorotlenków żelaza (rys. 17.1 d), nieregularne grudki węglanu wapnia i fosforanu wapnia (rys. 17.1 c, d, f) w postaci rozproszonej, kryptokrystalicznej oraz w postaci pojedynczych kancianstych skupień sytuujących się blisko powierzchni czaszki. Obecne są minerały ilaste w postaci grudek i rozproszone pomiędzy pozostałymi składnikami. Pod względem składu chemicznego obserwuje się tu obecność mieszaniny glinokrzemianów: magnezu, potasu, żelaza, manganu, tytanu, możliwe, że także wapnia. Prawdopodobne jest występowanie kaolinitu (lub innej odmiany polimorficznej substancji $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$), na co wskazuje zbliżona koncentracja glinu i krzemu (rys. 17.1 e). Wszędzie w czerwonej warstwie obserwuje się niewielką ilość fosforu. Przeprowadzono badania czerwonej warstwy metodą spektroskopii Ramana, jednak wobec dużej niehomogeniczności tej warstwy nie uzyskano satysfakcjonujących rezultatów.

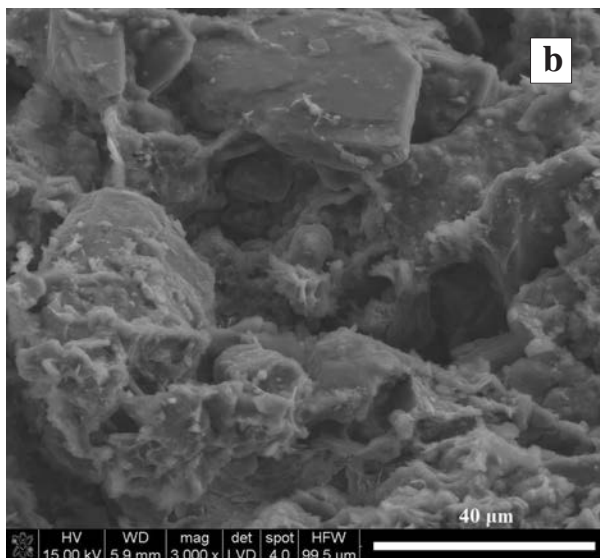
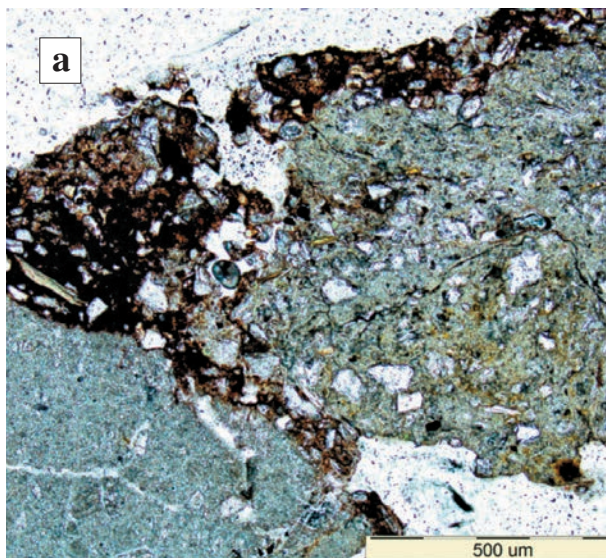
Powierzchnia czaszki została niewątpliwie intencjonalnie uszkodzona najprawdopodobniej w czasie obrzędów towarzyszących pochówkowi. Fakt ten został zaobserwowany przez badaczy eksplorujących stanowisko i analizujących pochodzące z niego materiały (Oliva 1996, Fig. 3) i potwierdzony przez autorkę w obrazie mikroskopii polaryza-

¹ Z wielu stanowisk archeologicznych różnego wieku znane są czaszki, które, jak się wydaje, ulegały skalpowaniu lub innemu rodzajowi mechanicznej interwencji [np. magdałeńskie czaszki służące jako czarki (Bello, Parfitt 2011)].



Rys. 17.1. Mikrofotografie i widma EDS czerwonej warstwy na powierzchni czaszki szamana:
 a) fragment powierzchni czaszki z czerwoną warstwą wypełniającą nierówności podłoża. P//; b) fragment powierzchni czaszki (ciemne zabarwienie wskazuje na nadpalenia kości) człowieka kultury złockiej² (Książnice) (Wilk *et al.* 2011). Widoczna równoległa tkanka przy powierzchni, której brak na czaszce szamana. P//; c) zmienna grubość i ziarnistość czerwonej warstwy (A) na nierównym podłożu kostnym (B). Strzałką zaznaczono grudkę kości; d) grudka kryptokrystalicznych związków żelaza w p. 1. Obok, po prawej, grudka kości; e) widmo EDS w p. 1 rys. 15.1 d; f) widmo EDS grudki kostnej i kości. Fotografie a, c, e zostały zacytowane z pracy Trąbskiej i Trybalskiej (2014)

² Jedną z kultur eneolitycznych datowaną na koniec III tysiąclecia przed Chrystusem.



Rys. 17.2. Mikrofotografie czerwonych naskorupień z grobu kobiecego DV3: a) próbka 17a, PLM, P//; b) luźna mikrostruktura naskorupienia. Kokkolit pochodzi prawdopodobnie z kontaminującego otoczenia naskorupienia

cyjnej i skaningowej. Brak równoległej tkanki obecnej na najbardziej zewnętrznej części czaszki oraz zadziorowatość powierzchni wskazują na mechaniczne, celowe uszkodzenie (oskalpowanie?). Na takim podłożu znalazła się czerwona warstwa.

Warstwa ta jest niejednorodna, złożona ze skupień tlenków lub/i tlenowodorotlenków żelaza, minerałów ilastych oraz pojedynczych grudek węgla wapnia oraz kości. Dobrze przylega do podłoża, ale nie jest do niego „przyklejona” – co cechuje większość naturalnych naskorupień (Trąbska, Trybalska 2014). Zdaniem autorki jest to warstwa naniesiona na powierzchnię czaszki intencjonalnie.

Składniki warstwy sugerują jej związek ze skałami węglanowymi strefy wietrzenia w gorącym klimacie. Wskazuje na to obecność kaolinitu oraz węgla wapnia w postaci grudek lub rozproszonych mikroskupień³. Możliwe było użycie jako surowca terra rosy nieodległej od stanowiska, bo występującej w Krasie Morawskim (por. próbka Ochoz u Brna, rozdział 8) lub czerwonego matrix konglomeratów dewońskich występujących w Brnie (próbka Brno Kaménna, rozdział 8). Ze względu na małą ilość próbki nie oznaczono w tym przypadku wielkości kryształitów hematytu, nie jest więc możliwe skorzystanie z „podpowiedzi” płynącej z tej informacji.

Być może surowiec był wcierany, na co wskazuje odłamek kości (rys. 17.1 f) i równoległość ułożenia kryptokrystalicznych związków żelaza (rys. 17.1 d). Koncentracja fosforu i wapnia w proporcji

zbliżonej do 1 wskazuje na związek tych pierwiastków z apatitem, a kontekst sugeruje, że jest to apatyt kostny z czaszki.

Stanowisko Dolní Věstonice I – cechy czerwonej zawiesiny z grobu kobiecego

Czerwone proszki z zasypiska grobu niosą ślady oddziaływania termicznego, występują w ich obrębie oraz bezpośrednim sąsiedztwie popiół kostny (por. rozdział 16). Oprócz nich przetworzeniu najprawdopodobniej uległy skupienia przyjmujące obecnie postać naskorupień (tabela 15.1, rys. 15.2 b). Ich kształt oraz sposób kontaktowania się z podłożem (infiltracja związków żelaza i wyrównywanie nierówności) sugeruje aplikację tej czerwonej substancji w postaci płynnej: wyraźnie widoczne jest to na rys. 15.2 b i 17.2 a. Naskorupienie uległo deformacjom spowodowanym ruchami soliflukcyjnymi opisywanymi przez badaczy stanowiska (Klima 1963, 139–140). Ich skutki widoczne są makroskopowo w postaci delikatnych czerwonych smug penetrujących w głąb marglistego podłoża, niemniej jednak równoległych do powierzchni. Penetracja czerwonej warstwy pomiędzy grudki podłoża może być rezultatem tych ruchów, ale mogła zaistnieć także w momencie aplikacji zawiesiny.

Mikrostruktura naskorupień jest luźna, gruzłowata, nie ma w niej śladów kompaktacji ani równoległości ułożenia składników (rys. 17.2 b). Są one zło-

³ Na stanowisku występują wapienne konkracje – one także mogły być źródłem kontaminacji węglanem wapnia.

żone ze składników typowych dla zwietrzelin (rozdział 15), wielkość krystalitów hematytu jest w nich wysoka (1300 Å) i średnia (760 Å), co pozwala na wskazanie genezy tej zwietrzeliny (rozdział 15).

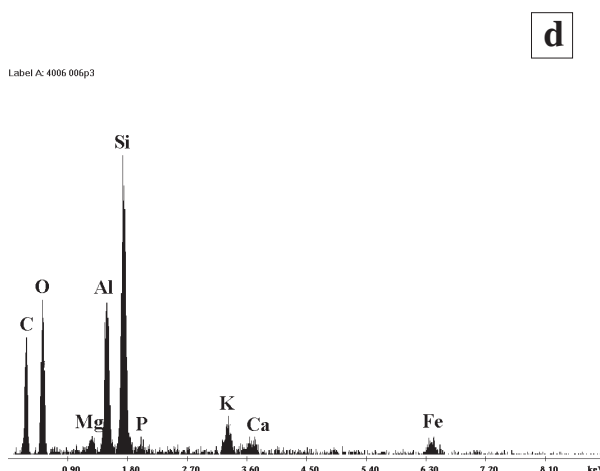
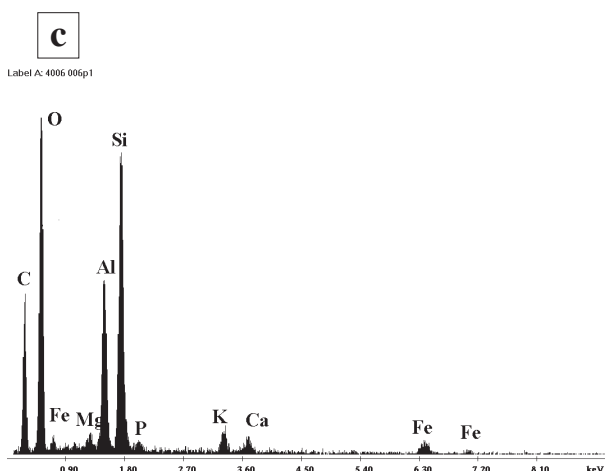
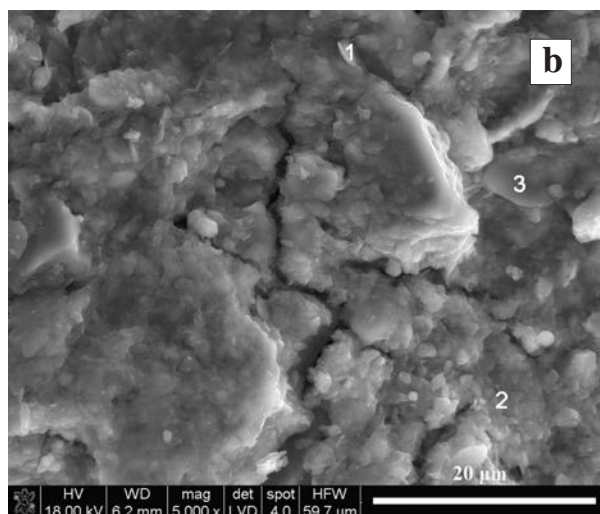
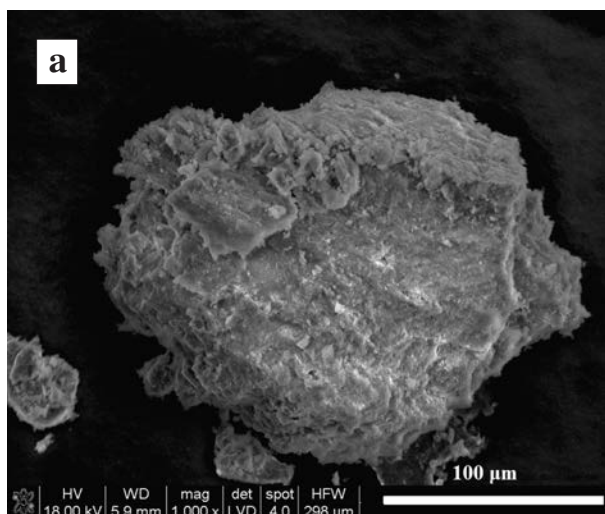
Surowiec nie nosi śladów przepalenia. Przetworzenie, jakim było wykonanie zawiesziny, pozwala na identyfikację cech surowca w takim stopniu, w jakim możliwe jest to dla zwietrzelin.

Stanowisko Dzierżysław-35 – roztarcie czerwonego proszku na powierzchni kości. Mikroartefakty – ślady nacisku i substancje towarzyszące

Na powierzchni kości lub przedmiotu kościanego (próbka Dz-35 4006) zidentyfikowano ciemnoczerwony nalot (por. rozdział 16). Makroskopowo

wo skupienia te są rudoczerwone, z czarnymi zaplamieniami. Tworzą one nieciągłą warstwę mocno przylegającą do podłoża (rys. 17.3 a). Czerwone skupienia są skorupowe i zbite, miejscami spękałe (rys. 17.3 b). W punktach 1 i 3 na rys 17.3 b widoczne są minerały blaszkowe (rys. 17.3c). W ich skład wchodzi glinokrzemiany potasu i żelaza podobnie jak w skład skorupowych skupień widocznych w p. 2. Wysoka koncentracja krzemu wynika z obecności SiO_2 w postaci amorficznej krzemionki. Cechy czerwonej warstwy omówiono w rozdziale 16. Czy jest ona pochodzenia naturalnego, czy została celowo wtarta w przepaloną kość (lub kością wcierano czerwony proszek w jakąś inną powierzchnię)?

Zbite, dosyć ciągłe (nie licząc spękań) naskorupienie sugeruje aplikowanie czerwonego proszku poprzez nacisk. Ten ostatni, deformując pierwotne blaszki glinokrzemianów, pozostawił niektó-



Rys. 17.3. Mikrofotografie i widma EDS czerwonej substancji na powierzchni przedmiotu kościanego: a) fragment kości z nalotem (wtarciem?) związków żelaza (zaznaczono strzałką); b) fragment powierzchni czerwonego nalotu. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS, p.1 i 2 na rys. 17.3 c, p. 3 na rys. 17.3 d; c) widmo EDS w p. 1 i 2; d) widmo EDS w p. 3

re z nich (p. 1 i 3 na rys. 17.3 b) w prawdopodobnie ich pierwotnym kształcie.

Skład fazowy oraz wielkość krystalitów hematytu są podobne do analogicznych parametrów zarejestrowanych w części próbek czerwonych artefaktów ze stanowiska (tabela 15.3). Nie obserwuje się żadnych cech sugerujących przepalenie.

Na stanowisku zidentyfikowano także mikroartefakty w postaci luźnych, pojedynczych proszków rozproszonych w sedymencie, wielkości do ok. 4 mm, o różnym kształcie. Widoczne są one dobrze nawet makroskopowo – wyraźnie różnią się od sedymentu barwą i często ostrymi granicami (rys. 17.4 b–c). Analiza kształtu tego rodzaju zabytków, ich wielkości, sposobu kontaktowania się z otaczającym sedymencie, obecności w ich wnętrzu jakichś elementów antropogenicznych (np. okruchów kości) wymaga zwykle obserwacji płytek cienkich.

Czerwone proszki ze stanowiska Dzierżysław-35 charakteryzują się różnym stopniem spistości: od jednorodnych grudek (rys. 17.4 b–c, 17.5 a) po rozproszone skupiska. Te ostatnie, rzadziej obserwowane, mogły powstać wskutek dezintegracji postdepozycyjnej (ruchu gruntu, migracji wilgoci, działania organizmów glebowych), ale mogły pojawić się także z powodu celowych działań obecnie trudnych do sprecyzowania, np. rozlewania zawiesiny (rys. 17.4 a). Pomocne w scharakteryzowaniu związku pomiędzy czynnością a kształtem mikroartefaktów byłyby badania eksperymentalne.

Autorka zaobserwowała, że wskutek nacisku wywieranego na kryptokrystaliczne i wilgotne podłoże na powierzchni tegoż kondensują się składniki skały i jest to widoczne w obrazie mikroskopowym w świetle przechodzącym (Ginter *et al.* 2002, Ryc. 18). Być może w przypadku proszków przedstawionych na rys. 17.4 c–d występuje taka właśnie sytuacja. Na obrzeżach mikroartefaktów składniki surowca są zbite, zagęszczone. Tutaj także z pomocą interpretacji przyszyłyby badania eksperymentalne. Niektóre proszki noszą prawdopodobnie ślady nacisku lub ścinania (rys. 17.5 a). Mikroartefakty zobrazowane na rys. 17.4 b–d są kryptokrystaliczne. Nie jest to reguła: mogą być one złożone także ze składników ziarnowych (rys. 17.4 e–f, 17.5 a). Być może nie jest przypadkiem, że wraz z nimi współwystępują łuski krzemieni (rys. 17.5 h)? Czy czerwony proszek mógł służyć do polerowania krzemienych przedmiotów?

W sąsiedztwie niektórych proszków wystąpiły mikrołuski krzemienia (próbka Dz-35 x2 nieprzyporządkowana żadnemu skupieniu), mikroszczałki kostne (Dz-35 5539) oraz jedno i drugie (Dz-35 2107). Kości ani łuski nie zaobserwowano

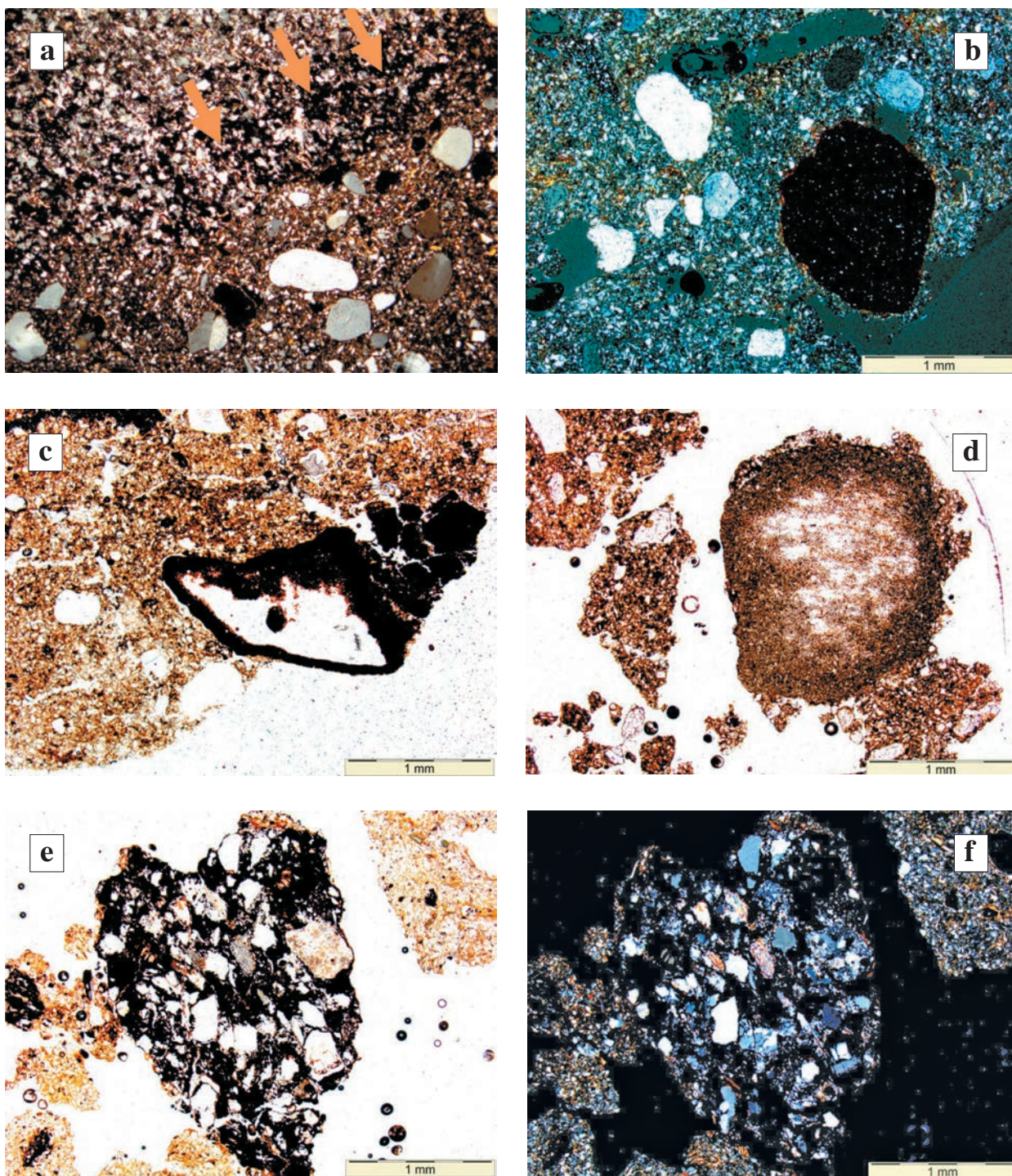
nigdzie we wnętrzu mikroartefaktów. Proszek 2107 pochodzi ze skupienia nr 8, 5539 – ze skupienia nr 18. Fragment kości zaobserwowany w próbce Dz-35 2107 charakteryzuje się „ściętymi” krawędziami, został też najprawdopodobniej przepalony (rys. 17.5 b–c). Przepalony został także okruch kostny w próbce Dz-35 5539 (rys. 17.5 f). Niestety, szczegółowa analiza skupisk ze strony archeologicznej nie została opublikowana, stąd trudno wyjaśnić kontekst pochodzenia takich właśnie zespołów mikroartefaktów. Niewątpliwie jednak te obserwacje są źródłem istotnych danych na temat wykorzystania surowców przez członków społeczności magdaleńskich. We wszystkich przypadkach współwystępowanie czerwonych proszków i innych substancji sugeruje wykorzystanie pierwszych i drugich do jakichś czynności. Warto zauważyć, że takie zespoły były w odniesieniu do badanych stanowisk obserwowane rzadko.

Stanowisko Rydno-Michałów/Piaska – cechy surowca zachowane po rozraniu

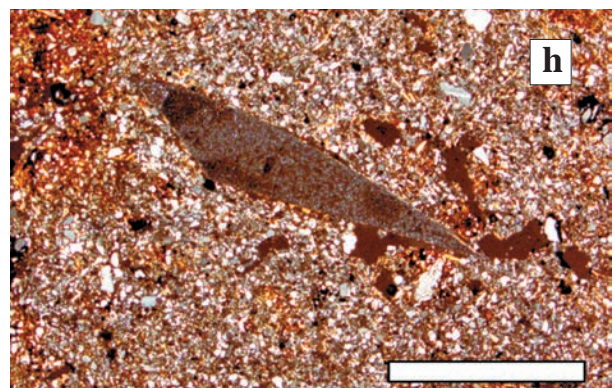
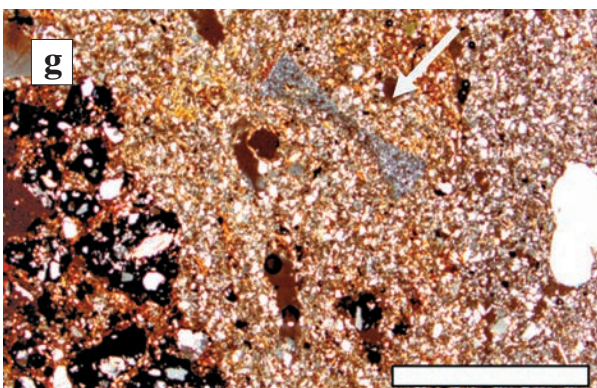
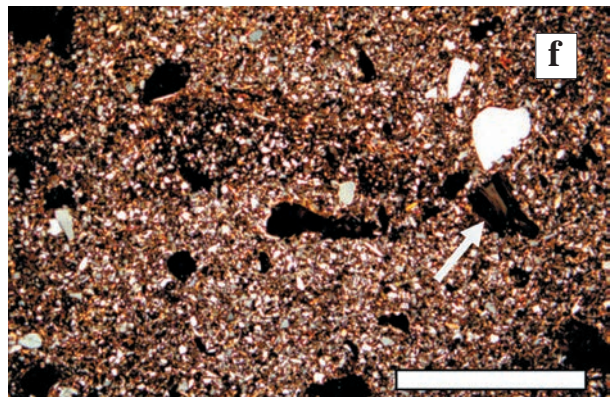
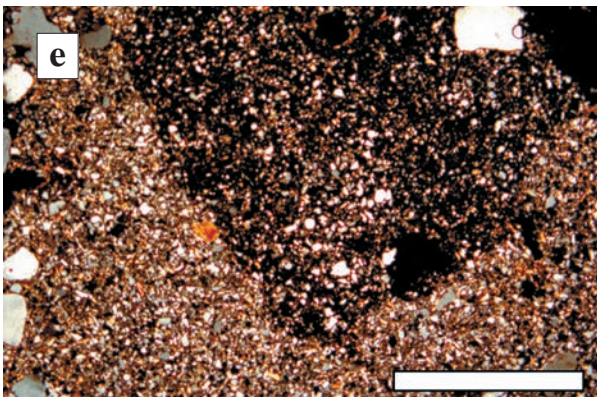
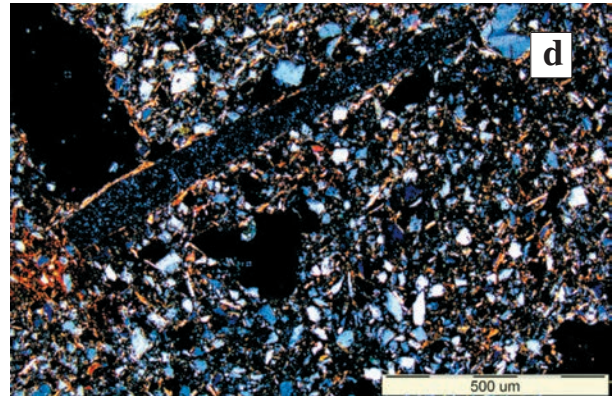
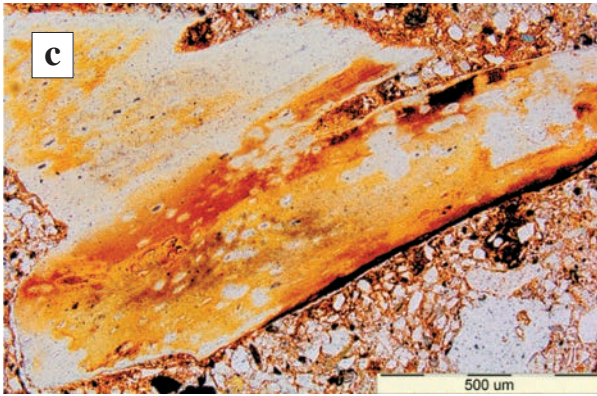
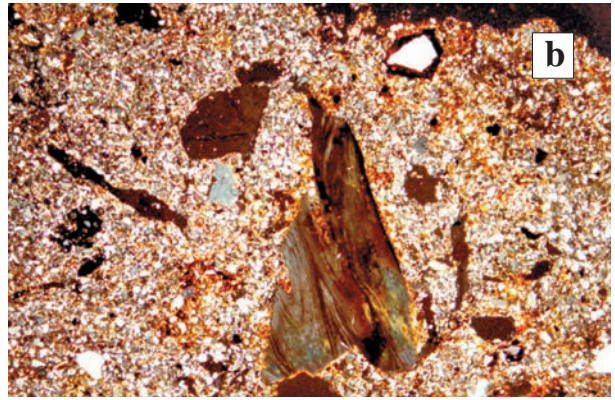
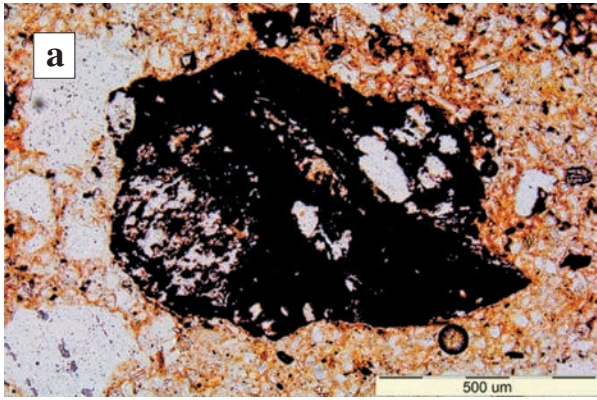
Kompleks stanowisk obdarzony mianem „Rydno” jest znany przede wszystkim z prehistorycznych kopalń hematytu (Schild *et al.* 1981, 2011). Z bogatego zespołu czerwonych zabytków wybrano do badań proszki, które pochodziły z intensywnie czerwono zabarwionych dołów wypełnionych piaskiem kwarcowym. Powstanie tych zagłębień wiąże się z działaniem człowieka⁴. Postawiono tutaj pytanie o to, czy rozcieranie czerwonego proszku wsypanego do dołu, a następnie w sposób naturalny dezintegrowanego między ziarnami kwarcu pozostawiło jakieś ślady na samych ziarnach. Ważne było także zaobserwowanie cech mikrostruktury tych śladów: czy zachowały one jakieś „echo” pierwotnego surowca?

Wiśniowy proszek jest polifazowy, złożony z glinokrzemianów oraz kryptokrystalicznych związków żelaza powstających kosztem wietrzenia tychże (rys. 17.6 a–f). Odzwierciedla składem fazowym i chemicznym tworzy lokalnego pstręgo piaskowca (por. próbka Rydno). Proszek ten wypełnia zagłębienia w ziarnach kwarcu. Niniejsza analiza pozwala na wskazanie podobieństwa tego mikroartefaktu najprawdopodobniej rozcieranego w naturalnych procesach ruchu sedymentu do skały macierzystej, tj. drobnoklastycznych utworów pstrę-

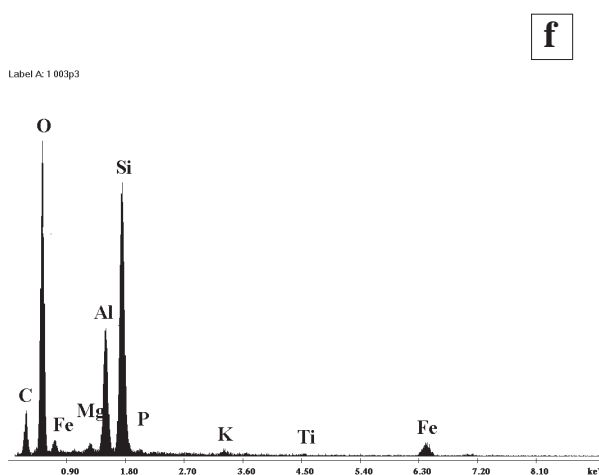
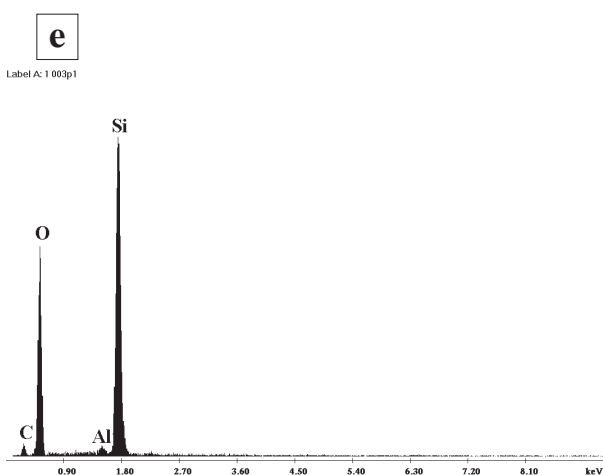
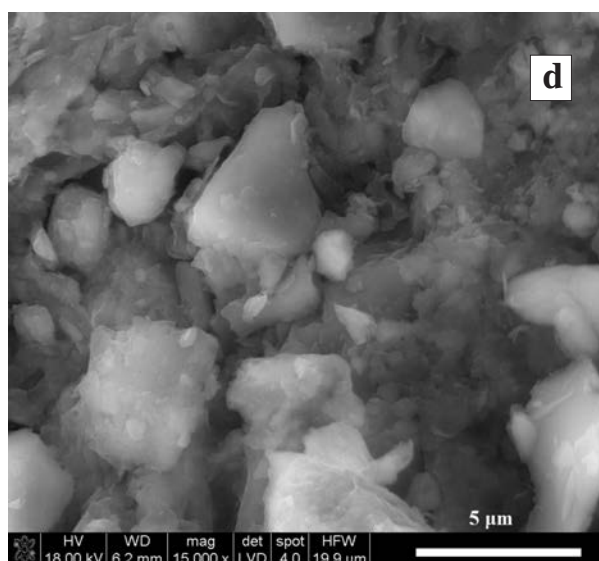
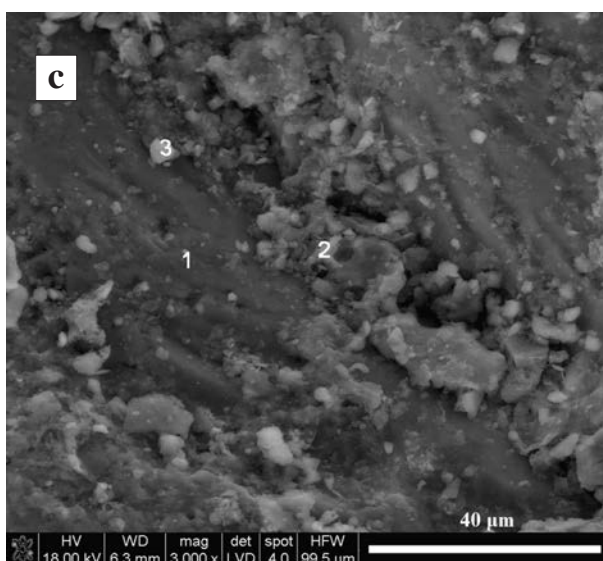
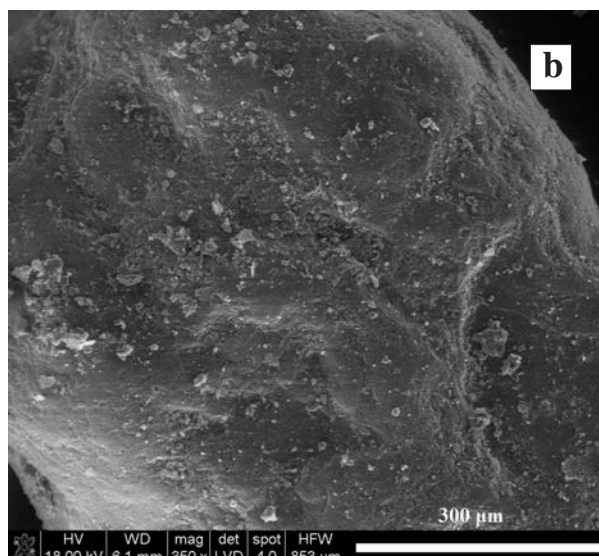
⁴ Jest to rezultat działań społeczności mazowszańskich (Schild *et al.* 1981, 2011, 69).



Rys. 17.4. Mikrofotografie proszkowych skupień czerwonych związków żelaza: zróżnicowanie kształtów: a) próbka Dz-35 5331. Smużyste skupienie silnie rozproszonych w sedymencie pozostałości lub celowych skupień czerwonych proszków, PX; b) próbka Dz-35 2923. Ziarno bardzo wyraźne, zaokrąglone, o ostrych granicach, PX; c) próbka Dz-35 6208. Tutaj możliwe jest zachowanie struktur naciskowych (objaśnienia w tekście), P//; d) próbka Dz-35 6441. Tu też mogą być obecne struktury naciskowe, P//; e) próbka x2, proszek naturalne wypełniony ziarnami, P//; f) próbka x2, PX



Rys. 17.5. Mikrofotografie czerwonych proszków i substancji im towarzyszących: a) próbka Dz-35 2107. Proszek o kształcie sugerującym proces ścinania. Towarzyszą mu ziarna kostne i łuski krzemienia (por. dalej), P//; b) próbka Dz-35 2107. Ziarno kości ulpane lub starte, PX; c) jak poprzednio, ziarno kości ze śladami przepalenia, P//; d) jak poprzednio, łuska krzemienia, PX; e) próbka Dz-35 5539, ziarno czerwonego proszku o wyraźnym zarysowanym kształcie, towarzyszą mu okruchy kości, PX; f) jak poprzednio, okruch kości, PX; g), h) próbka Dz-35 x2, łuski krzemienia. Na rys. 17.4 g w lewym dolnym rogu widoczny fragment czerwonego proszku. Długość dzialek – 1 mm



Rys. 17.6. Mikrofotografie i widma EDS próbki z Rydna-Michałów/Piaska: powierzchni ziarna kwarcu z czerwono zabarwionego skupienia: a) próbka 16d9, gl. 50–60 cm. Według Munsella (1991) 5YR 5/6; b) powierzchnia jednego z ziaren piaska; c) detal poprzedniej powierzchni. W zaznaczonych punktach wykonano analizy EDS; d) detal poprzedniej powierzchni; e) widmo EDS w p. 1 (kwarc); f) widmo EDS w p. 3 (w p. 2 zwietrzały skałen sodowy)

go piaskowca (por. próbki referencyjne drobnoklastycznych utworów triasu, rozdziały 10,11).

Pomiar uporządkowania hematytu nie był w tym przypadku możliwy ze względu na nikłą ilość hematytu w próbce.

Cechy mikromorfologii czerwonego mikroartefaktu (obecność blaszek minerałów ilastych i bardzo drobnych ziaren detrytycznych) pozwalają na rozpoznanie typu surowca: jest to drobnoklastyczna skała hematytonośna. Niemniej jednak w tym przypadku tylko kontekst (ulożenie próbki w kompleksie rydniańskim) umożliwia przypisanie skały utworom pstręgo piaskowca, które były w Rydnie eksploatowane w czasach prehistorycznych.

Podsumowanie

Przetworzenie czerwonych surowców różne od przepaleń zostało zidentyfikowane lub uznane za bardzo prawdopodobne w stosunkowo niewielu przypadkach. Było to:

1. Sporządzenie i zaaplikowanie czerwonej warstwy na powierzchni czaszki człowieka (stanowisko Brno II). W tym przypadku odróżnienie od naturalnego naskorupienia nie było oczywiste. Podano kryteria, na podstawie których to uczyniono. Wskazano możliwe źródła surowca na podstawie cech mikromorfologii warstwy, mikromorfologii związków żelaza oraz składu chemicznego.

2. Sporządzenie i zaaplikowanie czerwonej zawiesiny pochodzącej z grobu kobiecego DV3 ze stanowiska Dolní Věstonice I. Mineralne składniki zawiesiny nie uległy przetworzeniom z wyjątkiem rozproszczenia ich w ciekłym medium, jakim prawdopodobnie była woda. Zasygerowano możliwe źródła surowca na podstawie rozmiaru krystalitów hematytu oraz składu fazowego.
3. Roztarcie czerwonego proszku na powierzchni przepalanej kości (stanowisko Dzierżysław-35). Tutaj, podobnie jak w przypadku ze stanowiska Brno II, należało ustosunkować się do genezy badanej warstwy. Skład czerwonego surowca ani rozmiar krystalitów hematytu nie wskazuje na przepalenie. Jego geneza została określona na podstawie wielkości krystalitów hematytu i cech mikromorfologii.
4. Wytworzenie czerwonych proszków (stanowisko Dzierżysław-35). Ich obecność w sedymencie wynika z całą pewnością z działań człowieka. Niektóre proszki były poddawane naciskowi. Niektórym współtowarzyszają makroszczątki kostne lub/i mikrołuski krzemienia. Proszki są zróżnicowane pod względem surowcowym.
5. Roztarcie czerwonego surowca (stanowisko Rydno-Michałów/Piaska). Zachowała się mikrostruktura czerwonych skupień. To oraz skład chemiczny umożliwia wskazanie rodzaju surowca.

18. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i zaprezentowanych w tej pracy rezultatów można stwierdzić, co następuje:

- a) można, z przybliżeniem zdefiniować typ genetyczny czerwonego surowca żelazistego, uściślając następnie region, na podstawie cech szczegółowych danej grupy skał,
- b) możliwe jest to także dla mikroartefaktów,
- c) badane kryteria, tj. przede wszystkim mikrostruktura hematytu oraz wielkość krystalitów hematytu, mogą ulegać zmianom wskutek przetwarzania (przepalania i ucierania); zmiany te mają zróżnicowaną dynamikę i wymagają uważnej obserwacji kontekstu naturalnego i archeologicznego,
- d) w niektórych przypadkach artefaktów przetworzonych możliwe jest wskazanie skały źródłowej.

Czerwone surowce i skały żelaziste analizowane pod kątem mikromorfologii hematytu i wielkości jego krystalitów niosą informacje o swojej genezie. Fakt ten ma zastosowanie w badaniach przedmiotów archeologicznych: zespołów surowców, pojedynczych artefaktów oraz mikroartefaktów. Może być także zastosowany w badaniach genezy skał w kontekście geologicznym.

Przeprowadzone obserwacje pozwoliły na przyporządkowanie (mikro)artefaktów – z pewnym prawdopodobieństwem – określonym grupom surowców. Umożliwiły identyfikację niehomogeniczności genetycznej większości zespołów. Ujawniły obecność przedmiotów przepalonych.

Dalsze prace powinny być prowadzone w kierunku konstruowania litotek czerwonych surowców żelazistych dla skał pochodzących z otoczenia ważnych stanowisk paleolitycznych oraz przypuszczalnych dróg migracji, a także z sąsiedztwa wychodni surowców „codziennego użytku”, jak krzemianie czy obsydian. Zakres tych baz danych powinien obejmować duże regiony. Istotnym obszarem otwartym dla badań są prace eksperymentalne, a następnie szczegółowe analizy mikrostruktury otrzymanych produktów, tak by możliwe było ich porównanie z (mikro)zabytkami.

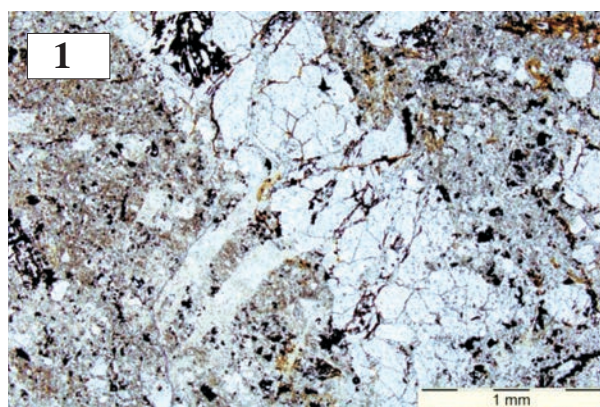
Podziękowania

W tym miejscu autorka chciałaby podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy: Barbarze Trybalskiej, Adamowi Gawłowi, Aleksandrze Birczyńskiej, Janinie Ziębie-Palus i Małgorzacie Pomianowskiej za wykonanie badań SEM/EDS, XRD, w spektroskopii Ramana i w mikropodczerwieni oraz za nieustanną gotowość do rozmów i dyskusji na temat uzyskiwanych wyników. Nieocenioną pomocą były kontakty z archeologami: Bolesławem Ginterem, Martą Połtowicz-Bobak, Elżbietą Ciepielewską, Andrzejem J. Tomaszewskim, Martinem Olivą, Denise Leesch, Slavomilem Venclem, Karelem Valochem i Martinem Streetem. Niektóre próbki zawdzięczam życzliwości Andrzeja Górnego, Marka Michalika i śp. Kazimierza Bielenina. W części badań terenowych towarzyszyli mi: Katalin Biro (Lovas), Justyna Ciesielczuk i Krzysztof Dudek (Góry Świętokrzyskie), Maciej Pawlikowski i Michał Wasilewski (Jeseniki), Simona Petru (Słowenia), Krzysztof Rosiak (Stuttgart), Dorota Różycka (Myślachowice-Płoki), Danuta Skopińska (Tatry), Ivana Sykorova-Fridrichowa (Bečov). Składam podziękowanie Recenzentowi prof. Maciejowi Pawlikowskiemu oraz dr hab. Marioli Jabłońskiej za cenne uwagi, które pomogły mi w przygotowaniu niniejszej monografii. Dzięki pomocy mojej Rodziny i Przyjaciół książka ta mogła uzyskać obecny kształt – za ich życzliwość i wsparcie jestem ogromnie wdzięczna. Badania terenowe i laboratoryjne mogły zostać zrealizowane dzięki finansowaniu z projektu N N109 297737 oraz, w odniesieniu do materiału ze stanowiska Dzierżysław-35, częściowo z projektów PB5H01H02521 i H01H03829, których kierownikiem był prof. B. Ginter. Korekta tłumaczenia streszczenia na język angielski została wykonana przez Mirosławę Lenarcik, za co również dziękuję.

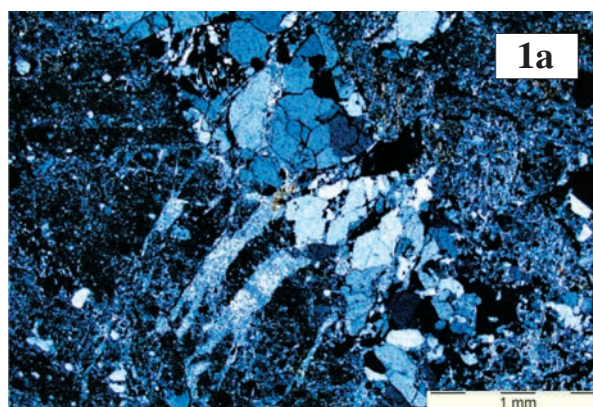
19. ANEKS

W aneksie zestawiono obrazy PLM (rys. 19.1) oraz skład fazowy i wielkość krystalitów hematytu (tabela 19.1) prób wymienionych w takiej samej kolejności w tabeli 8.1, czyli czerwonych skał hematytowych. Zamieszczono także dane o wzorcach.

Rys. 19.1. Mikrofotografie wzmiankowanych w pracy skał hematytowych w obrazie mikroskopii polaryzacyjnej w świetle przechodzącym. W lewej kolumnie P// oraz informacja o wielkości krystalitów hematytu w nawiasie, w prawej PX

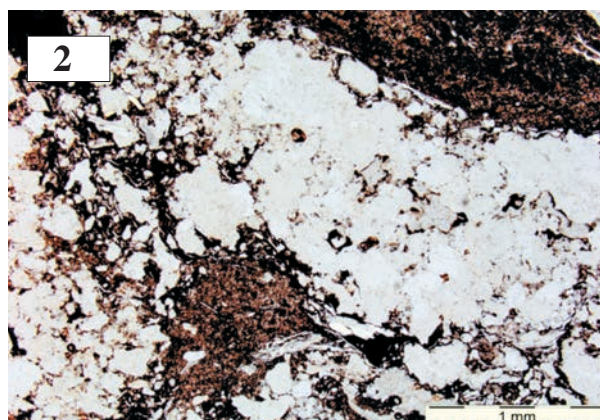


Schonau (1000 Å). P//

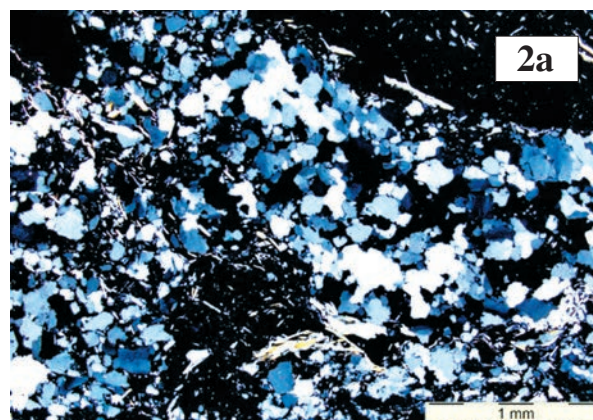


Schonau. PX

Rys. 1, 1a. Schonau (Schwarzwald). Żyłka hydrotermalna. W poprzek fotografii żyłka kwarcowa w drobnokrystalicznej skale kwarcowo-skaleniowej. Prostopadłe do niej – drobniejsze żyłki związane z innym systemem spękań. Hematyt (nieprzezroczysty) obecny jest zarówno w głównej żyłce, jak i w skale otaczającej oraz w żyłkach prostopadłych

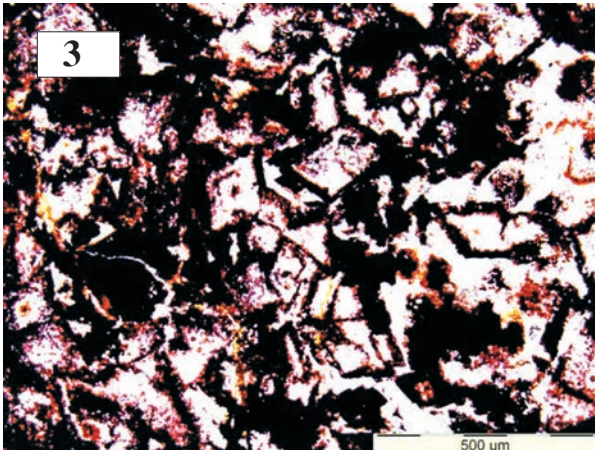


„Bystrzyca” (-). P//

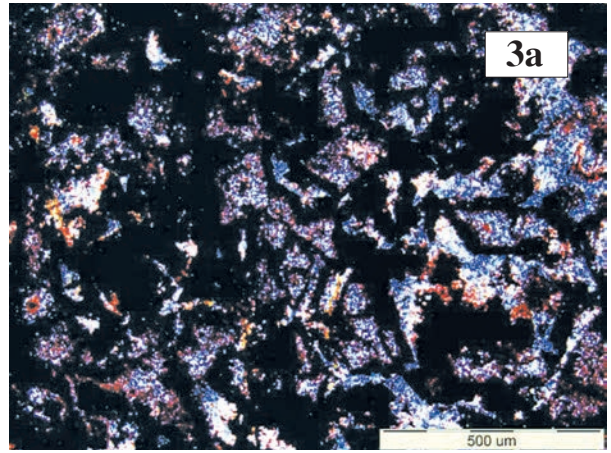


Bystrzyca”. PX

Rys. 2, 2a. „Bystrzyca” (Góry Orlickie). Utwory hydrotermalne dotknięte procesami wietrzeniowymi. Skała kwarcowo-hematytowa/goetytowa z podrzędną ilością minerałów blaszkowych. Hematyt i goetyt tworzą soczewkowe agregaty oraz impregnacje w drobnokrystalicznym, kwarcowym tle

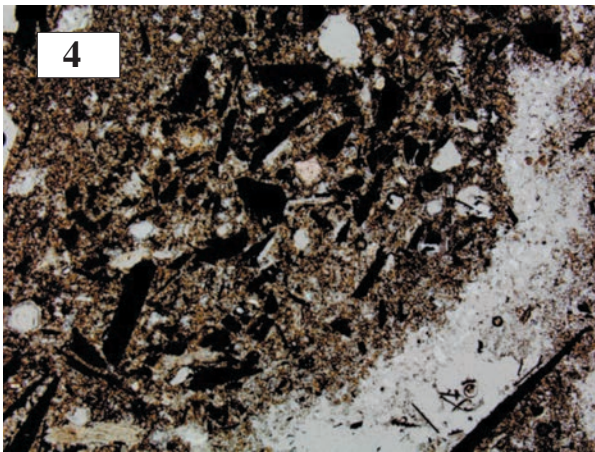


Kudowa1 (760 Å). P//

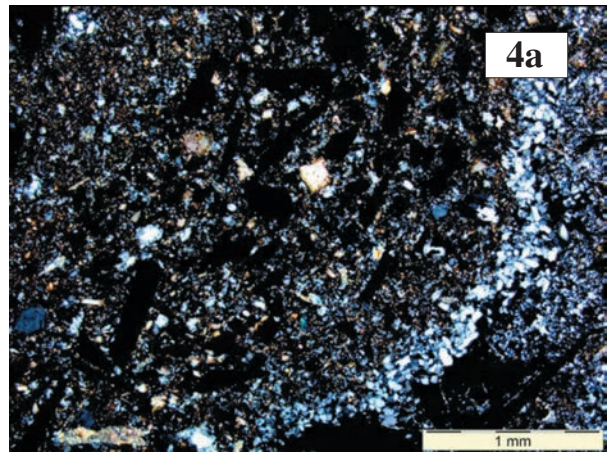


Kudowa1. P//

Rys. 3, 3a. Kudowa1. Żyłka hydrotermalna. Hematyt (nieprzezroczysty) zastępujący kwarc. Romboedryczne zarysy sugerują, że kwarc stanowi pseudomorfozę po węglanach (syderycie?)

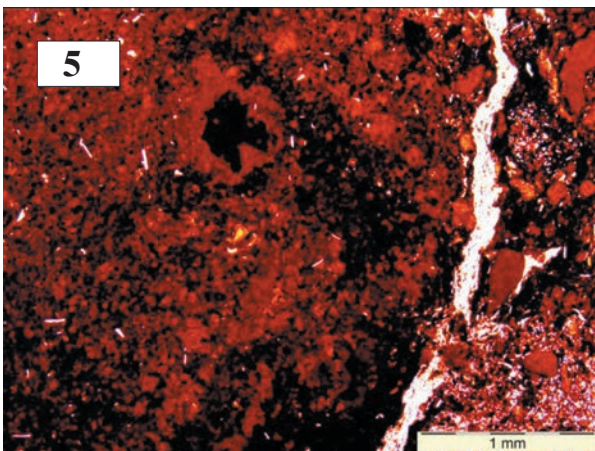


Rędziny, część zwietrzała (3180 Å). P//

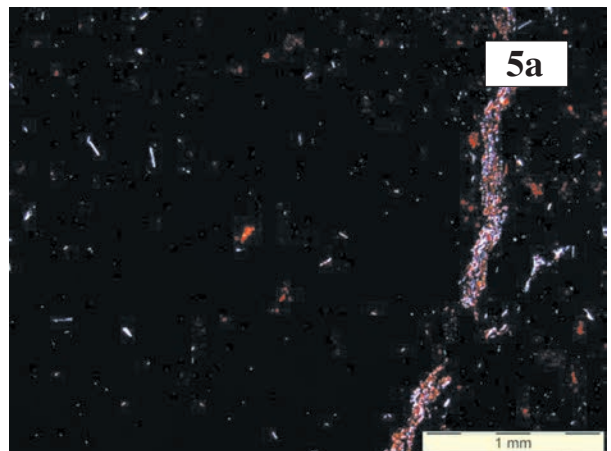


Rędziny, część zwietrzała. P//

Rys. 4, 4a. Rędziny (część zwietrzała). Zwietrzelina hydrotermalnych skupień hematytu. Nieprzezrocyste tabliczki hematytu rozproszone są bezładnie w drobnokrystalicznym, kwarcowym tle, w którym obecne są także niewielkie skupienia drobnokrystalicznego węgla

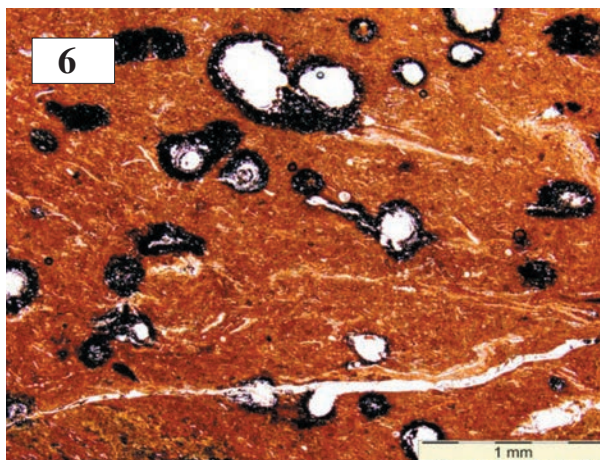


Rudki (-). P//

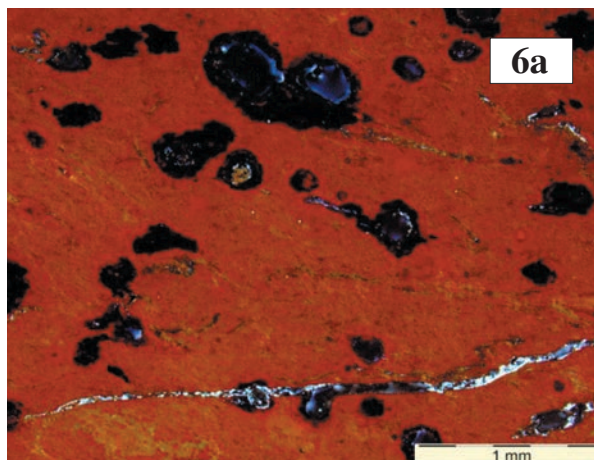


Rudki. PX.

Rys. 5, 5a. Rudki. Skupienie o genezie hydrotermalnej. Związki żelaza (hematyt i goethyt) występują w postaci rozproszonych, kryptokrystalicznych i grudkowych skupień. W środkowej części fotografii widoczne zarysy pierwotnego kryształu (pirytu?) zastępowanego przez kryptokrystaliczny goethyt

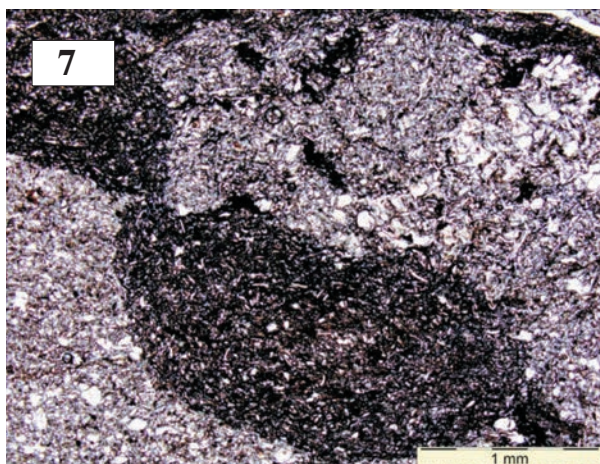


Bečov (1300 Å). P//

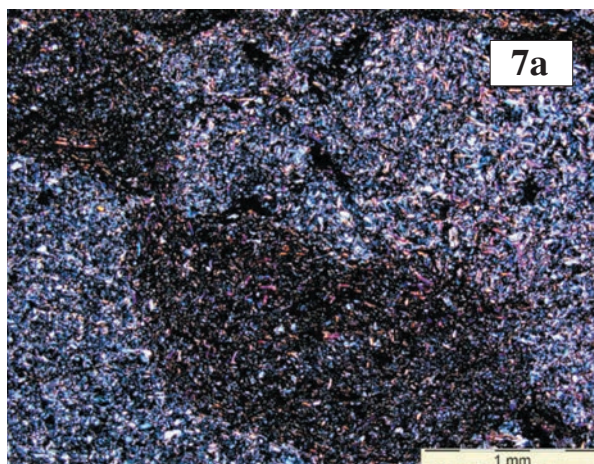


Bečov. PX.

Rys. 6, 6a. Bečov. Porcelanit „ilasty”. Na tle kryptokystalicznej i homogenicznego matrix skały widoczne są owalne, nieprzezroczyste skupienia związków żelaza. Są to prawdopodobnie pozostałości po szczątkach organicznych

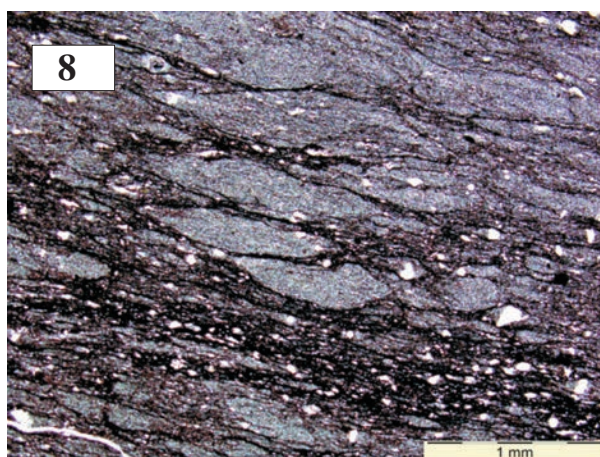


Črknica (1600 Å). P//

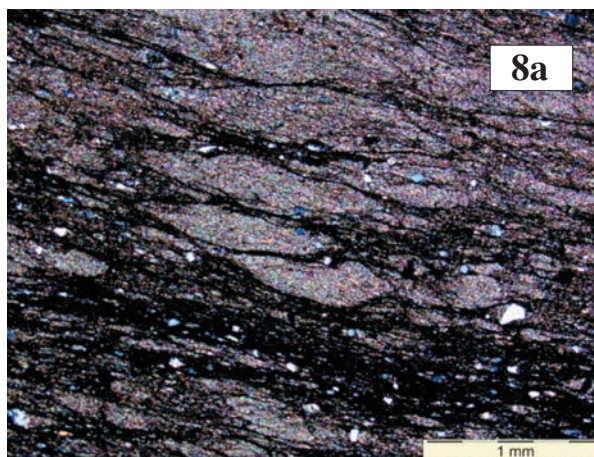


Črknica. PX

Rys. 7, 7a. Črknica. Łupek hematytosny o zaburzonych tektonicznie laminach skupiających hematyt wraz z kwarcem i skałeniem oraz minerałami blaszkowymi (chlorytami). Skupienia bogate w hematyt tworzą mikrobudiny

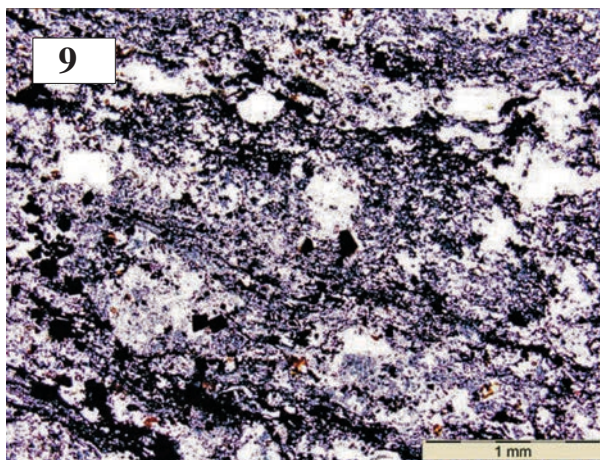


Hubina (1500 Å). P//

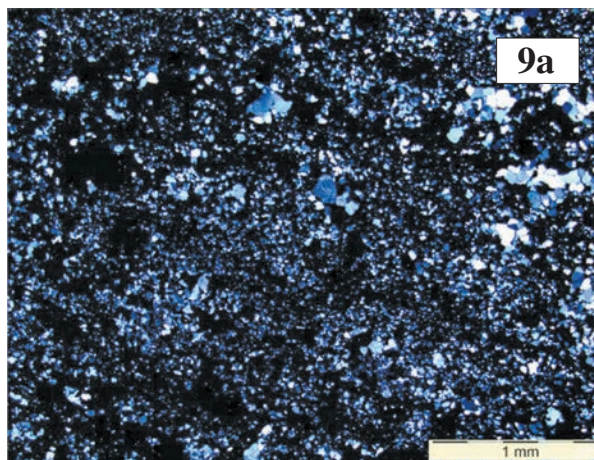


Hubina. PX

Rys. 8, 8a. Hubina. Łupek hematytosny o zaburzonych tektonicznie laminach skupiających hematyt wraz z kwarcem, skałeniem i minerałami blaszkowymi (chlorytami). Skupienia ubogie w hematyt tworzą mikrobudiny. Większe, jasne ziarna to kwarc lub skałen

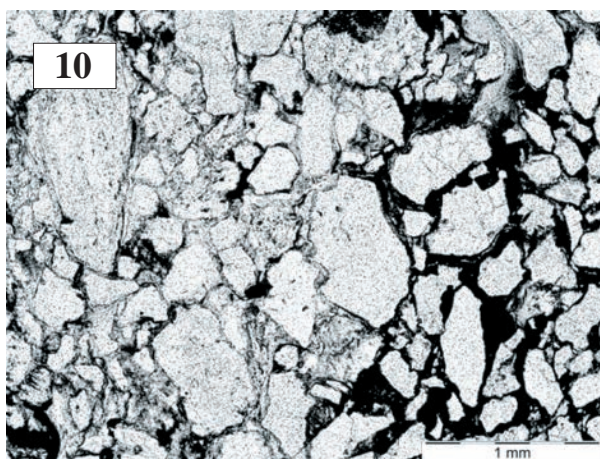


Tvrdkov (5420 Å). P//

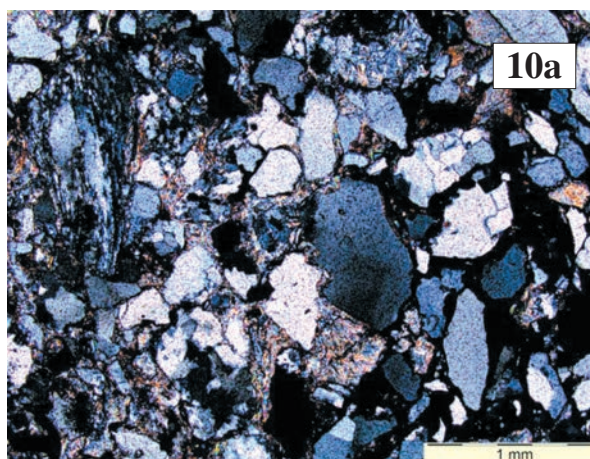


Tvrdkov. PX

Rys. 9, 9a. Tvrdkov. Skala typu jaspilitu. Drobnolaminowana skała kwarcowo-hematytowa/magnetytowa. Laminy są zaburzone



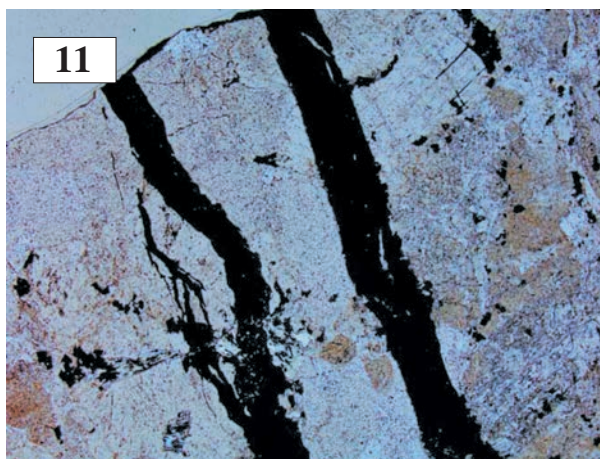
Brno Kaménna (840 Å). P//



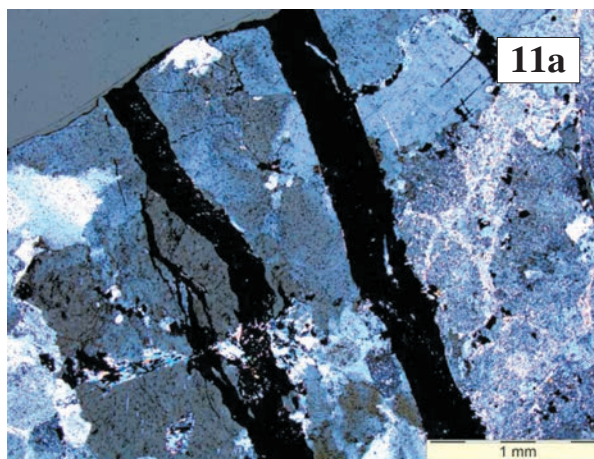
Brno Kaménna. PX

Rys. 10, 10a. Brno Kaménna. Konglomerat. Skała o frakcji psamitowej, ziarnach różnej wielkości, nieobtoczonych, złożonych z kwarcu i skał kwarcowych.

Przestrzenie międzyziarnowe wypełnione są wachlarzowymi skupieniami kaolinitu i nieprzezroczystym kryptokrystalicznym hematytem

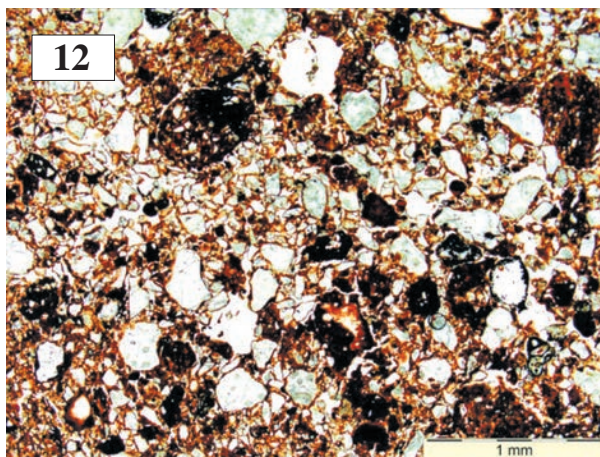


Brno ogródki (600 Å). P//

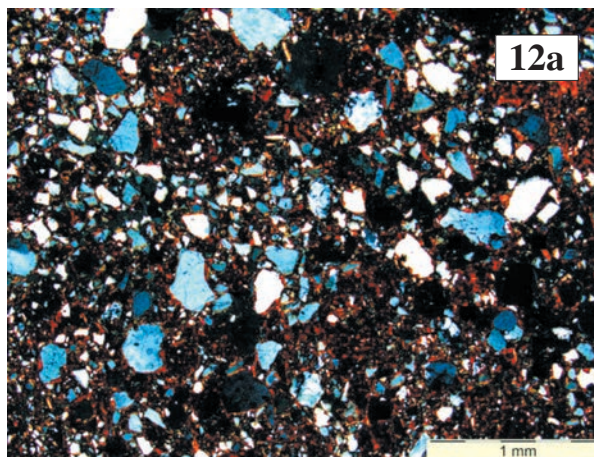


Brno ogródki. PX

Rys. 11, 11a. Brno ogródki. Konglomerat. Fragment zwietrzałego granitoidu (?) przeciętego żyłkami nieprzezroczystego hematytu

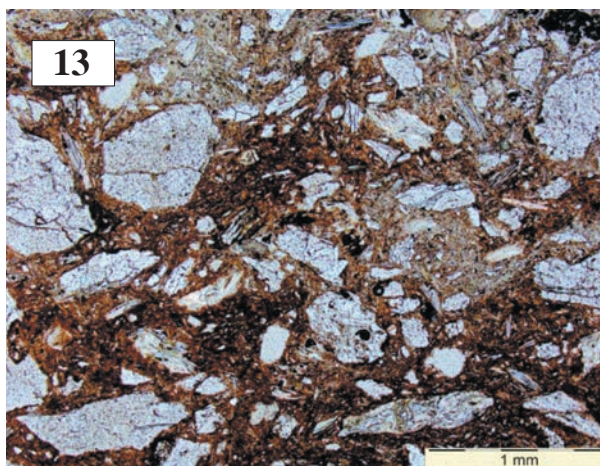


Czerwona Góra (400 Å). P//

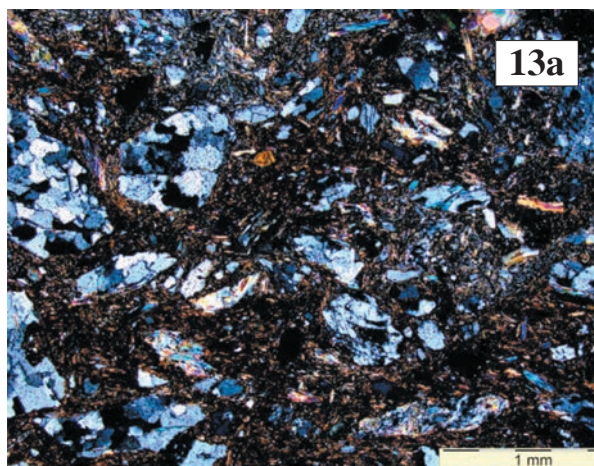


Czerwona Góra. PX

Rys. 12, 12a. Czerwona Góra. Konglomerat. Skala o frakcji psamitowej, różnoziarnista, o ziarnach kwarcu przeważnie nieobtoczonych. Przestrzeń międzyziarnowe wypełnia spoiwo złożone z hematytu i drobnych okruchów ziaren mineralnych

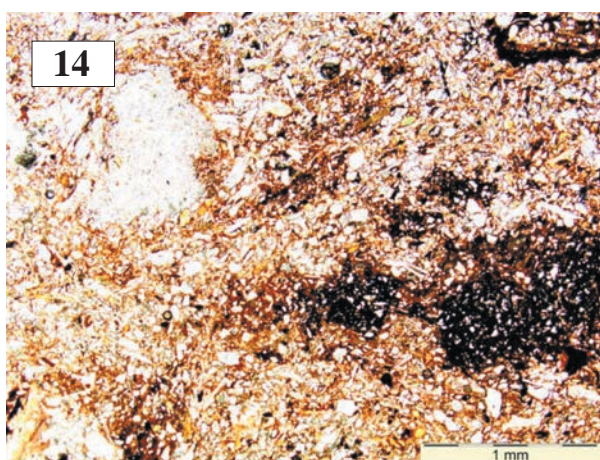


Wambierzyce (boisko) (430 Å). P//

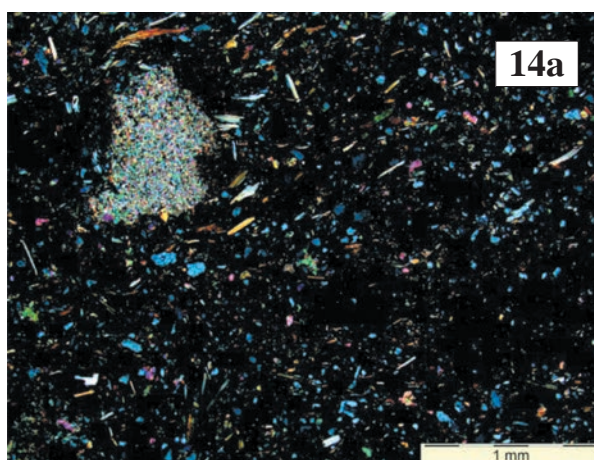


Wambierzyce (boisko). PX

Rys. 13, 13a. Wambierzyce boisko. Konglomerat. Skala o frakcji psamitowej, ziarnach różnej wielkości, nieobtoczonych, złożonych ze skał kwarcowych i kwarcowo-sercytowych. Przestrzeń międzyziarnowe wypełnione melanzem hematytu, drobnych okruchów kwarcu, skaleni i mineralów blaszkowych

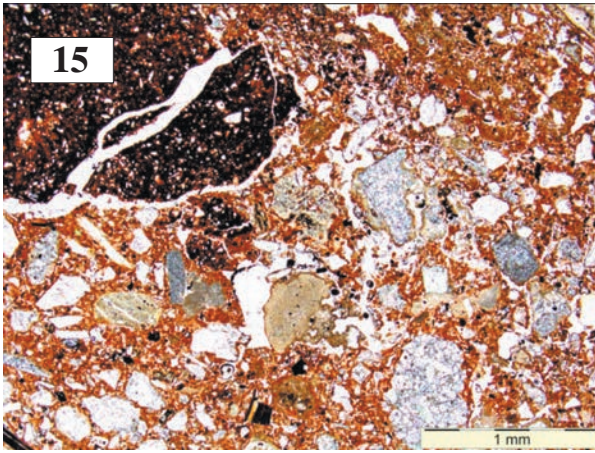


Kvilice (260 Å). P//

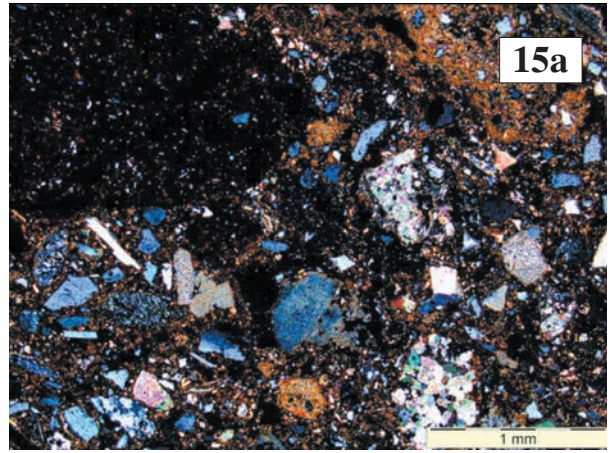


Kvilice. PX

Rys. 14, 14a. Kvilice. Skala aleurytowo-pelitowa o słabo zaznaczającej się równoległej teksturze, podkreślonej ułożeniem blaszek sercytu. W lewym górnym rogu fotografii widoczne skupienie mikrytu. Związki żelaza tworzą nieregularne, kryptokrystaliczne skupienia

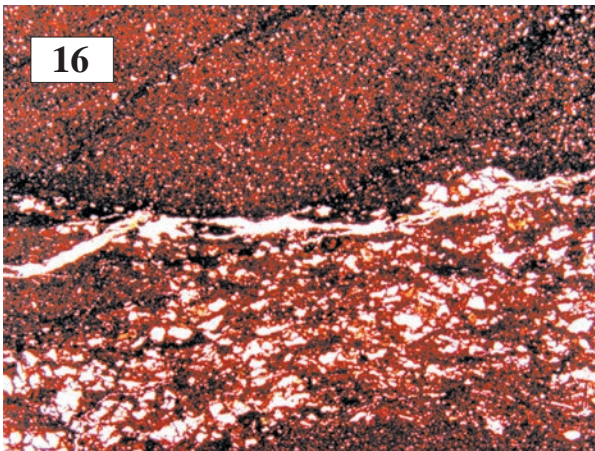


Paloznak (215 Å). P//

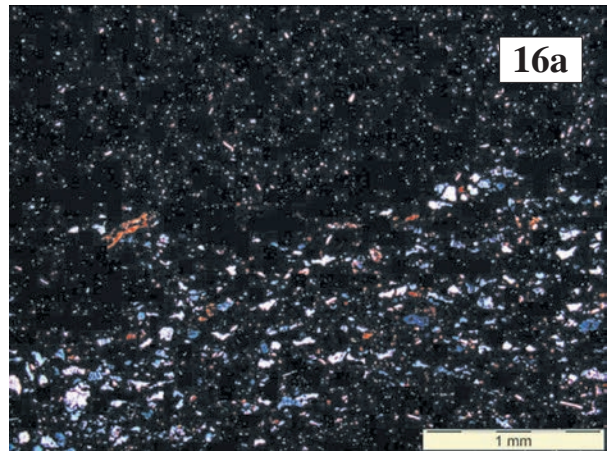


Paloznak (215 Å). PX

Rys. 15, 15a. Paloznak. Skala o frakcji psamitowej, polimiktyczna, o ziarnach różnej wielkości, nieobtoczonych. Ziarnami są głównie agregaty mikrytu, obok nich występują także (lewy górny róg) kryptokrystaliczne skupienia żelazistych skał pelitowo-aleurytowych. Przestrzenie międzyziarnowe wypełnione są mieszaniną kryptokrystalicznych związków żelaza i drobnych ziaren węglanów

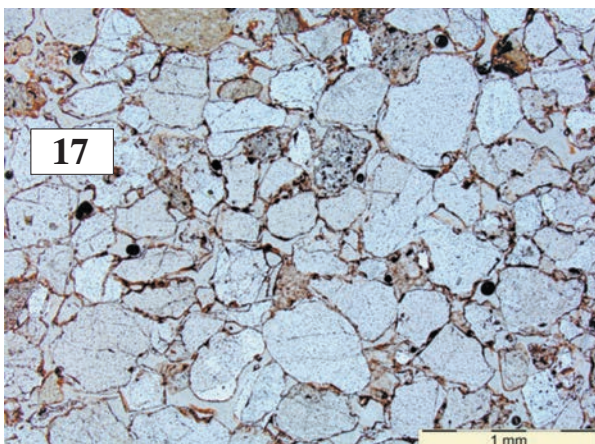


Baranów (350 Å). P//

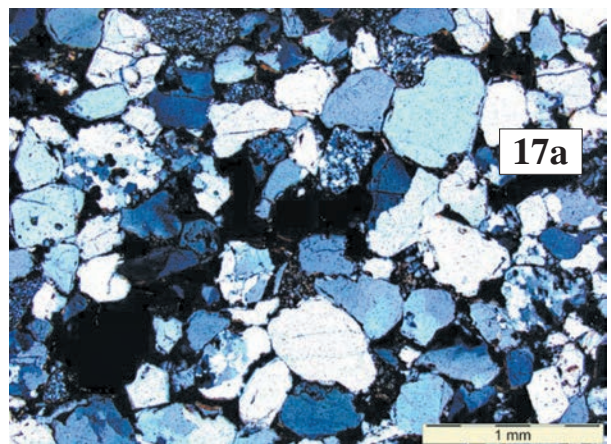


Baranów. PX

Rys. 16, 16a. Baranów. Skala o frakcji aleurytowo-pelitowej, złożona głównie z hematytu, w mniejszej ilości z ziaren kwarcu, skaleni i mineralów blaszkowych oraz goethytu

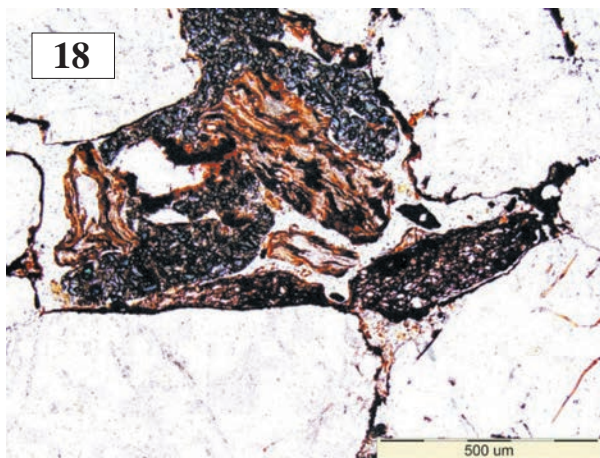


Chęciny (430 Å). P//

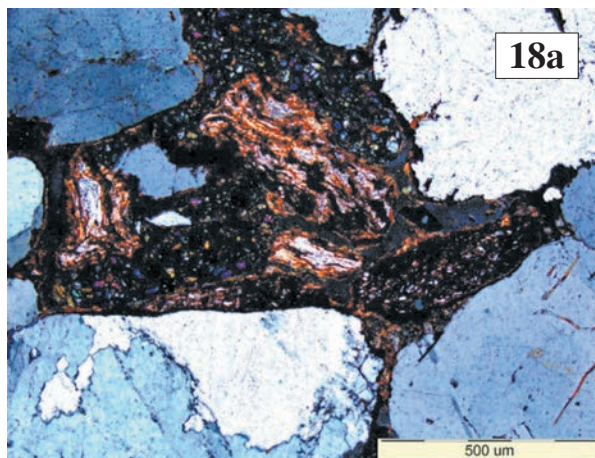


Chęciny (430 Å). P//

Rys. 17, 17a. Chęciny. Skala o frakcji psamitowej, złożona z ziaren kwarcu i skał kwarcowych w różnym stopniu obtoczonych, o podobnej wielkości. W przestrzeniach międzyziarnowych znajduje się kwarc oraz wietrzejące w kierunku związków żelaza wachlarzowate chloryty

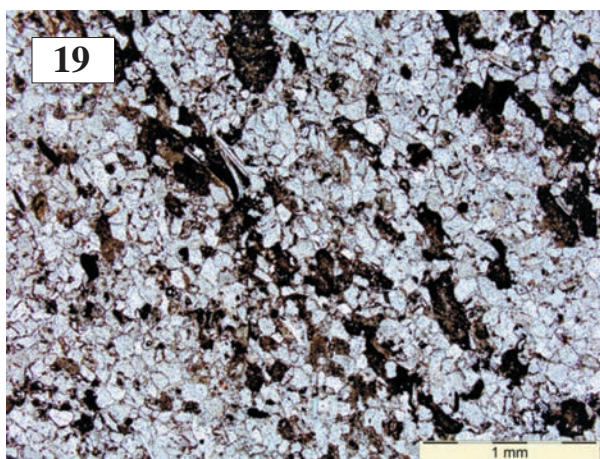


Kopulak (360 Å). P//

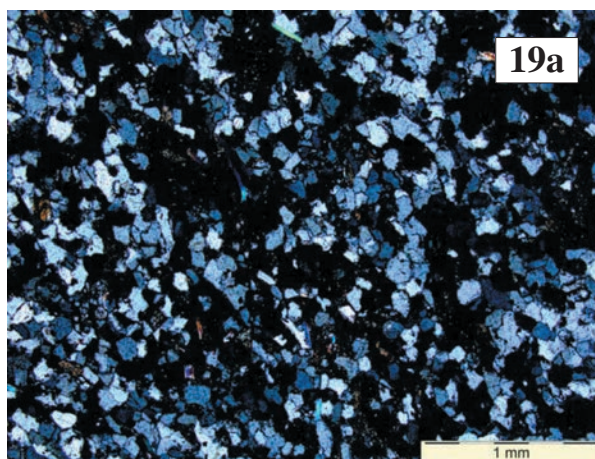


Kopulak (360 Å). PX

Rys. 18, 18a. Kopulak. W przestrzeni między ziarnami kwarcu i skał kwarcowych wietrzejący w kierunku związków żelaza chloryt

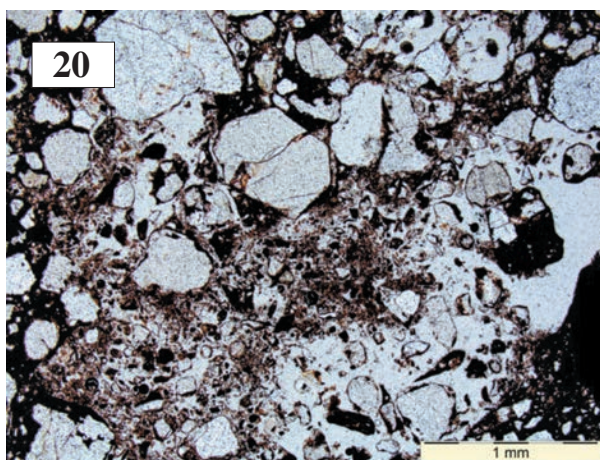


Pałęgi (470 Å). P//

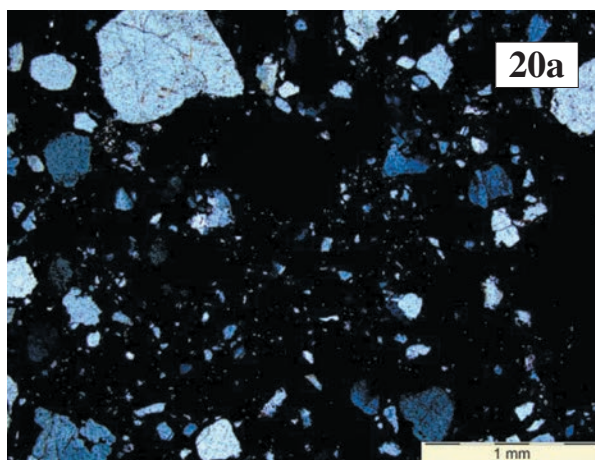


Pałęgi (470 Å). PX

Rys. 19, 19a. Pałęgi. Skała o frakcji drobnopsamitowej, złożona z jednakowej wielkości nieobtoczonych ziaren kwarcu, pomiędzy którymi znajdują się chloryty i związki żelaza skupione w laminach i intraklastach

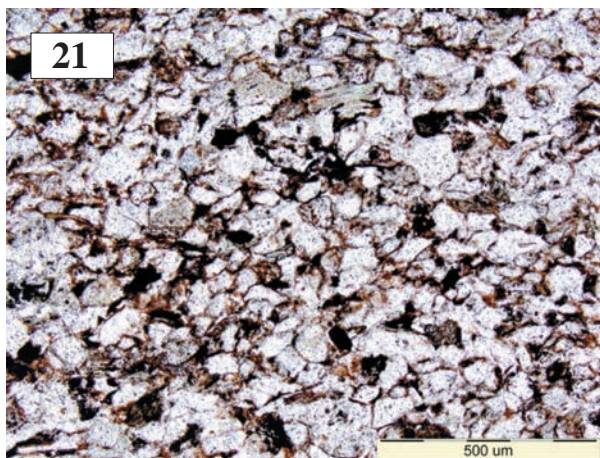


Rydno (540 Å). P//

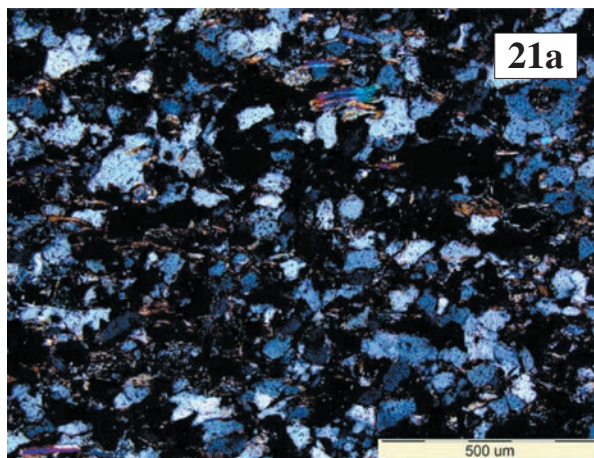


Rydno (540 Å). PX

Rys. 20, 20a. Rydno. Skała o frakcji psamitowej, złożona z różnej wielkości chaotycznie ułożonych ziaren kwarcu i skaleni. Ziarna są różnie obtoczone i różnie upakowane. Przestrzeń pomiędzy nimi wypełniona jest głównie związkami żelaza

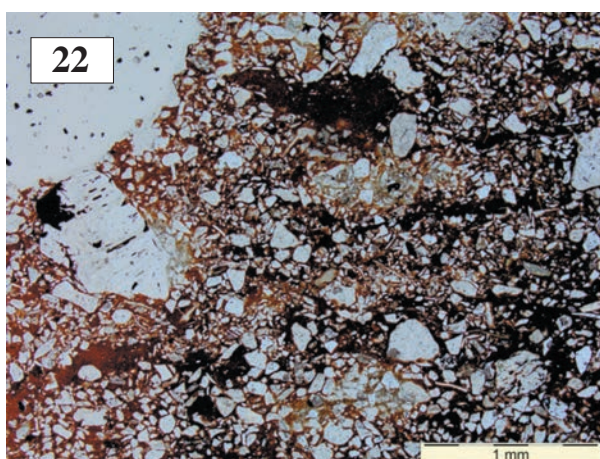


Stuttgart (1100 Å). P//

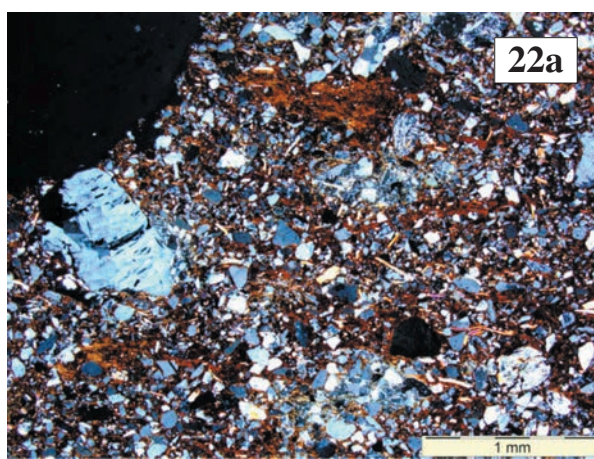


Stuttgart (1100 Å). PX

Rys. 21, 21a. Stuttgart. Drobnziarnista, równoziarnista skała kwarcowa, w której obecne są także blaszki chlorytów i kryptokrystaliczne skupienia związków żelaza

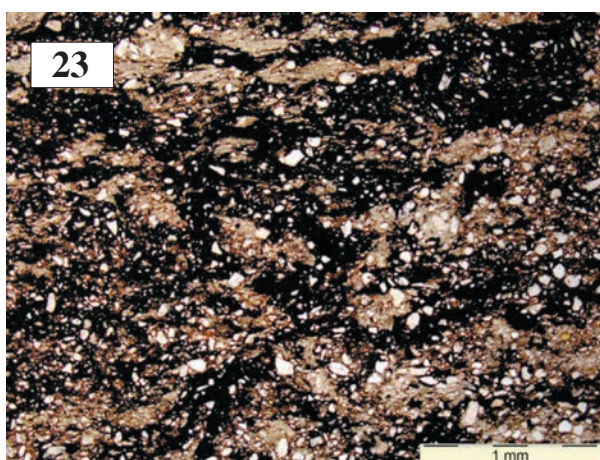


Magdala, Turynia (280 Å). P//

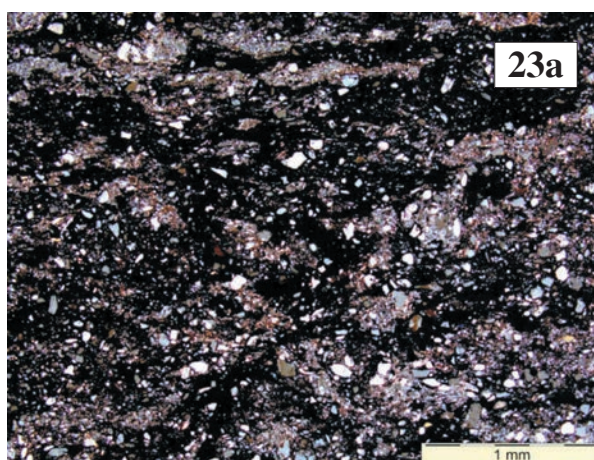


Magdala, Turynia. PX

Rys. 22, 22a. Magdala (Turynia). Skała o frakcji psamitowej, zróżnicowanej wielkości ziaren, polimiktyczna, o bezładnej teksturze. Ziarna stanowią skały kwarcowe, zwiertzałe granitoidy (?), serycyt. Kryptokrystaliczne związki żelaza koncentrują się w nieregularnych skupieniach

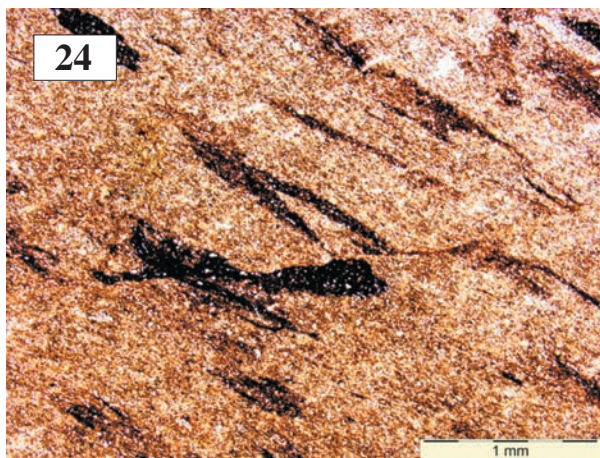


Tatry, Czerwona Głina (625 Å). P//

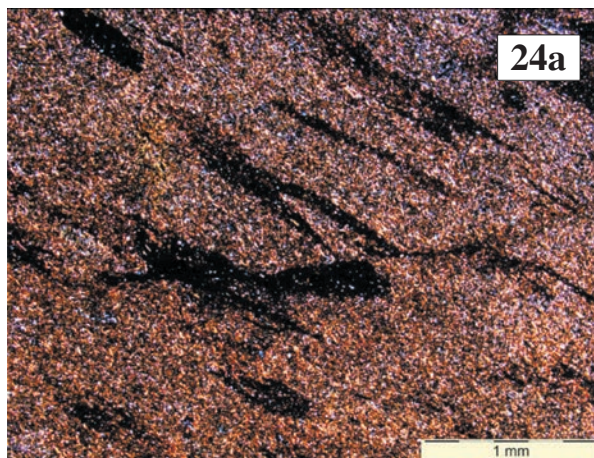


Tatry, Czerwona Głina. PX

Rys. 23, 23a. Tatry (Czerwona Głina). Łupek. Drobnoklastyczna skała laminowana. Przebieg lamin jest zaburzony procesami sedymentacyjnymi lub tektonicznymi. Skała złożona jest głównie z kwarcu, skaleni oraz związków żelaza. Te ostatnie koncentrują się we własnych laminach oraz impregnują laminy kwarcowo-skaleniowe

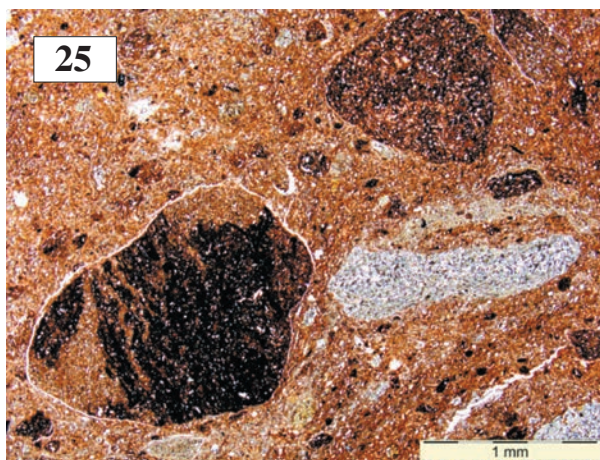


Glisne (700 Å). P//

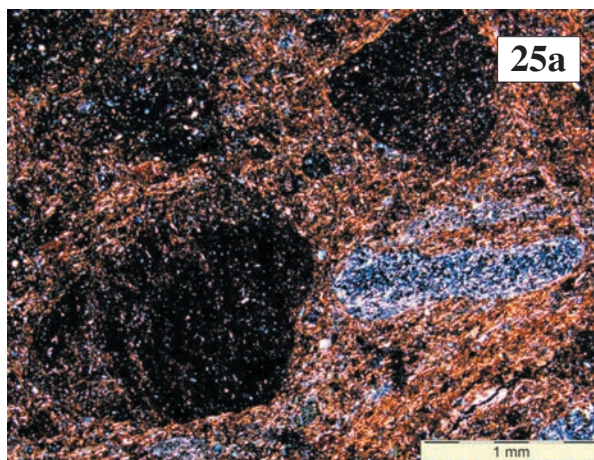


Glisne. PX

Rys. 24, 24a. Glisne. Łupek CORB. Skala aleurytowo-pelitowa o równoległej teksturze podkreślonej ułożeniem wąskich soczewek skupiających związki żelaza. Widoczne sedimentacyjne lub tektoniczne przemieszczenie elementów skały

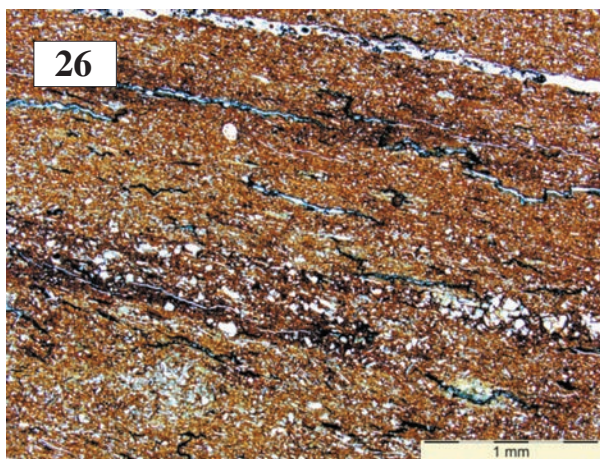


Glisne zwietrzelina (850 Å). P//

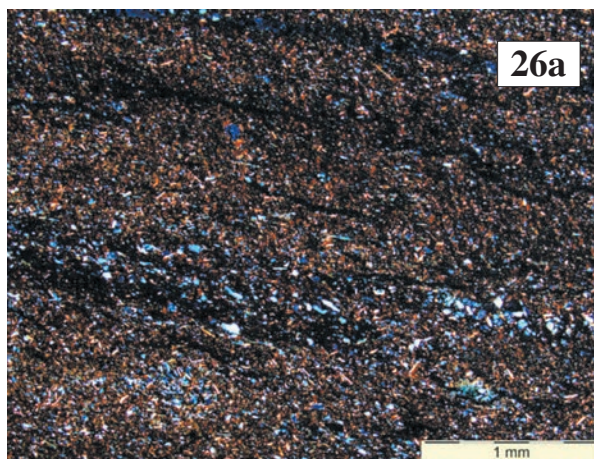


Glisne zwietrzelina. PX

Rys. 25, 25a. Glisne zwietrzelina. W aleurytowo-pelitowym tle zanurzone są intraklasty podobnych skal, z nieco większą ilością nieprzezroczystych związków żelaza oraz podłużne skupienie chalcedonitu. Tekstura skały jest bezładna

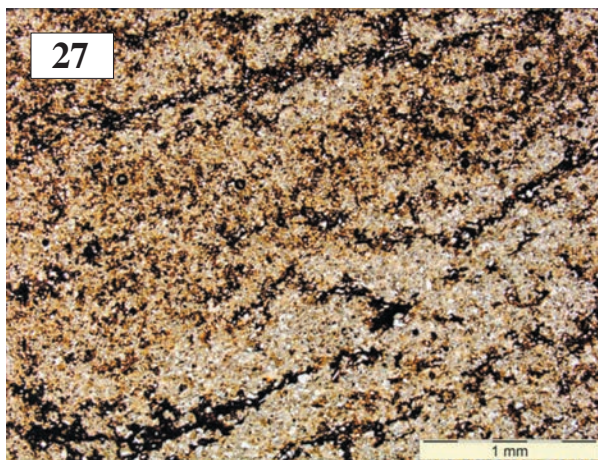


Istebna (710 Å). P//

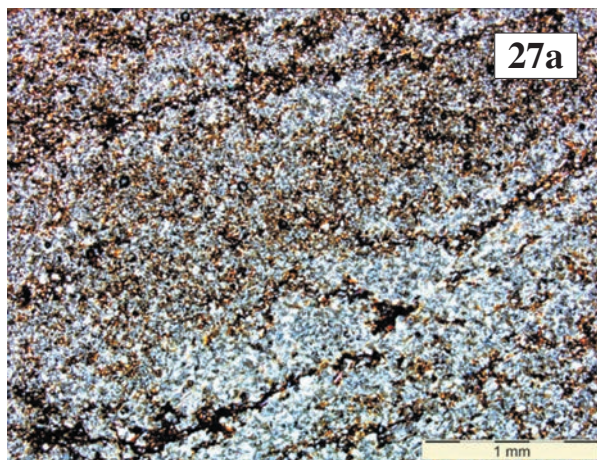


Istebna (710 Å). PX

Rys. 26, 26a. Istebna. Łupek CORB. Skala aleurytowo-pelitowa, laminowana, o równoległej teksturze. Kryptokrystaliczne związki żelaza koncentrują się w laminach, obecne są jednak w całej objętości skały. Laminę grubiej ziarniste złożone są z ziaren kwarcu, skaleni i minerałów blaszkowych

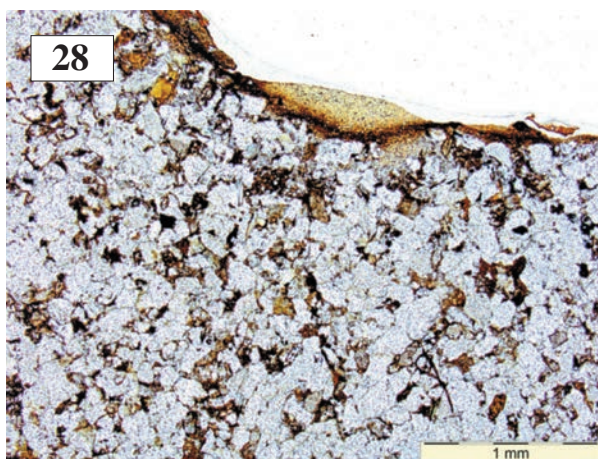


Kasina (-). P//

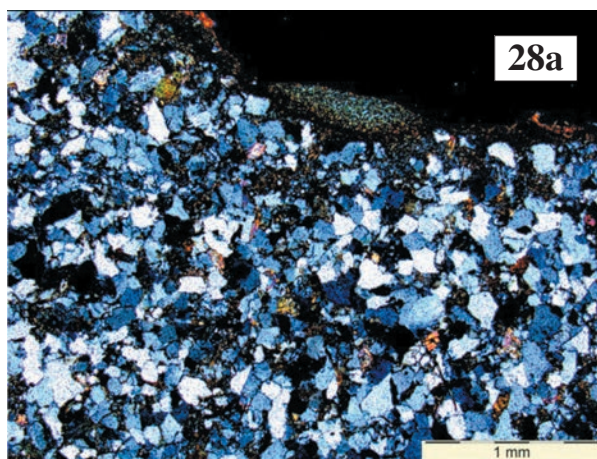


Kasina (-). PX

Rys. 27, 27a. Kasina. Łupek CORB. Skala aleurytowo-pelitowa, laminowana. Związki żelaza koncentrują się w laminach, których przebieg zbliżony jest do równoległego

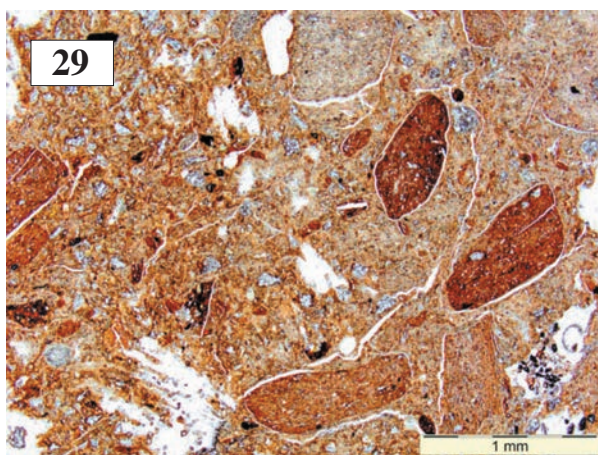


Przybędza (-). P//

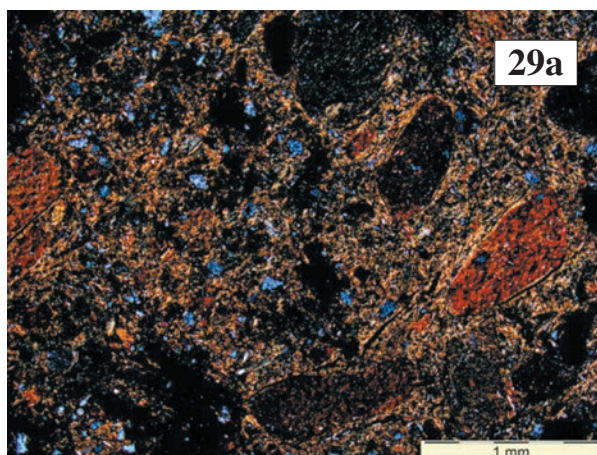


Przybędza (-). PX

Rys. 28, 28a. Przybędza. Łupek CORB. Skala drobnopsamitowa. Ziarna kwarcu i skaleni charakteryzują się podobną wielkością, są nieobtoczone. Związki żelaza znajdujące się pomiędzy nimi powstały kosztem wietrzejących chlorytów. Koncentrują się także w postaci cienkiego nalotu na powierzchni skały

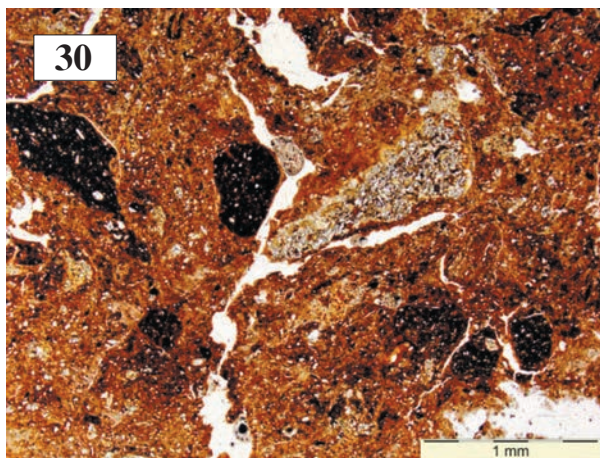


Przybędza zwietrzelina (360 Å). P//



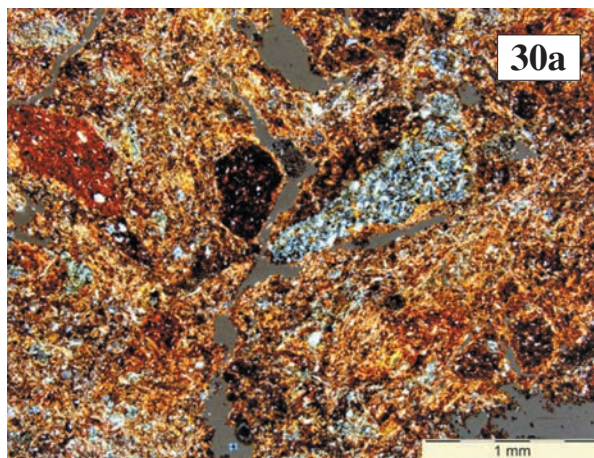
Przybędza zwietrzelina. PX

Rys. 29, 29a. Przybędza zwietrzelina. W aleurytowo-pelitowym tle zanurzone są intraklasty podobnych skał z nieco większą ilością nieprzezroczystych związków żelaza. Tekstura skały jest bezładna



30

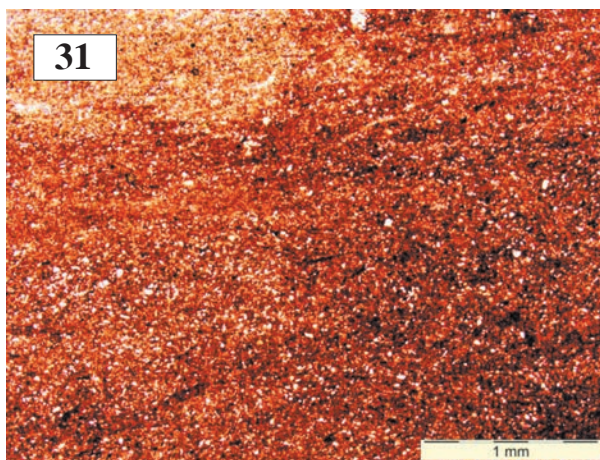
Sól Podrachowiec, zwietrzelina (860 Å). P//



30a

Sól Podrachowiec, zwietrzelina. PX

Rys. 30, 30a. Sól Podrachowiec. Zwietrzelina na lupku CORB. W aleurytowo-pelitowym, silnie żelazistym matrix zanurzone są nieobtoczone intraklasty podobnych skał żelazistych oraz skupienia chalcedonitu. Tekstura skały jest bezładna



31

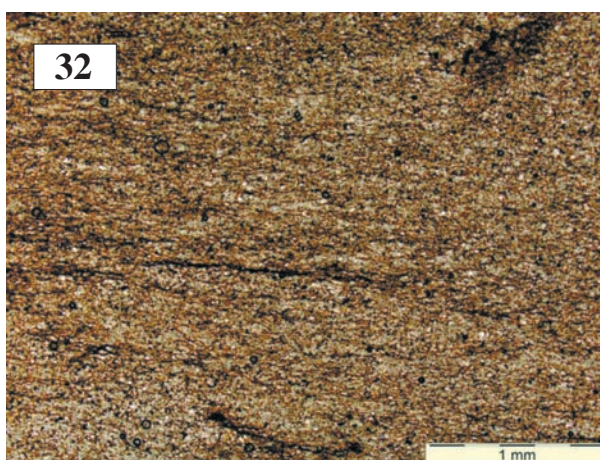
Szczawnica (200 Å). P//



31a

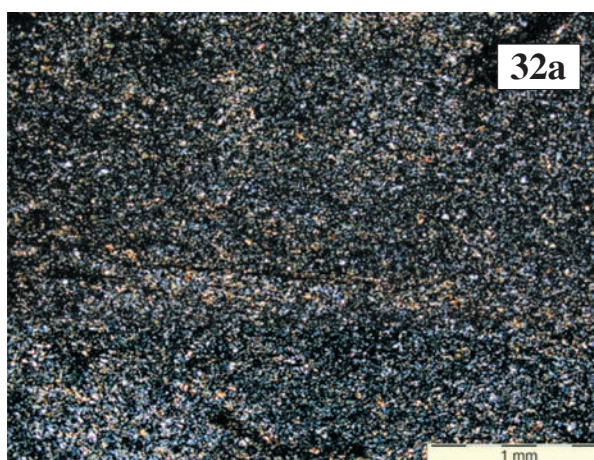
Szczawnica. PX

Rys. 31, 31a. Szczawnica. Skała o frakcji aleurytowo-pelitowej, równoziarnista, złożona głównie z ziaren kwarcu, skaleni oraz kryptokrystalicznych związków żelaza. Tekstura skały zbliżona jest do równoległej



32

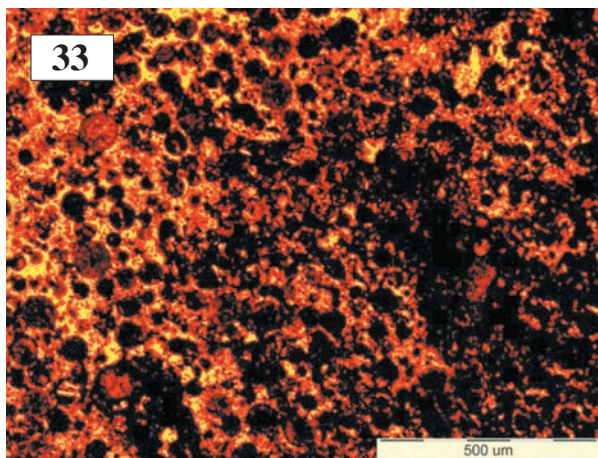
Dzierżysław (990 Å). P//



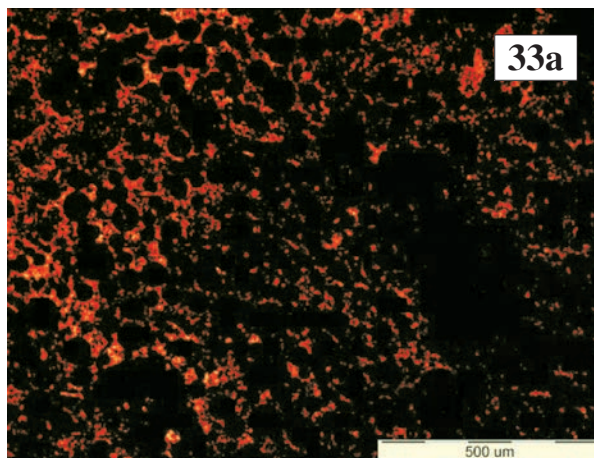
32a

Dzierżysław. PX

Rys. 32, 32a. Dzierżysław. Łupek kulmu. Skała o frakcji aleurytowo-pelitowej, laminowana. Kryptokrystaliczne związki żelaza skupiają się w wąskich laminach i rozproszone są w objętości skały. Występuje tu także detrytyczny kwarc, skalenie i minerały ilaste

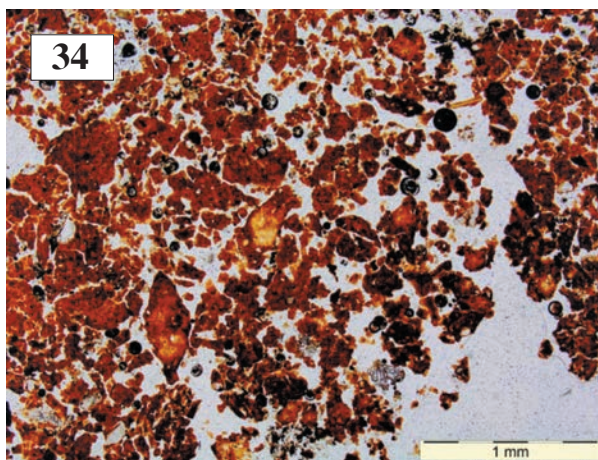


Brodarica (-). P//

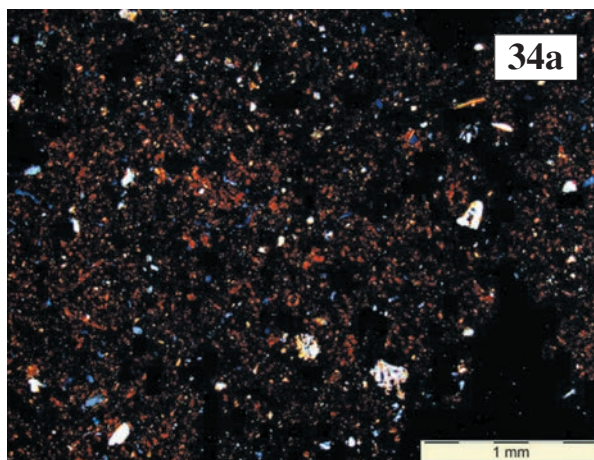


Brodarica. PX

Rys. 33, 33a. Brodarica. Skupienie o charakterze infiltracyjnym z wybrzeża morskiego. Skala złożona niemal wyłącznie ze związków żelaza, głównie goethytu. Mineral tworzy w niej drobne, owalne skupienia – być może jest to tempesty

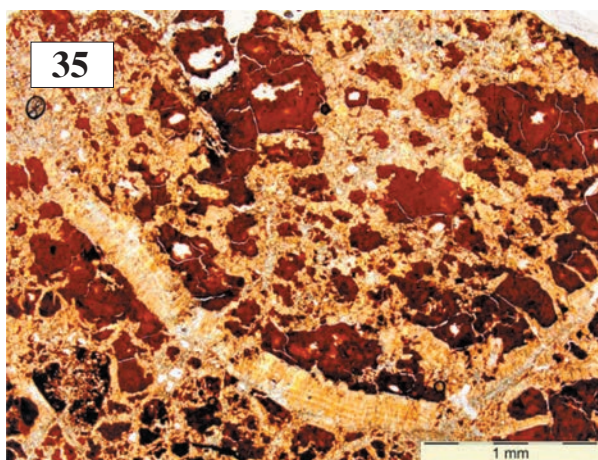


Okolice Szybenika (270 Å). P//

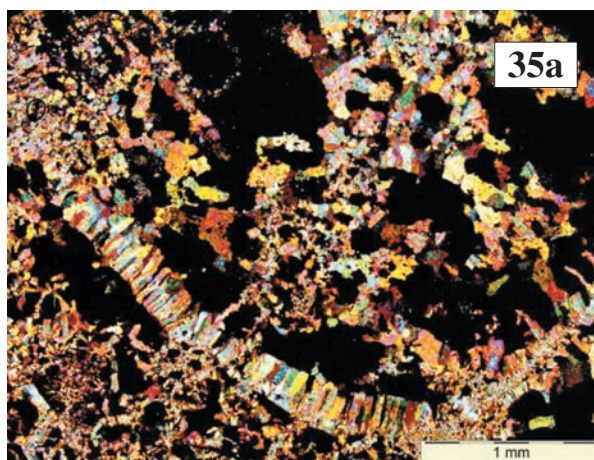


Okolice Szybenika. PX

Rys. 34, 34a. Okolice Szybenika. Terra rosa. Skala złożona niemal całkowicie z kryptokrystalicznego goethytu i hematytu. Tekstura skały jest bezładna

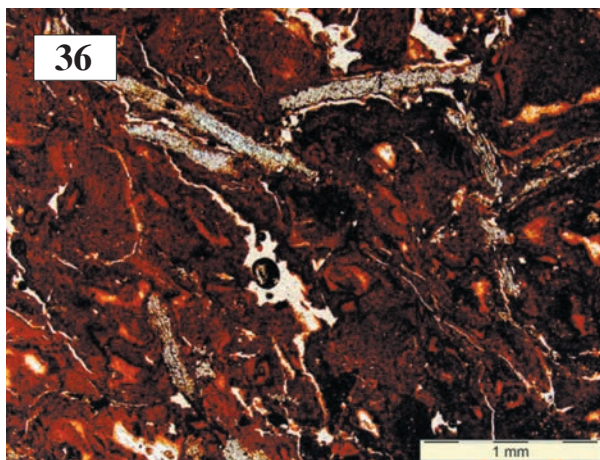


Palmiżana (190 Å). P//

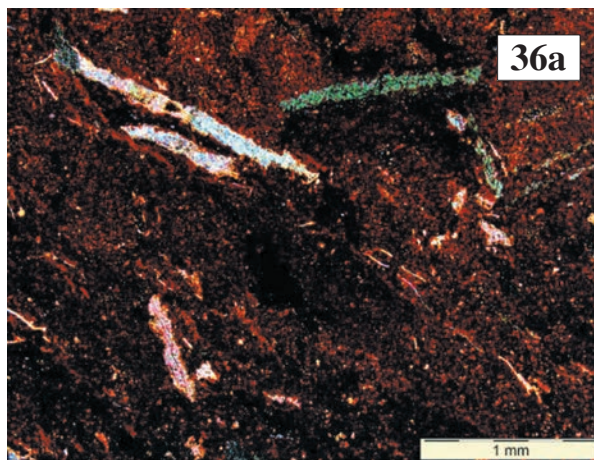


Palmiżana. PX

Rys. 35, 35a. Palmiżana. Skupienie o charakterze infiltracyjnym z wybrzeża morskiego. Skala złożona z kryptokrystalicznego goethytu i hematytu infiltrowanego drobnokrystalicznymi różnie ułożonym kalcycem. Tekstura skały jest bezładna

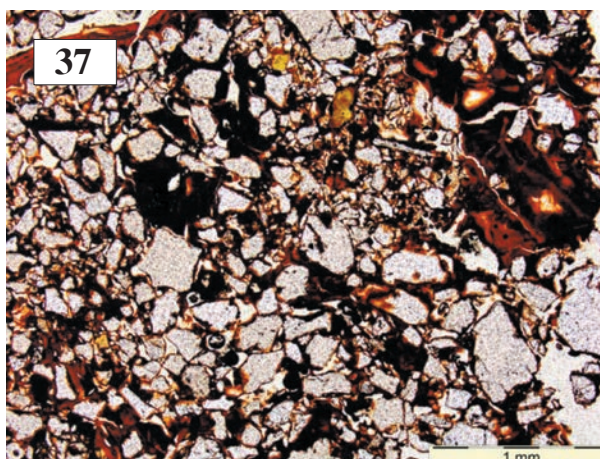


Murter (270 Å). P//

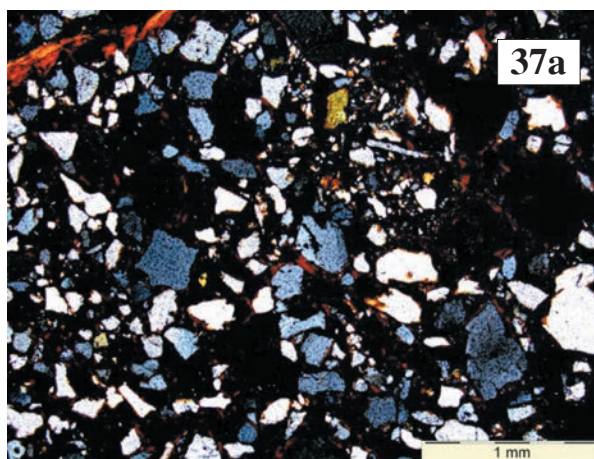


Murter. PX

Rys. 36, 36a. Murter. Skupienie o charakterze infiltracyjnym z wybrzeża morskiego. Skala złożona z kryptokrystalicznego goethytu i hematytu. W ich obrębie widoczne są igłowe koncentracje mikrytu

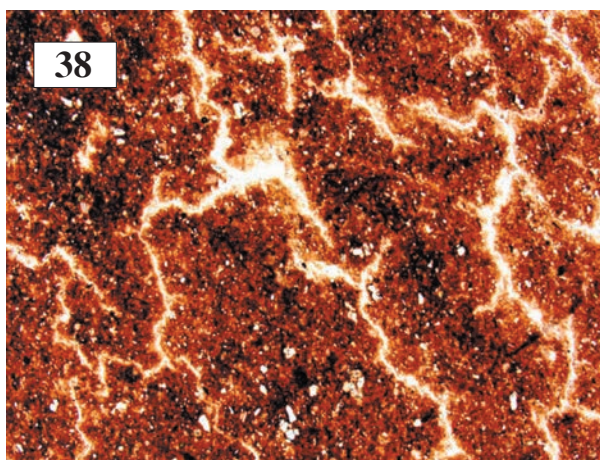


Bara Bahau (wnętrze jaskini) (-). P//

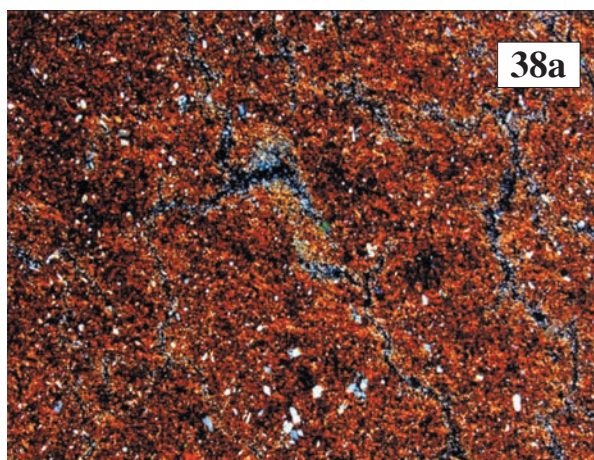


Bara Bahau (wnętrze jaskini). PX

Rys. 37, 37a. Bara Bahau (wnętrze jaskini). Terra rosa. Skala psammitowa o ziarnach różnej wielkości, nieobtoczonych. Jest to głównie kwarc, obok niego glaukonit. Kryptokrystaliczne związki żelaza wypełniają przestrzenie międzyziarnowe

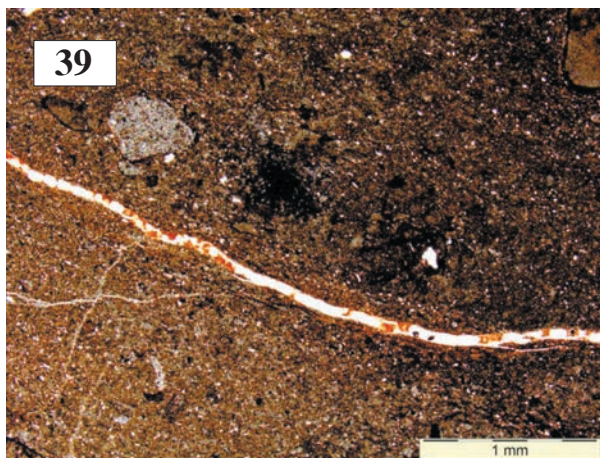


Jaroszwiec (-). P//

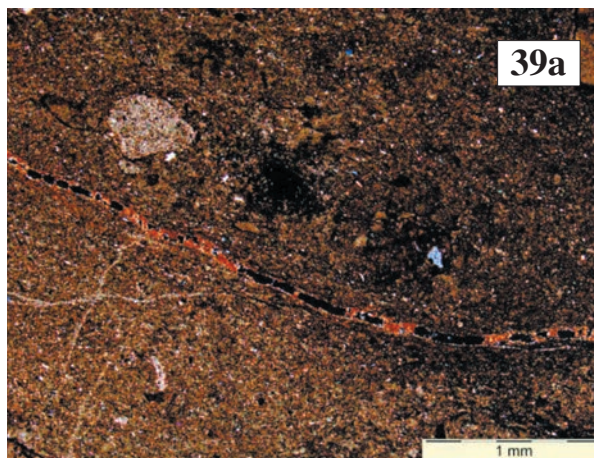


Jaroszwiec. PX

Rys. 38, 38a. Jaroszwiec. Terra rosa (?). Skala aleurytowo-pelitowa złożona głównie ze związków żelaza, w których zanurzone są drobne ziarna kwarcu. W szczelinach skupienia amorficznej krzemionki

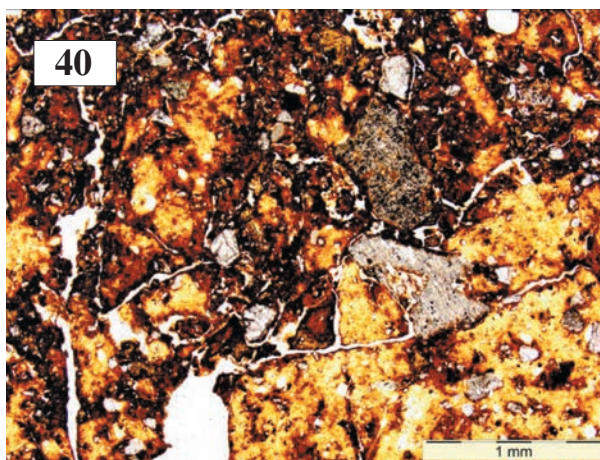


Jażwica (760 Å). P//

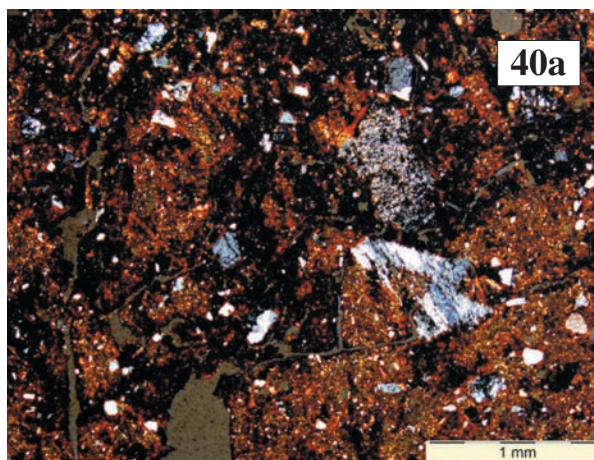


Jażwica. PX

Rys. 39, 39a. Jażwica. Terra rosa. W mikrytowym dolomicie obecne są nieregularne, nieprzezroczyste skupienia kryptokrystalicznych związków żelaza. Pokrój kryształów w tych ostatnich sugeruje, że był to piryt obecnie zastąpiony przez hematyt

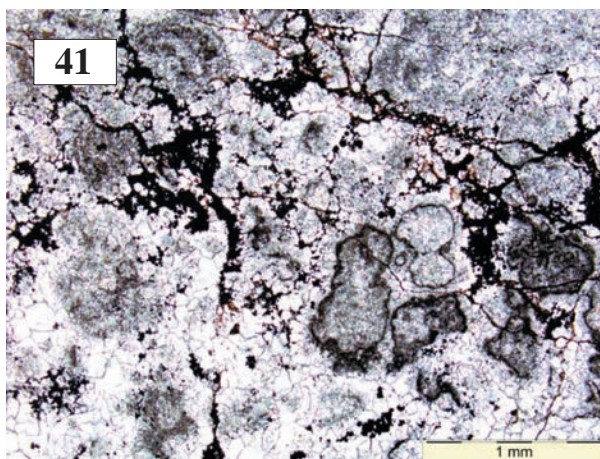


Klissoura (100 Å). P//

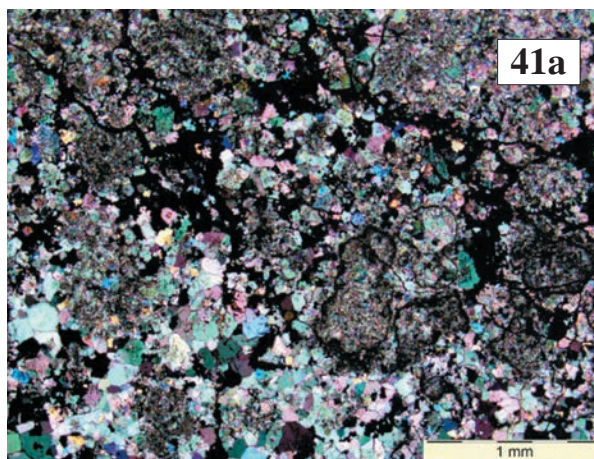


Klissoura. PX

Rys. 40, 40a. Klissoura. Terra rosa. W kryptokrystalicznym, goethytowo-hematytowym matrix zanurzone są skupienia włóknistego i kryptokrystalicznego chalcedonitu. Drobne ziarna rozproszone w tej skale są ziarnami kwarcu i skalenia

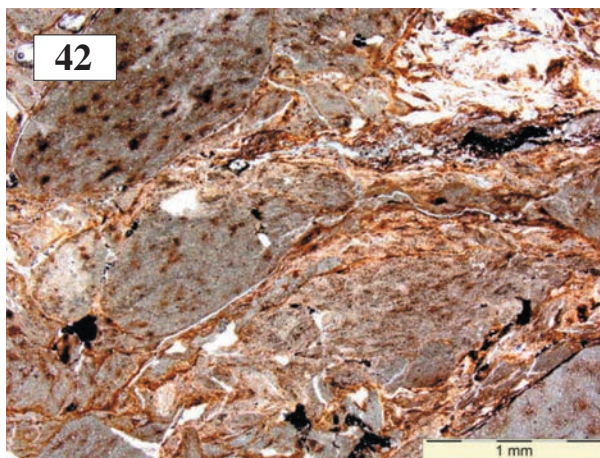


Lovas (-). P//

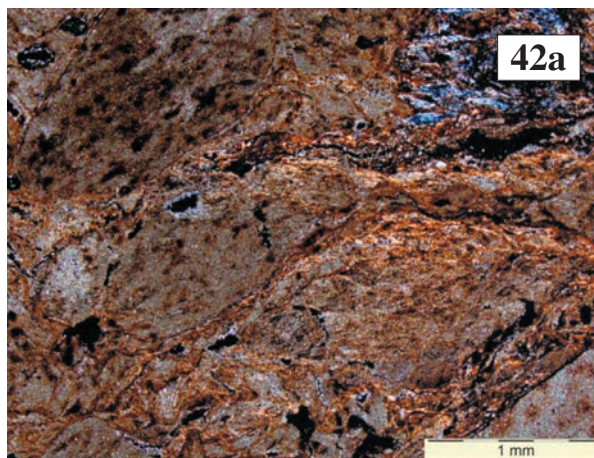


Lovas. P//

Rys. 41, 41a. Lovas. Terra rosa. W drobnokrystalicznej skale węglanowej (dolomicie) nieprzezroczyste związki żelaza tworzą żyłkowe, nieregularne, impregnacyjne skupienia

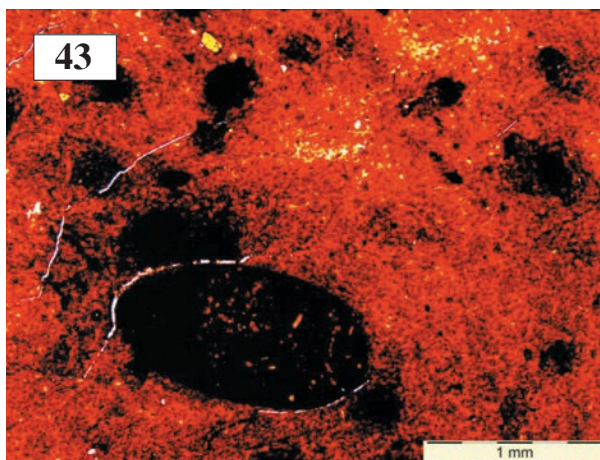


Podsmreka (640 Å). P//

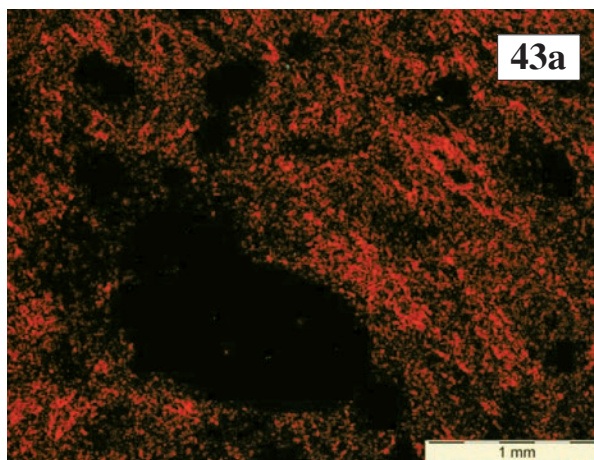


Podsmreka. PX

Rys. 42, 42a. Podsmreka. Terra rosa. W kryptokrystalicznej skale węglanowej kryptokrystaliczne związki żelaza tworzą wypełnienia szczelin tektonicznych oraz impregnują objętość skały. W prawym górnym rogu skupienie chlorytów



Gánt (390 Å). P//

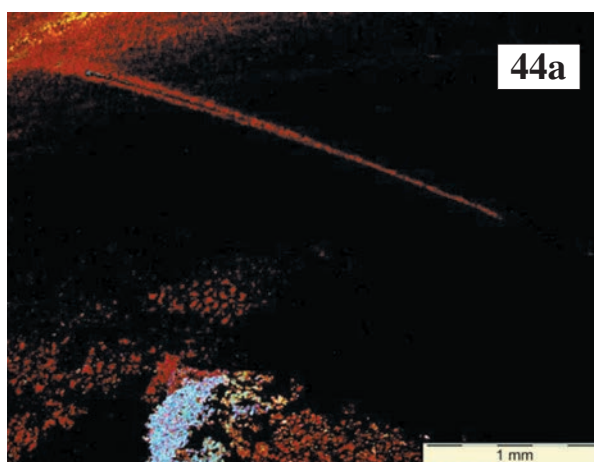


Gánt. PX

Rys. 43, 43a. Gánt. Boksyt. W kryptokrystalicznym matrix złożonym z hematytu i goethytu obecne są owalne skupienia związków żelaza

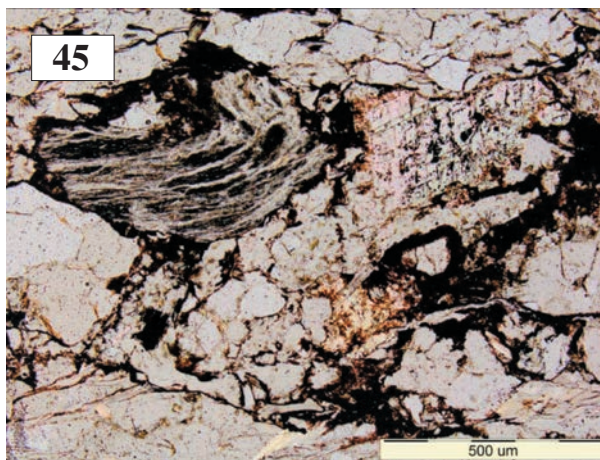


Kraków-Czerna (440 Å). P//

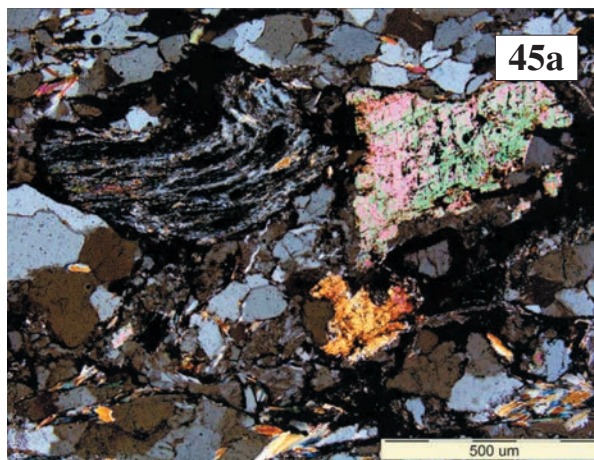


Kraków-Czerna. PX

Rys. 44, 44a. Kraków-Czerna. Galman. Kryptokrystaliczny hematyt i goethyt współwystępuje z drobnokrystalicznymi węglanami (cerusytem)

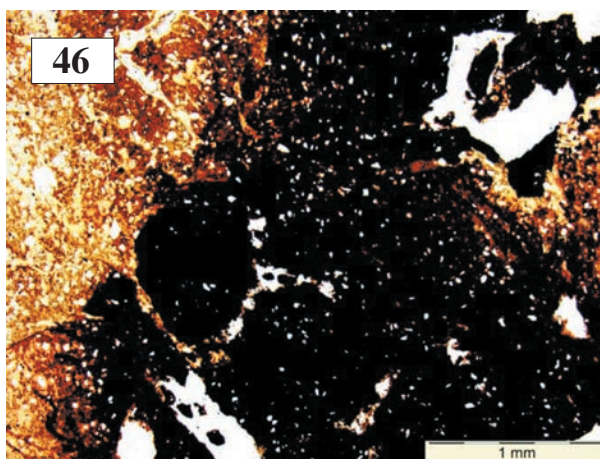


Kudowa (490 Å). P//

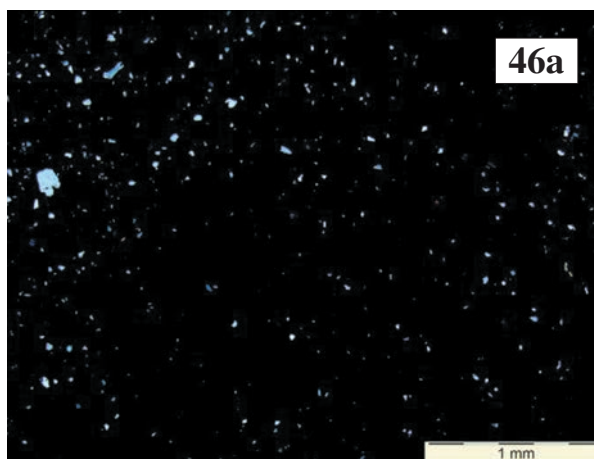


Kudowa (490 Å). PX

Rys. 45, 45a. Kudowa. Regolit. Skala złożona z fragmentów utworów metamorficznych lub granitoidu zbudowanych z kwarcu, węglanu (prawdopodobnie silnie zwiertzalego anortytu), skupień włóknistego kwarcu i nieprzezroczystych związków żelaza. Te ostatnie obecne są także w postaci wypełnień szczelin międzyziarnowych i obwódek na ziarnach skaleni lub kwarcu

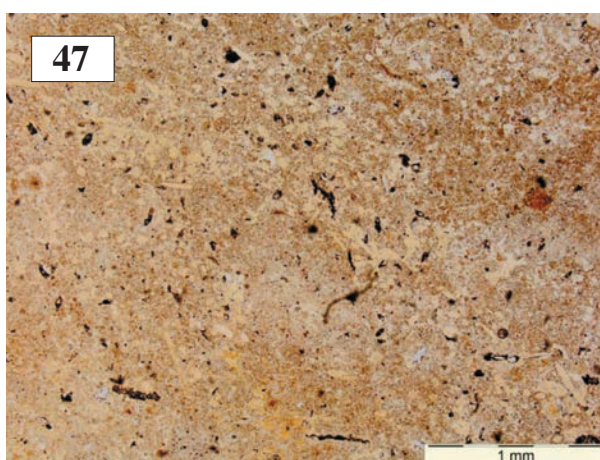


Rudice glina (380 Å). P//

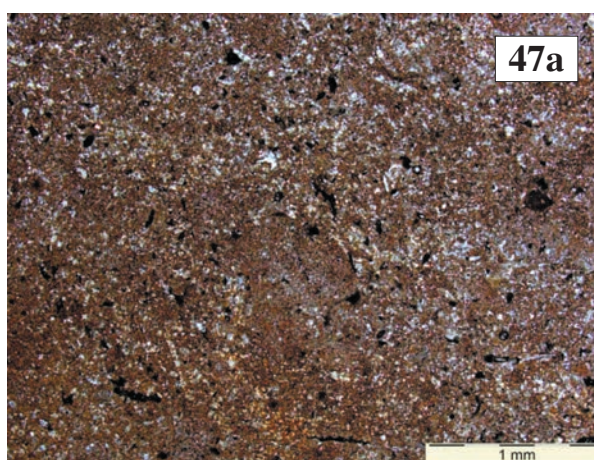


Rudice glina. PX

Rys. 46, 46a. Rudice. Zwiertzelina. Związki żelaza tworzą prawie nieprzezroczyste, nieregularne skupienia, w których zanurzone są drobne ziarna kwarcu. Matrix dla tych skupień tworzy kaolinit. Tekstura jest bezładna

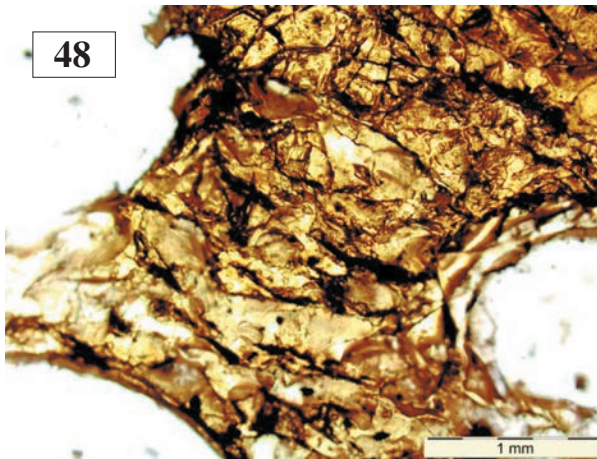


Rudice płaskurka (70 Å). P//



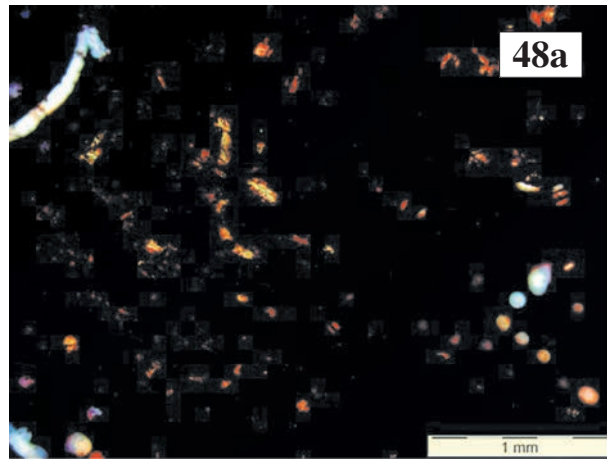
Rudice płaskurka. PX

Rys. 47, 47a. Rudice płaskurka. Jest to kryptokrystaliczna skala złożona z drobnokrystalicznego kwarcu i rozproszonych w nim związków żelaza



48

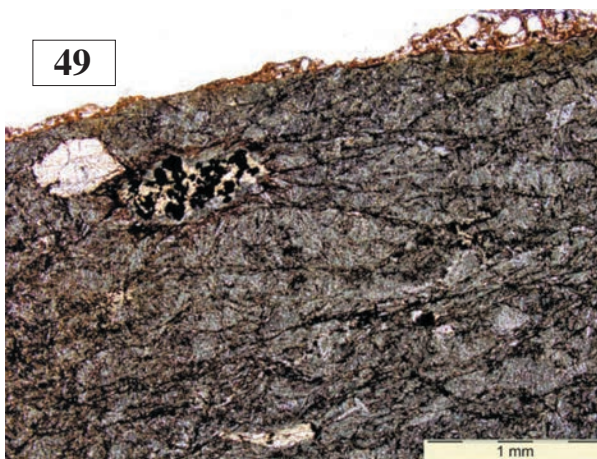
Teofilów (preparat proszkowy), 380 Å. P//



48a

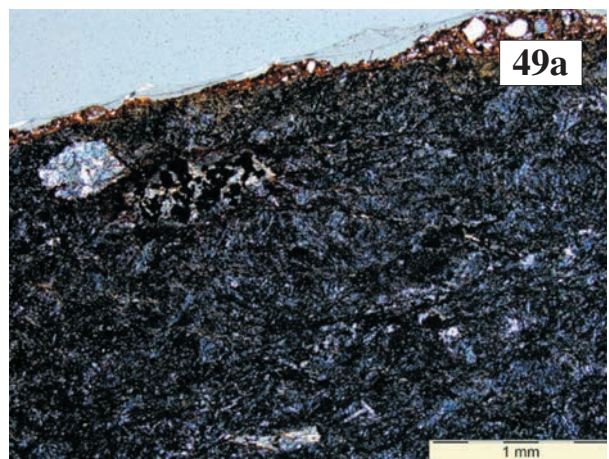
Teofilów (preparat proszkowy). PX.

Rys. 48, 48a. Teofilów. Chalcedon z impregnującymi go związkami żelaza



49

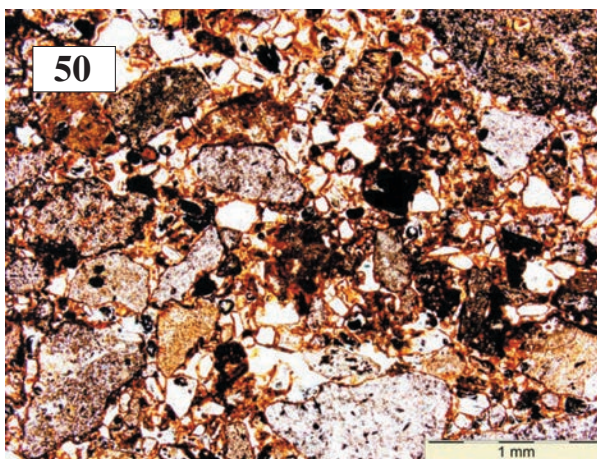
Jawor-Bolków (780 Å). P//



49a

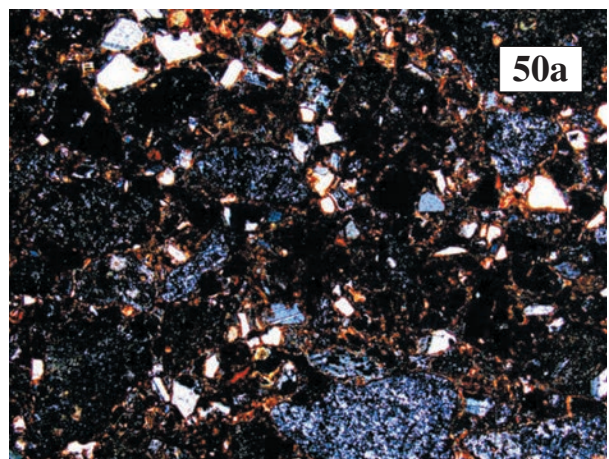
Jawor-Bolków (780 Å). PX

Rys. 49, 49a. Jawor-Bolków. Szklivo wulkaniczne z impregnującymi je związkami żelaza. Na powierzchni naskorupienie zwietrzliny dotkniętej procesami pedogenicznymi



50

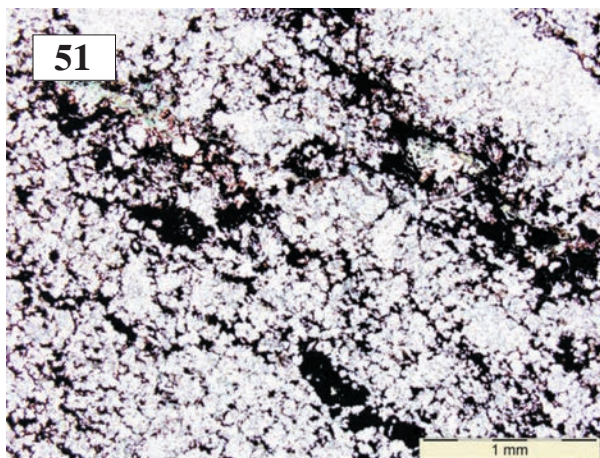
Myślachowice (3000 Å). P//



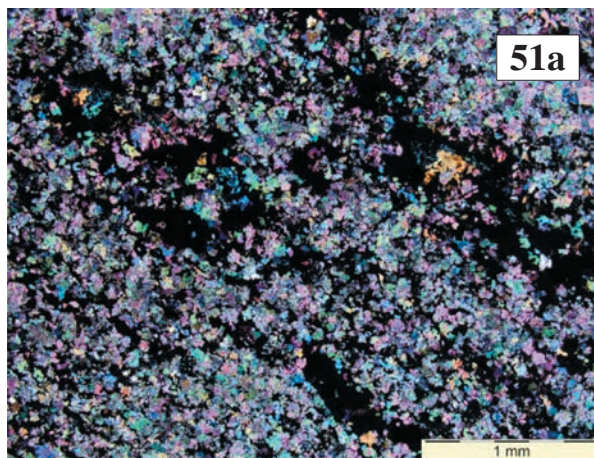
50a

Myślachowice. PX

Rys. 50, 50a. Myślachowice. Tuf filipowicki lub ignimbryt. Skala o frakcji psamitowej, złożona z niebtoczonych ziaren. Są to ziarna wylewnych skal wulkanicznych, skaleni i kwarcu. W przestrzeniach międzyziarnowych – kryptokrystaliczny hematyt



Lubiechowa (400 Å). P//



Lubiechowa. PX

Rys. 51, 51a. Lubiechowa. Peperyt (?). Dronokrystaliczna, równokrystaliczna skała węglanowa z nieciągłymi laminami nieprzezroczystego kryptokrystalicznego hematytu o charakterze impregnacyjnym

Tabela 19.1. Zestawienie składu fazowego i uporządkowania hematytu w skałach hematytowych i wzorcach. Kolejność próbek jak w rozdziale 8 (tabela 8.1)

Próbka	Skład fazowy	Wielkość krystalitów hematytu [Å]
1	2	3
Bad Sulzburg	Kwarc, hematyt, illit, goethyt, ortoklaz	1400
	Kwarc, hematyt, illit, ortoklaz	1200
	Kwarc, hematyt, illit, ortoklaz, albit	1500
	Kwarc, illit, hematyt, muskowit, ortoklaz	2100
	Kwarc, hematyt, illit, muskowit-1m, faza amorficzna	830
Schonau	Kwarc, hematyt, gorceixyt, goethyt, illit	960
	Kwarc, ortoklaz, hematyt, illit, kalcyt	1200
	Hematyt, kwarc, illit, kalcyt	1000
„Bystrzyca”	Kwarc, hematyt, fluoroapatyt, muskowit, kaolinit 1Md, goyazyt	(-)
Kudowa 1	Hematyt, kwarc	760
Rędziny krystaliczne	Kalcyt, hematyt, kwarc, dolomit	3290
Rędziny zwietrzelina	Hematyt, dolomit, kalcyt, kwarc	3180
Różanka	Kalcyt, hematyt	1125
Rudki-Staszic	Hematyt, goethyt	(-)
Vyšná Boca	Hematyt, kwarc, kalcyt, chloryt, smektyt-illit, faza amorficzna	>6000
Bečov	Kwarc, krystobalit, hematyt, mullit, ilmenit, kaolinit, merwinit, ilmenorytul, crandallit, gibbsyt	1300
Črkńnica	Kwarc, hematyt, illit-2, albit, mikroklin, Fe-klinochlor	1600
Črkńnica zwietrzelina	Kwarc, hematyt, illit-2, albit, kaolinit 1Md, Fe-klinochlor	1500
Hubina	Kwarc, dolomit, illit, hematyt, chloryt, plagioklaz, faza amorficzna	1500
Hubina zwietrzelina	Kwarc, dolomit, kalcyt, illit, hematyt, chloryt, plagioklaz, faza amorficzna	1200
Miękinia	Kwarc, smektyt dioktaedryczny, hematyt, plagioklaz	780
Miękinia, skała otaczająca	Kalcyt, hematyt, illit, montmorillonit, kaolinit 1Md, grossular, hydrogrossular	350

1	2	3
Tvrđkov	Kwarc, hematyt, magnetyt, hydroksyapatyt	5420
Brno Kaménna	Kwarc, illit, hematyt, kaolinit 1Md, anataz, kalcyt	840
Brno ogródki	Hematyt, dolomit, kalcyt, kwarc, chlorytoid (?)	600 (?)
Czerwona Góra	Kalcyt, kwarc, kaolinit, illit, hematyt, mikroklin, dolomit, klinochlor	400
Kožlice	Kwarc, kalcyt, kaolinit, illit, hematyt, ortoklaz	606
Krzeszów	Kwarc, albit, illit, dolomit, sanidyn, klinochlor, hematyt	(-)
Wambierzyce	Kwarc, kaolinit, hematyt, skaleń-K, plagioklaz, illit, minerał o strukturze mieszanopakietowej smektyt-illit S-I, faza amorficzna	430
Kvilice	Kwarc, kalcyt, kaolinit 1Md, muskowit, hematyt, albit, mikroklin	260
Paloznak	Kwarc, illit, kaolinit 1Md, albit, hematyt, klinochlor	215
	Kwarc, illit-2, kaolinit 1Md, hematyt, albit, Fe-klinochlor	280
Sławków	Kwarc, kaolinit 1Md, illit, hematyt, dolomit, klinochlor	230
Baranów	Kwarc, hematyt, illit, ortoklaz	350
	Kwarc, kaolinit, illit, hematyt, illit/smektyt lub smektyt/wermikulit, chloryt, faza amorficzna	430
Chęciny	Kwarc, kaolinit 1Md, illit, hematyt, ortoklaz	480
	Kwarc, kaolinit 1Md, illit, hematyt, ortoklaz	430
	Kwarc, illit, kaolinit 1Md, hematyt, albit, montmorillonit, ortoklaz, klinochlor	320
Kopulak	Kwarc, kaolinit, hematyt, kalcyt, illit	210
	Kwarc, illit, hematyt, albit, kaolinit, anataz, klinochlor	360
	Kwarc, kaolinit, hematyt, illit, chloryt, plagioklaz, anataz – ślad, faza amorficzna	360
Pałęgi	Kwarc, chloryt (na podstawie rentgenogramów standardowych nie można wykluczyć obecności wermikulitu i minerału o strukturze mieszanopakietowej chloryt-wermikulit CH-V), kaolinit, illit – możliwy muskowit, hematyt, plagioklaz, minerał o strukturze mieszanopakietowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	270
	Kwarc, chloryt (na podstawie rentgenogramów standardowych nie można wykluczyć obecności wermikulitu i minerału o strukturze mieszanopakietowej chloryt-wermikulit CH-V), kaolinit, illit – możliwy muskowit, hematyt, plagioklaz, faza amorficzna	470
	Kwarc, chloryt (na podstawie rentgenogramów standardowych nie można wykluczyć obecności wermikulitu i minerału o strukturze mieszanopakietowej chloryt-wermikulit CH-V), kaolinit, illit – możliwy muskowit, hematyt, plagioklaz, minerał o strukturze mieszanopakietowej illit-smektyt I-S, faza amorficzna	570
Rydno	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit, mikroklin, klinochlor	775
	Kwarc, kaolinit, hematyt, illit, kaolinit, plagioklaz, minerał o strukturze mieszanopakietowej smektyt-illit S-I, faza amorficzna	540
Rydno zwietrzelina	Kwarc, kaolinit 1Md, hematyt, illit, albit, mikroklin	280
Feldberg	Kwarc, hematyt, mikroklin, albit uporządkowany, Fe-klinochlor	260
Stuttgart	Kwarc, illit, albit, hematyt, mikroklin, Fe-klinochlor	1100
	Dolomit, kwarc, illit, mikroklin, Fe-klinochlor, hematyt	540
	Kwarc, illit, ortoklaz, hematyt, Fe-klinochlor	380
	Kwarc, kalcyt, Fe-dolomit, hematyt, illit-2, kaolinit 1Md	220 (?)
	Dolomit, kwarc, mikroklin, illit-2, kaolinit 1Md, montmorillonit, hematyt	480
Magdala	Kwarc, albit, illit, kalcyt, hematyt, klinochlor	280
Tatry	Kwarc, hematyt, kaolinit 1Md, albit uporządkowany, anataz	680
	Kwarc, hematyt, albit uporządkowany, illit, kaolinit 1Md, anataz	570
Glisne	Kwarc, illit, dolomit, albit, kaolinit 1Md, hematyt, Fe-klinochlor	700
Glisne zwietrzelina	Kwarc, illit, albit, hematyt, Fe-klinochlor	850

1	2	3
Istebna	Kwarc, illit, kaolinit 1Md, albit, hematyt, Fe-klinochlor	710
	Kwarc, illit, kaolinit 1Md, albit, hematyt	530
	Kwarc, illit, hematyt, albit, kaolinit 1Md, Fe-klinochlor	530
Kasina Wielka	Kwarc, illit, albit, hematyt, Fe-klinochlor	(-)
Kasina Wielka zwietrzelina	Kwarc, hematyt, albit, illit, kaolinit 1Md, Fe-klinochlor	600
Przybędza	Kwarc, albit, illit, kaolinit 1Md, montmorillonit	(-)
Przybędza zwietrzelina	Kwarc, hematyt, illit, albit, dolomit, kalcyt, Fe-klinochlor	360
Sól Podrachowiec	Kwarc, illit, albit, hematyt, kaolinit 1Md, Fe-klinochlor	860
Szezawnica	Kwarc, kalcyt, dolomit, illit, albit, hematyt, Fe-klinochlor	180
	Kwarc, illit, dolomit, albit, hematyt, Fe-klinochlor	180
	Kwarc, illit, hematyt, albit, kaolinit 1Md, Fe-klinochlor	400
	Kwarc, illit, hematyt, albit, dolomit, Fe-klinochlor	1200
	Kwarc, dolomit, illit, albit, hematyt, Fe-klinochlor	200
Dzierżysław	Kwarc, illit, albit, hematyt, kaolinit	990
Brodarica	Hematyt, goethyt, montmorillonit	(-)
Okolice Szybenika	Kalcyt, kwarc, illit, kaolinit, hematyt, gibbsyt, klinochlor	270
Palmiżana	Kalcyt, hematyt, anataz, kaolinit 1Md, gibbsyt, montmorillonit	190
Murter	Kalcyt, kaolinit, hematyt, gibbsyt, dolomit, illit, faza amorficzna	270
Bara Bahau	(-)	(-)
Jaroszowiec	Illit, kaolinit, hematyt, goethyt, minerał o strukturze mieszanopaketowej smektyt-illit S-I, faza amorficzna	(-)
Jaźwica	Kalcyt, hematyt, kwarc, dolomit, kaolinit, illit, I/S	760
	Kalcyt, hematyt, kwarc, dolomit, kaolinit, illit, I/S	600
Klissoura	Kwarc, kaolinit, kalcyt, plagioklaz, hematyt, illit-smektyt lub smektyt/wermikulit, chloryt, faza amorficzna	100 (?)
Lovas	Dolomit, kaolinit, hematyt	(-)
Ochoz u Brna	Kwarc, plagioklaz, hematyt, illit, kalcyt, I/Sm, faza amorficzna	800
Podsmreka	Dolomit, lepidokrokit, kaolinit 1Md, illit-2, hematyt	640
Gánt	Hematyt, boehmit, kaolinit oraz w niewielkich ilościach goethyt	390
Kraków-Czerna	Hematyt, cerusyt, goethyt	440
Kudowa	Kwarc, illit, albit, hematyt, ortoklaz	325
	Kwarc, illit, albit, kaolinit 1Md, mikroklin, hematyt, klinochlor	490
	Kwarc, hematyt, illit, albit, kaolinit 1Md, anataz	480
Rudice głina	Kwarc, hematyt, illit, kaolinit	380
Rudice płaskura	Kwarc, hematyt	70
Teofilów	Kwarc, hematyt, illit, goethyt, kaolinit 1Md	380
Jawor-Bolków	Kwarc, albit, illit, hematyt, mikroklin, klinochlor	780 540
Myślachowice	Kwarc, plagioklaz, hematyt, apatyt, smektyt, faza amorficzna	3000
Ostrzyca	(-)	(-)
Lubiechowa	Kalcyt, kwarc, hematyt, dolomit, kaolinit, illit	400
POCh Gliwice	Hematyt	1840
Krzywy Róg	Kwarc, hematyt, kaolinit 1Md, goethyt	2050

20. BIBLIOGRAFIA

- Absolon K., 1938a. Die Erforschung der diluvialen Mammut-jäger-Station von Unter-Wisternitz an den Pollauer Bergen in Mähren. Arbeitsbericht über das erste Jahr 1924, Palaeoethnologische Serie 5, 7, Brünn.
- Absolon K., 1938b. Die Erforschung der diluvialen Mammut-jäger-Station von Unter-Wisternitz an den Pollauer Bergen in Mähren. Arbeitsbericht über das zweite Jahr 1925, Palaeoethnologische Serie 6, 9, Brünn.
- Adams A.E., Schofield K., 1983. Recent submarine aragonite, magnesian calcite and hematite cements in a gravel from Islay, Scotland. *Journal of Sedimentary Research*, 53, 417–421.
- Affolter J., 2001. Neuchâtel-Monruz “Ogres”. Observation préliminaire sous le stereomicroscope (manuskrypt przechowywany w Uniwersytecie Neuchatel).
- Aldeias V., Goldberg P., Sandgathe D., Berna F., Dibble H.L., McPherron S.P., Turq A., Rezek Z., 2012. Evidence for Neandertal use of fire at Roc de Marsal (France). *Journal of Archeological Science*, 39, 7, 2414–2423.
- Arias P., Laval E., Menu M., Gonzales Sainz C., Ontanon R., 2011. Les colorants dans l’art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne). *L’anthropologie*, 115, 425–445.
- Arsenjew W. K., 2010. Dersu Uzała, Poznań, 245.
- Aubert M., Brumm A., Ramli M., Sutikna T., Saptomo E.W., Hakim B., Morwood M.J., van der Bergh G.D., Kinsley L., Dosseto A., 2014. Pleistocene cave art. *L’Anthropologie from Sulawesi, Indonesia*. *Nature*, 514, 223–227.
- Audouin F., Plisson H., 1982. Les ochres et leurs temoins au palaeolithique en France: enquete et experiences sur leur validite archeologique. Paris, 33–80.
- August C., Wojewoda J., 2004. Late Carboniferous weathering and regolith at the Kudowa Trough, West Sudetes: palaeogeographic, palaeoclimatic and structural implications. *Geologia Sudetica* 36, 53–66.
- Awdankiewicz M., Breitreutz C., Słaby E., 2006. Permian high-K calc alkaline volcanism in the North-Sudetic Basin. Field trip 4. W: M. Awdankiewicz, C. Breitreutz (eds.), Assesment Field Workshop on the Late palaeozoic volcanism at the northern margin of the Bohemian Massif: SW Poland – N Czech Republic – Eastern Saxony. Bolków, Sudetes, 14th–18th June 2006.
- Babcock S.A., Babcock G.H., 1995. A prospecting programme for specular hematite. Funded by OPAP, <http://www.geologyontario.mndmf.gov.on.ca/mndmfiles/afri/data/imaging/41J11SE0017/41J11SE0017.Pdf> (dostęp 24.01.2014).
- Badura J., Przybylski B., Bobiński W., Krzyż A., 1996. Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, arkusze Baborów-Wiechowice, Warszawa.
- Bakke M., 2004. Wprowadzenie. W: M. Bakke (red.), *Estetyka Aborygenów*. Kraków, 200.
- Barbera G., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pappalardo A., 2009. Combined statistical and petrological analysis of provenance and diagenetic history of mudrocks: Application to Alpine Thetydes shales (Sicily, Italy). *Sedimentary Geology* 213, 27–40.
- Basetti M., Dalmeri G., Kompatscher K., Kompatscher-Hrozny M., Lanzinger M., 1998. Research on the Epigravettian site of Riparo Dalmeri on the Sette Comuni plateau (Trento). *Preistoria Alpina*, 34, 139–154.
- Bar-Yosef D., Vandermeersch B., Bar-Yosef O., 2009. Shells and ochre in Middle paleolithic Qafzeh Cave, Israel: indications for modern behavior. *Journal of Human Evolution*, 56, 307–314.
- Bąk K., 2007. Environmental changes around the Cenomanian-Turonian boundary in a marginal part of the Outer Carpathian Basin expressed by microfacies, microfossils and chemical records in the Skole Nappe (Poland). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 77, 39–67.
- Béarat H., 1996. Chemical and mineralogical analyses of Gallo-Roman wall painting from Dietikon, Switzerland. *Archaeometry*, 38, 1, 81–95.
- Bello S.M., Parfitt S.A., 2011. Earliest directly-dated human skull-cups. *PLoS ONE* 6(2): e17026. doi:10.1371/journal.pone.0017026.
- Beauvais A., 1999. Geochemical balance of lateritization processes and climatic signatures in weathering profiles overlain by ferriteres in Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3939–3957.

- Berrada S.H., Belkabir A., Marcoux E., 2009. Pyrophyllite-zunyite-diaspore mineralisation at Chouichiat, Anti-Atlas, Morocco. *Canadian Mineralogist*, 47, 441–456.
- Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M., 2003. Solid products and rate limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a CO₂ atmosphere. *Thermochimica Acta*, 405, 183–194.
- Bhattacharyya D.P., Kakimoto P.K., 1982. Origin of ferriferous ooids; an SEM study of ironstone ooids and bauxite pisoids. *Journal of Sedimentary Research*, 52, 849–857.
- Biely A., Buday T., Dudek A., Fusán O., Chlupáč I., Kaiser T., Kodým O., Kopecký L., Kuthan M., Malecha A., Malokovsky M., Matějka A., Pešek J., Seneš J., Soukup J., Svoboda J., Tásler R., Zoubek V., 1966. Geological Map of Czechoslovakia, 1:1 000 000 000. Praha.
- Blecha M., Burliga S., Lojka R., Martinek K., Wojewoda J., 2008. Wycieczka B. Osady permskie Basenu Śródsudeckiego. POKOS 2008, Kudowa, 15–21.09.
- Boero V., Schwertmann U., 1989. Iron Oxide Mineralogy of Terra Rosa and its Genetic Implications. *Geoderma* (Amsterdam), 44, 319–327.
- Bolewski A., Manecki A., 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa, 663.
- Bolewski A., Parachoniak W., 1988. *Petrografia*. Warszawa, 656.
- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., 1981. *Mineralogia ogólna*. Warszawa, 434.
- Bosinski G., 1979. Die Ausgrabungen in Gonnersdorf 1968–1976 und die Siedlungsbefunde der Grabung 1968. Wiesbaden, 206.
- Brunner H., 1998. Geologische Karte von Baden-Württemberg 1:50 000. Erläuterungen zum Blatt Stuttgart und Umgebung, 298.
- Bu K., Cizdziel J., Russ J., 2013. The source of iron-oxide pigments used in Pecos River Style rock paintings. *Archaeometry*, 55, 6, 1088–1100.
- Bullinger J., Leesche D., Plumettaz N., 2006. Le site magdalénien de Monruz, 1. Premiers éléments pour l'analyse d'un habitat de plain air. *Archéologie neuchâteloise* 33. Hauterive, 280, 258.
- Burdukiewicz J.M., 2014. The origin of symbolic behavior of Middle Palaeolithic humans: Recent controversies. *Quaternary International*, 326–327, 398–405.
- Burdukiewicz J.M., Ronen A., 2000. Ruhama in the Northern Negev Desert. A new microlithic site of Lower Palaeolithic in Israel. *Praehistoria Thuringica*, 5, 32–46.
- Burtan J., Paul Z., Watycha L., 1976. *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, arkusz Mszana Górna*. Warszawa.
- Burtan J., 1972. *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, arkusz Wisła*. Warszawa.
- Burtan J., Sokołowski S., Sikora W., Żytko K., 1956. *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, arkusz Milówka*. Warszawa.
- Büller J., 1986. Handling, hafting and ochre stains. *BAR International Series*, 411, 5–31.
- Bykov I., 2008. Characterisation of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy. Master Thesis, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Lulea University of Technology, 41.
- Cháb J., Stráňík Z., Eliáš M. (eds.), 2007. *Geologická Mapa České Republiky*. Praha.
- Chalmin E., Menu M., Vignaud C., 2003. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology*, 14, 1590–1597.
- Chattopadhyay D., Chattopadhyay S., Lyon W.G., Wilson J.T., 2002. Effect of surfactants on the Survival and sorption of Viruses. *Environmental Science and Technology*, 36, 4017–4024.
- Chevalier T., 2004. *Dama z jednorożcem*. Warszawa, 260.
- Chovan M., 2006. Hydrothermal ore mineralisations hosted by Variscan Tatric Basement. *Mineralogia Polonica – Special Papers*, 28, 42–44.
- Clottes J. (ed.), 2010. *La Grotte Chauvet. L'art des origines*. Seuil, 225.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 2003. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim, 664.
- Cwojdzński S., Kozdrój W., 2007. *Sudety. Przewodnik geoturystyczny*. Warszawa, 114.
- Cygański A., 2012. *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Warszawa, 504.
- Cymerman Z., 1996. *Objaśnienia do Mapy Geologicznej Polski, arkusz Kłodzko*. Warszawa.
- Davidson L.E., Shaw S., Benning L.G., 2008. The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist*, 93, 8–9, 1326–1337.
- Dayet L., d'Errico F., Garcia-Moreno R., 2014. Searching for consistencies in Chatelperronian pigment use. *Journal of Archaeological Science*, 44, 180–193.
- d'Errico F., Salomon H., Vignaud C., Stringer C., 2010. Pigments from the Middle Palaeolithic levels of El-Skhul (Mount Carmel, Israel). *Journal of Archaeological Science* 37, 3099–3110.
- De Faria D.L.A., Lopes F.N., 2007. Heated goethite and natural haematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45, 117–121.
- De la Fuente D., Diaz I., Simancas J., Chico B., Morcillo M., 2011. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 53, 604–617.

- Delluc B., Delluc G., 1997. Les gravures de la grotte ornée de Bara Bahau (Le Bugue, Dordogne). *Gallia préhistoire*, 39, 109–150.
- Diez G.M., Vinagre A.T., 2005. Mineral dyes. In: J. Svoboda (ed.), *Pavlov I Southeast. A Window into the Gravettian Lifestyle*. Brno, 167–186.
- Dobosi V.T., 2006. Lovas (Hungary) ochre mine reconsidered. In: G. Körlin, G. Weisgerber (eds.) *Stone Age – Mining Age. VIII Internationales Feuerstein Symposium im Deutschen Bergbau Museum Bochum 1999. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau Museum Bochum 148/Der Anschnitt Beih. 19* (Bochum 2006), 29–36.
- Dominik J., 1977. Studium mineralogiczno-petrograficzne pstrych łupków płaszczowiny magurskiej Karpat. *Prace Mineralogiczne*, 53.
- Dobrzański B., 1995. *Gleboznawstwo*. Warszawa, 562.
- Drennan R.D., 2009. *Statistics for Archaeologists. A Common Sense Approach*. Springer, 327.
- Dunham K.C., 1984. Genesis of the Cumbrian hematite deposits. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*, 45, 180, 130.
- Durn G., 2003. Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. *Geologia Croatica*, 56, 1, 83–100.
- Dušek J., Losos Z., 2006. Stilbit z Černé Vody u Žulove. *Sborník Přírodovědného klubu v Uherském Hradišti*, 8, 276–288.
- Egger H., Kalnuayr H.G., Umcl G.W., Matura A., Novotny A., Pascher G., Pestal G., Pistotnik J., Rockenschaub M., Schnabel W., 1999. *Geologische Karte der Republik Österreich*, Wien.
- Feist-Burkhardt S., Götz A.E., Szulc J., Borkhataria R., Geluc M., Haas J., Hornung J., Jordan P., Kempf O., Michalik J., Nawrocki J., Reinhardt L., Ricken W., Röhling H.G., Ruffer T., Török A., Zühlke R., 2008. *Triassic. W: T. McCann (ed.), The Geology of Central Europe. Volume II: Mesozoic and Cenozoic*. London, 700.
- Fernandez-Remolar D.C., Morris R.V., Gruener J.E., Amils R., Knoll A.H., 2005. The Rio Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 1, 149–167.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., 1992. Mineralogical and chemical investigations of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel*, 71, 4, 373–376.
- Filonowicz P., 1968. *Objaśnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, arkusz Słupia Nowa*, Warszawa.
- Filonowicz P., 1980. *Mapa geologiczna Polski, arkusz Kielce*. Warszawa.
- Floss H., Kieselbach P., 2004. The Danube Corridor after 29,000 BP – New results on raw material procurement patterns in the Gravettian of southwestern Germany. *Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte*, 13, 61–78.
- Foord E.E., Gaines R.V., Crock J.G., Simmons W.B., Barbosa C.P., 1986. Minasgeraisite, a new member of the gadolinite group from Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 71, 603–607.
- Frank J.R., 1981. Dedolomitization in the Tatum Sauk Limestone, Upper Cambrian, Southeast Missouri. *Journal of Sedimentary Research*, 51, 7–18.
- Franus W., 2002. Studium geologiczno-mineralogiczne skał ilastych formacji pstrych łupków jednostki skolskiej, *Prace Mineralogiczne* 92.
- Frechen J., 1979. Hämatit. W: G Bosinski 1979. *Die Ausgrabungen in Gonnernsdorf 1968–1976 und die Siedlungsbefunde der Grabung 1968*. Wiesbaden, 137–138.
- Frost C.D., von Blackenburg F., Schoenberg R., Frost B.R., Swapp S.M., 2006. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, DOI 10.1007/s00410-006-0141-0.
- Galvez N., Barron V., Torrent J., 1999. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 47, 3, 304–311.
- Garrels R.M., Christ C.M., 1965. *Solutions, minerals and equilibria*, New York, 450.
- Gehring A.U., 1987. The formation of goethitic ooids in condensed Jurassic deposits in northern Switzerland. *Lyell Collection, Geological Society, London, Special Publications*, 46, 188–189.
- Gehring A.U., Heller F., 1989. Timing of natural remanent magnetization in ferriferrous limestones from the Swiss Jura mountains. *Earth and Planetary Science Letters*, 93, 2, 261–272.
- Geološka karta Slovenije, 2004. *Geodetski zavod Slovenije, Ljubljana*.
- Germán-Heins J., 1994. Iron-rich encrustation on the footwall of the Gánt bauxite (Vértes Hills, Hungary) – evidence for preservation of organic matter under exceptional conditions? *Sedimentary Geology*, 94, 1–2, 73–83.
- Gialanella S., Belli R., Dalmeri G., Lonardelli I., Mattarelli M., Montagna M., Toniutti L., 2011. Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts: the case of Riparo-Dalmeri (Trento, Italy). *Archaeometry* 53, 950–962.
- Gierwielanec J., 1969. *Wycieczka 24. W: Grocholski W (red.): Przewodnik geologiczny po Sudetach*. Warszawa, 535.
- Ginter B., Połtowicz M., Pawlikowski M., Skiba S., Trąbska J., Wacnik A., Winiarska-Kabacińska M., Wojtal P., 2002. *Dzierżysław-35 – stanowisko magdaleńskie na przedpolu Bramy Morawskiej. W: J. Gancarski (red.), Starsza i środkowa epoka kamienia w Karpatach polskich*. Krosno 111–145.

- Ginter B., Połtowicz M., Pawlikowski M., Skiba S., Trąbska J., Wacnik A., Winiarska-Kabacińska M., Wojtal P., 2005. Dzierżysław-35 – ein Fundplatz des Magdalénien in Oberschliesen. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 35, 431–446.
- Glotch T.D., Kraft M.D., 2008. Thermal transformations of akaganeite and lepidocrocite to hematite: assessment of possible precursor to Martan crystalline hematite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35, 10, 569–581.
- Glotch T.D., Morris R.V., Christensen P.R., Sharp T.G., 2004. Effect of precursor mineralogy on the thermal infrared emission spectra of hematite: Application to Martian hematite mineralization. *Journal of Geophysical Research. Planets*, 109, E7, 1–18.
- Godin. Notice d'installation et d'utilisation. Insert Ref. 665103. Circulaire nr 4252D-06. Godin-Guise-France, 2006.
- Goldberg K., Morad S., Al-Aasm I.S., De Ros L.F., 2011. Diagenesis of Paleozoic playa-lake and ephemeral-stream deposits from the Pimenta Bueno Formation, Siluro-Devonian (?) of the Parecis Basin, Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 32, 1, 58–74.
- Golden D.C., Ming D.W., Morris R.V., Graff T.G., 2008. Hydrothermal synthesis of hematite spherules and jarosite: Implications for diagenesis and hematite spherule formation in sulphate outcrops at Meridiani Planum, Mars. *American Mineralogist*, 93, 1201–1214.
- Gołębiewska B., 2003. Okruszcowanie w złożu dolomitu „Rędziny” ze szczególnym uwzględnieniem minerałów strefy hipergenicznej. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 248.
- Górnjak M., Jóźwiak M., Kasza A., Urban J., 2006. Przewodnik sesji terenowych. W: *Materiały 40. Sympozjum Speleologicznego*, Sitkówka–Nowiny, 20–22.10.2006, 65.
- Gonzales G., Sagarzazu A., Villalba R., 2000. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. *Materials Research Bulletin*, 35, 2295–2308.
- Grogan, K.I., Gilkes, R.J., Lattermoser, B.G., 2003. Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays and Clay Minerals* 51, 4, 390–396.
- Groschopf R., Kessler G., Leiber J., Maus H., Ohmert W., Schreider A., Wimmenauer W., 1996. Erläuterungen zum Blatt Freiburg i. Br. und Umgebung, Baden-Württemberg–Freiburg, 364.
- Gruszczyk H., 1984. *Nauka o złożach*. Warszawa, 532.
- Han L-H., Liu H., Wei Y., 2011. In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method. *Powder Technology*, 207, 42–46.
- Hansen M.C., 2006. Beyond seals. The representation of seals on Engraved Slate Plaquettes from the Magdalenian site Gönnersdorf (Central Rhineland, Germany). Thesis in Archeology, University of Trondheim, 134.
- Hansen I.A., 2011. The role of ochre in Middle Stone Age. Masters of Arts Thesis in Archaeology, University of Oslo, 129.
- Helwig K., 1996. A note on burnt yellow earth pigments: documentary sources and scientific analysis. *Studies in Conservation*, 42, 181–188.
- Helwig K., 2007. Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic, W: B. Berrie (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of Their History and Characteristics*, 4, 39–95.
- Henry A., Brooks A., Piperno D., 2011. Microfossils in calculus demonstrate consumption of plants and cooked foods in Neanderthal diets (Shanidar III, Iraq, Spy I and II, Belgium). *PNAS*, 11, 108, 2, 486–491.
- Henshilwood C.S., d'Errico F., Yates R., Jacobs Z., Tribolo C., Duller G.A.T., Mercier N., Sealy J.C., Valladas H., Watts I., Wintle A., 2002. Emergence of Modern Human Behavior: Middle Stone Age Engravings from South Africa. *Science* 295, 1278.
- Henshilwood C., d'Errico F., Watts I., 2009. Engraved ochres from the Middle Stone Age levels at Blombos Cave. *Journal of Human Evolution*, 57, 27–47.
- Henshilwood C., d'Errico F., van Niekerk K.L., Coquilnot Y., Jacobs Z., Lauritzen S.E., Menu M., Garcia-Moreno R., 2011. A 100,000 -Year-Old Ochre – Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science*, 334, 6053, 219–222.
- Hernanz A., Ruiz-Lopez J.F., Gavira-Vallejo J.M., Martin S., Gavrilenko E., 2010. Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Hoz de Vicente, Minglanilla, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 1394–1399.
- Hillgruber K.F., 2009. The Epipalaeolithic of Southwestern Syria. Hugo Obermaier-Gesellschaft 51st Annual Meeting in Ljubljana, 14th–18th April.
- Hložek M., Gregorová M., 2005. Micropetrographic analysis of baked clay lumps from the site Jarošov-Podvršť a. W: P. Škdla (ed.), *The Upper Paleolithic on the Middle Course of the Morava River. The Dolní Věstonice Studies* 13, 227.
- Horn I., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhoefel G., Markl G., 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 14, 3677–3688.
- Housaindokht M.R., Pour A.N., 2011. Precipitation of hematite nanoparticles via reverse microemulsion process. *Journal of Natural Gas Geochemistry*, 20, 687–692.

- Hu X., Jansa L., Wang C., Sarti M., Bąk K., Wagreeich M., Micjalik J., Soták J., 2005. Upper Cretaceous oceanic red beds (CORBs) in the Tethys: occurrences, lithofacies, age and environments. *Cretaceous Research*, 26, 3–20.
- Huang W.L., Wyllie P.J., 1974. Melting relations of muscovite with quartz and sanidine in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system to 30 kilobars and an outline of paragonite melting relations. *American Journal of Science*, 274, 378–395.
- Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B., 2001. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of American Chemical Society*, 123, 12798–12801.
- Ixer R.A., Vaughan D.J., 1982. The primary ore mineralogy of the Alderley Edge deposit, Cheshire. *Mineralogical Magazine*, 46, 485–492.
- Jelínek J., Trinkaus E., 1997. Human remains from the Moravian Gravettian: the Dolní Věstonice 3 postcrania. *Journal of Human Evolution* 33, 33–82.
- Jercher M., Pring A., Jones P.G., Ravel M.D., 1998. Rietveld X-Ray diffraction and X-Ray fluorescence analysis of Australian Aboriginal ochres. *Archaeometry*, 40, 2, 383–401.
- Jezequel P., Wille G., Beny C., Delorme F., Jean-Prost V., Cottier R., Breton J., Dure F., Despriée J., 2011. Characterisation and origin of black and red Magdalenian pigments from Grottes de la Garenne (Vallée moyenne de la Creuse-France): A mineralogical and geochemical approach of the study of prehistorical paintings. *Journal of Archaeological Science*, 38, 6, 1165–1172.
- Kaczanowska M., Kozłowski J.K., Sobczyk K., 2010. Upper Palaeolithic Human Occupation and Material Culture at Klissoura Cave 1. *Eurasian Prehistory*, 7, 2, 133–285.
- Kaziuk H., Lewandowski J., 1980. Objasnienia do Mapy Geologicznej Polski, arkusz Kraków. Warszawa, 90
- Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., 2012. *Nanotechnology*. Warszawa, 469.
- Kędzior R., 2007. Il ze złoza Pałęgi jako surowiec ceramiki technicznej i artystycznej. Praca dyplomowa AGH Kraków, WIMiC. Opiekun pracy P. Wyszomirski, 70.
- Klíma B., 1963. Dolní Věstonice. Výzkum tábořiště lovců mamutů v letech 1949–1952. Praha, 427.
- Klíma B., 1995. Dolní Věstonice II. Ein Mammütjägerrastplatz und seine Bestattungen. *The Dolní Věstonice studies. Etudes et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège*, 73, 3.
- Kockelmann W., Pantos E., Kirfel A., 2000. Neutron and synchrotron radiation studies of archaeological objects. W: D.C. Creagh, D.A. Bradley (eds.), *Radiation in Art and Archaeometry*. Amsterdam, 347–377.
- Kohút M., 2006. Do we have a remnant of the hanseatic Terrane and/or Rheno-Hercynian Ocean in the Western Carpathians? – A case study from the Devonian of the Považsky Inovec Mts. *GeoLines* 20, 67–68.
- Kolo K., Konhäuser K., Krumbein W.E., Van Ingelgem Y., Hubin A., Claeys P., 2009. Microbial Dissolution of Hematite and Associated Cellular Fossilization by Reduced Iron Phases: A Study of Ancient Microbe-Mineral Surface Interactions. *Astrobiology*, 9, 8, 777–796.
- Kondracki J., 2009. *Geografia regionalna Polski*. Warszawa, 431.
- Kotański Z., Piotrowska K., Piotrowski J., 1997. Mapa Geologiczna Polski, arkusz Tatry Zachodnie, Tatry Wysokie.
- Kotarba M., 2003. Historia diagenety illitu/smektytu w skałach ilastych Karpat Zachodnich (przekrój Kraków–Zakopane), praca doktorska, ING PAN, Ośrodek Badań w Krakowie. Kraków.
- Kotlarczyk J., Ratajczak T., 2002. *Ochra Karpacka z Czerwonej Hermanowskiej koło Tyczyna*. Kraków, 120.
- Kotzer T.G., Kyser T.K., 1995. Petrogenesis of the Proterozoic Athabasca Basin, northern Saskatchewan, Canada, and its relation to diagenesis, hydrothermal uranium mineralisation and paleohydrogeology. *Chemical Geology*, 120, 45–89.
- Kozłowski J., 2004. *Wielka historia świata, t. I*. Kraków, 768.
- Kozłowski S., 1986. *Surowce skalne Polski*. Warszawa, 538.
- Książkiewicz M., 1979. *Geologia dynamiczna*. Warszawa, 708.
- Kuleta M., Niedźwiedzki G., Ptaszyński T., 2005. Nowe stanowisko z tropami kręgowców z górnego pstręgo piaskowca Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 53, 2, 151–155.
- Kuleta M., Niedźwiedzki G., Zbroja S., 2006. Stanowisko z tropami kręgowców z osadów najwyższego środkowego pstręgo piaskowca Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 54, 12, 1081–1088.
- Kulka A., Rączkowski W., Żytko K., Gucik S., Paul Z., 1985. *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, arkusz Krościenko*, Warszawa.
- Kurdowski W., 2010. *Chemia cementu i betonu*. Warszawa, 728.
- Kvavadze E., Bar-Yosef O., Belfer-Cohen A., Boaretto E., Jakeli N., Matskevich Z., Meshveliani T., 2009. 30 000-Year-Old Wild Flax Fibers. *Science*, 325, 5946, 1359.
- Lajoie J., Chagnon A., 1973. Origin of red beds in a Cambrian flysch sequence, Canadian Appalachians, Quebec. *Sedimentology*, 20, 91–103.
- Legodi M.A., de Waal D., 2007. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74, 161–168.
- Lemine O.M., 2009. Microstructural characterisation of $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles using XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR. *Superlattices and Microstructures*, 45, 576–582.

- Leveille R., 2007. Formation of jarosite and Mars-like minerals in a polar desert: Implications for Mars aqueous geochemistry. Geological Society of America Meeting, Denver, 28–31 October.
- Lewandowska A., 2009. Late Carboniferous – Early Permian magmatic rocks of the Kraków region. Permo-Carboniferous volcanism of the Kraków region. Fourth Field Workshop, Mineralogia, Special Papers, 34, 44–47.
- Lexa J., Bačo P., Chovan M., Petro M., Rojkovič I., Treger A.M., 2004. Metallogenetic Map of Slovakia, 1:500 000, Bratislava.
- Lis J., Sylwestrzak H., 1986. Minerality Dolnego Śląska, Warszawa, 791.
- Liu Q., Barron V., Torrent J., Qin H., Yu Y., 2010. The magnetism of micro-sized hematite explained. *Physics of the earth and Planetary Interiors*, 183, 387–397.
- Lombard M., 2007. The gripping nature of ochre: the association of ochre with Howieson Poort adhesives and Later Stone Age mastics from South Africa. *Journal of Human Evolution*, 53, 4, 406–419.
- Lorblanchet M., 2010. Art Parietal. Grottes ornées du Quercy. Parc Saint-Joseph, 447.
- Łaptaś A., Paszkowski M., 2003. Ferruginous Pigments. W: P. Valde-Nowak, A. Nadachowski, T. Madeyska (eds.), *Oblazowa Cave. Human activity, stratigraphy, palaeoenvironmental*. Kraków, 78–79.
- Lydka K., 1985. *Petrologia skał osadowych*. Warszawa, 286.
- MacDonald B.L., Hancock R.G.V., Cannon A., Pidruczny A., 2011. Geochemical characterisation of ochre from central coastal British Columbia, Canada. *Journal of Archaeological Science*, 38, 3620–3630.
- Manecki A., Muszyński M., 2008. Przewodnik do petrografii. Kraków, 552.
- Marciniak M., 2001. The burial ritual from the Boreal period cemetery in Mszano, Brodnica district. *Fontes Archaeologici Posnaniensis*, 39, 95–113.
- Marschall M., 2011. Bear DNA is clue to age of Chauvet cave art. *New Scientist*, 2809 (<http://www.newscientist.com/article/mg21028093.900-bear-dna-is-clue-to-age-of-chauvet-cave-art.html>, dostęp 2.02.2015).
- Markl G., von Blanckenburg F., Wagner T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 12, 3011–3010.
- Martin Y., 1993. Analyse des pigments. W: *L'art. Pariétal Paléolithique. Techniques et méthodes d'étude*. Paris, 261–264.
- Marwick B., 2003. Pleistocene Exchange Networks as Evidence for the Evolution of Language (https://digitalcollections.anu.edu.au/bitstream/1885/42089/2/Marwick_2003_CAJ.pdf, dostęp 4.01.2015).
- Matyszkiewicz J., 2008. Skały węglanowe. W: Manecki A., Muszyński M. (red.), *Przewodnik do petrografii*. Kraków, 552.
- Mazur S., Aleksandrowski P., Turniak K., Awdankiewicz M., 2007. Geology, tectonic evolution and Late Palaeozoic magmatism of Sudetes – an overview. *Granitoids in Poland, AM Monograph*, 1, 59–87.
- McCann T., Kiernowski H., Krainer K., Vozarova A., Peryt T., Oplustil S., Stollhofen H., Schneider J., Wetzel A., Boulvain F., Dusar M., Török A., Haas J., Tait J., Körner F., 2008. Permian. W: T. McCann (ed.), *The Geology of Central Europe, Volume I: Precambrian and Palaeozoic*. London, 748.
- Mchibwa K.A., 2010. Bio-mediated synthesis of monodisperse hematite nanoparticles from pyrite. MSc Dissertation in Engineering, University of Witwatersrand, 139.
- Michel M., 2011. Charakterystyka chalcedonitu ze złoża Teofilów pod kątem możliwości wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 27, 1, 49–67.
- Migaszewski Z.M., Hałas S., Durakiewicz T., 1996. Wiek i geneza mineralizacji kalcytowej w Górach Świętokrzyskich w świetle badań litologiczno-petrograficznych i izotopowych. *Przegląd Geologiczny*, 44, 3, 275–281.
- Milewicz J., Kozdrój W., 1994. Szczegółowa Mapa Geologiczna Sudetów, arkusz Proboszczów. Warszawa.
- Minaříková D., Růžička M., Růžičková E., Valečka J., 1976. Petrografická charakteristika archeologických nálezů – lokalita Bečov. W: J. Fridrich, *Příspěvek k problematice počátků uměleckého a estetického citění u paleantropů. Památky Archeologické*, LXVII, 5–30.
- Moencke, H., 1963–1966. *Mineralspektren*, I–III. Berlin.
- Mooney S.D., Geiss C., Smith M.A., 2003. The use of mineral magnetic parameters to characterize archaeological ochres. *Journal of Archaeological Science*, 30, 511–523.
- Morris R.C., 2012. Microplaty hematite- its varied nature and genesis. *Australian of Earth Sciences*, 59, 411–434.
- Morris R.V., Ming D.W., Graff T.G., Arvidson R.E., Bell III J.F., Squyres S.W., Mertzman S.A., Gruener J.E., Golden D.C., Le L., Robinson G.A., 2005. Hematite spherules in basaltic tephra under aqueous, acid-sulfate conditions on Mauna Kea volcano: Possible clues for the occurrence of hematite-rich spherules in the Burns formation at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 1, 168–178.
- Mowat F., 1994. *Zwariowana łódka*, Warszawa, 235.
- (Munsell) *Rock Color Chart with genuine Munsell color chips*. The Geological Society of America, Penrose Place, 1991.
- Musiał J., 1999. Geologiczne warunki, skład mineralny i chemiczny utworów ochrowych z Janowic koło Tarnowa. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Neuhuber S., Wagreich M., 2011. Geochemistry of Cretaceous Oceanic Red Beds – A synthesis. *Sedimentary Geology*, 235, 72–78.
- Nieć M., 1990. *Geologia kopalniana*, Warszawa, 504.

- Nieć M., 1965. Mineralizacja złoża pirytowo-sydwertowego w Rudkach. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Niculescu S., 1996. Scarns in Romania. Excursion guide. 3rd International Conference on Mineralogy and Museums, Budapest, June 9–13.
- Nodari L., Marcuz E., Maritan L., Mazzoli C., Russo U., 2007. Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 16, 4665–4673.
- Novák M., Šrein V., Langrová A., 1990. Epidote and associated fissure minerals from Pfarrerb near Sobotín (Northern Moravia, Czech Republic): A manifestation of a retrograde phase of the Variscan regional metamorphism. 125 years Knappenwald – Proceedings of Symposium in Neukirchen am Grossvenediger (Salzburg, Austria), September, 49, 43–48.
- Ocana M., Morales M.P., Serna C., 1995. The growth mechanism of α -Fe₂O₃ ellipsoidal particles in solution. *Journal of Colloids and Interface Science*, 171, 85–91.
- Oliva M., 2007. Gravettien na Moravě. Praha–Brno, 202.
- Oliva M., 1996. Mladopaleolitycký hrob Brno II jako příspěvek k počátkům šamanismu. *Archeologické rozhledy XLVIII*. Praha, 353–383.
- Olofsson A., Rodushkin I., 2011. Provenancing flint artefacts with ICP-MS using REE signatures and Pb isotopes as discriminants: preliminary results of a case study from Northern Sweden. *Archaeometry*, 53, 6, 1142–1170.
- Onoratini G., 1985. Diversité minérale et origine des matériaux colorants utilisés des le paléolithique supérieur en Provence. *Bulletin Mus. Nat. Marseille* 45, 7–114.
- Oszczypko N., Salata D., 2005. Provenance analyses of the Late Cretaceous – Palaeocene deposits of the Magura Basin (Polish Western Carpathians) – evidence from a study of the heavy minerals. *Acta Geologica Polonica*, 55, 3, 237–267.
- Ozdín D., Putiš M., 2006. 1. Stredourópska Mineralogická Konferencia, Vyšná Boca, Slovensko. Bratislava. Exkurzný sprievodca, 6–8.
- Pańczyk M., Werner T., 2004. Preliminary results of magnetic susceptibility of the permian volcanites from the Bolków area (north sudetic basin). *Prace Specjalne PTMiN*, 24, 311–314.
- Parachoniak W., Wieser T., 1985. The nature and origin of Filipowice Tuffs. W: T. Wieser (ed.), Carpatho-Balkan Geological Association, XIII Congress, Guide to Excursion 1, Geological Institute, 16–22.
- Pauliš P., Heřmánek J., Jebavá I., Zahradníček L., 2011. Stilbite-Ca z amfibolitového kamenolomu Markovice u Čáslavi (Česká republika). *Bulletin minerologicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 19, 52–55.
- Pawlikowski M., Trąbska J., 1995. Mineral dyes. W: Hromada J., Kozłowski J.K. (eds.), Complex of Upper Palaeolithic sites near Moravany, Western Slovakia. Vol. I. Kraków, 61–74.
- Petru S., 2006. Red, black or white? The dawn of colour symbolism. *Documenta Praehistorica XXXIII*, 1–6.
- Piperno D., Weiss E., Holst I., Nadel D., 2004. Processing of wild cereals in the Upper Palaeolithic revealed by starch grain analysis. *Nature* 430, 670–673.
- Pe-Piper G., 2000. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 38, 5, 1215–1232.
- Peterschmitt E., Fritsch E., Rajot J.L., Herbillion A.J., 1996. Yellowing, bleaching and ferritisation processes in soil mantle of the Western Ghats, South India. *Geoderma* 74, 235–253.
- Pieczka A., Gołębiewska B., Parafiniuk J., 2009. Conditions of formation of polymetallic mineralization in the eastern envelope in the Karkonosze granite: the case of Rędziny, SE Poland. *The Canadian Mineralogist*, 47, 765–786.
- Plumettaz N., 2006. Les matériaux colorants et les pierres ocreés. In: J. Bullinger, D. Leesch, N. Plumettaz (eds.), Le site magdalénien de Monruz. Premières éléments pour l'analyse d'un habitat de pleine air. *Archéologie neuchâteloise*, Neuchâtel, 33.
- Plümper O., Putnis A., 2009. The Complex Hydrothermal History of Granitic Rocks; Multiple Feldspar Replacement Reactions under Subsolidus Conditions. *Journal of Petrology*, 50, 967–987.
- Polański A., 1988. Podstawy geochemii. Warszawa, 634.
- Pomiès M.-P., Barbaza M., Menu M., Vignaud P., 1999. Préparation des pigments rouges préhistorique par chauffage. *L'Anthropologie*, 103, 4.
- Popovici M., Gich M., Nižňanský D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G., Nogués J., 2004. Chemical Materials, 16, 5542–5548.
- Pomiès M.-P., Menu M., Vignaud C., 1999. Red palaeolithic pigments: natural haematite or heated goethite? *Archaeometry*, 41, 275–285.
- Popelka-Filcoff R.S., Miska E.J., Robertson J.D., Glascock M.D., Wallace H., 2008. Elemental analysis and characterisation of ochre sources from southern Arizona. *Journal of Archaeological Science*, 35, 752–762.
- Posmourny K., 1982. Stratiformní železné rudy v krystaliniku sv. části Českého masívu (Krkonoše, Železnobrodsko, Orlické hory). *Ložisková Geologie Mineralogie* 23, 125–170.

- Potter E.G., Taylor R.P., Jones P.C., Rees K., Campbell I., 2010. The Geological Setting, Mineralogy and Paragenesis of Gold-Bearing Polymetallic (Cu+Co+Ag+Au+ Bi±Pb±Ni±U) Veins of the Merico-Ethel Property, Elk Lake, Northeastern Ontario, Canada. *Exploration and Mining Geology*, 19, 81–98.
- Pozo-Lopez G., Silvetti S.P., Cabrera A.F., Condo A.M., 2009. Structural and magnetic studies of α -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites. *Physica B*, 404, 2777–2779.
- Preat A., Mamet B., Bernard A., Gillan D., 1999. Role of microbial organisms in the formation of Paleozoic red matrices, Devonian, Moutaigne Noire. *Revue de Micropaleontologie*, 42, 2, 161–182.
- Prochaska W., Pohl W., Belocky R., Kucha H., 1995. Tertiary metallogenesis in the Eastern Alps: the Waldenstein hematite deposit (Austria). *Geologische Rundschau*, 84, 4, 831–842.
- Prichystal A., 2009. Kamenné suroviny v pravěku. Východní části střední Evropy. Brno, 331.
- Ptaszyński T., Niedźwiedzki G., 2006. Pstry piaskowiec w Górach Świętokrzyskich. Chronostratygrafia i korelacja litostratygraficzna z basenem turyńskim. *Przegląd Geologiczny*, 54, 525–533.
- Putnis A., Hinrichs R., Putnis C.V., Golla-Schindler U., Collins L.G., 2007. Hematite in porous redclouDED feldspars: Evidence of large-scale crystal fluid-rock interaction. *Lithos*, 95, 10–18.
- Pyatt F.B., Barker G.W., Rabett R.J., Szabo K., Wilson B., 2012. Analytical examination of animal remains from Borneo: the painting of bone and shell. *Journal of Archaeological Science* 37, 4, 2102–2105.
- Pytel Z., 2013. Synteza hydrogranatów z szeregu grossular-hydrogrossular w układzie C₃A-SiO₂-H₂O w warunkach hydrotermalnych. *Materiały Ceramiczne*, 65, 3, 332–342.
- Regert M., 1993. Techniques de transformation des matériaux ferrugineux en contexte paléolithique, l'exemple du site magdalénien de Monruz (Neuchâtel, Suisse) et du site solutréen de Combe Saunière (Dordogne, France). Laboratoire de Recherche des Musées de France/Université de Paris/Université de Montpellier. Paris, 82.
- Revedin A., Aranguren B., Becattini R., Longo L., Marconi E., Mariotti Lippi M., Skakun N., Sinityn A., Spiridonova E., Svoboda J., 2010. Thirty-thousand-year-old evidence of plant food processing. *PNAS*, 2, 107, 44, 18815–18819.
- Reynolds R.L., 1985. Paleomagnetic and petrologic evidence bearing on the age and origin of uranium deposits in the Permian Cutler Formation, Lisbon Valley, Utah. *Bulletin of the Geological Society of America*, 96, 719–730.
- Ribeiro da Luz B., Crowley J.K., 2012. Morphological and chemical evidence of stromatolitic deposits in the 2.75 Ga Carajas Banded Iron Formation, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 355–356, 60–72.
- Roebroeks W., Sierk M.J., Nielsen T.K., De Loecker D., Pares J.M., Arps C.A.S., Mucher H.J., 2012. Use of red ochre by early Neandertals. *PNAS*, 7, 109, 6, 1889–1894.
- Renac C., Mexias A.S., Boscato Gomes M.E., Ronchi L.H., Stoll Nardi L.V., Laux J.H., 2014. Isotopic fluid changes in a Neoproterozoic porphyry-epithermal system, The Uruguay Mine, southern Brazil. *Ore Geology Reviews*, 60, 146–160.
- Rice P., 2005. Pottery analysis as a sourcebook, Chicago, 559.
- Rogers K.D., Daniels P., 2002. An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23, 2577–2585.
- Rosanò P., Pelizzaro S., 2005. Analisi chimico-stratigrafico di tre pietre dipinte con ocre. W: A. Broglio, G. Dalmeri (eds.), *Pitture paleolitiche nelle Prealpi Venete. Grotta di Fumane e Riparo Dalmeri*. Verona 139–143.
- Rosso D.E., d'Ericco F., Zilhao J., 2013. Stratigraphic and spatial distribution of ochre and ochre processing tools at Porc Epic Cave, Dire Dawa, Ethiopia. *Quaternary International*, 343, 85–99.
- Rosiere C.A., Siemes H., Quade H., Brokmeier H.G., Jansen E., 2001. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, 23, 1429–1440.
- Roussot A., 1994. Visiter le Cap Blanc. Bordeaux, 32.
- Rubinowski Z., 1971. Z badań złóż kruszców w Polsce, Warszawa, 166.
- Ryka J., Maliszewska A., 1991. Słownik petrograficzny, Warszawa, 415.
- Rykl D., Pechar F., 1985. Thermal decomposition of the natural zeolite stilbite. *Zeolites*, 5, 6, 389–392.
- Ryłko W., Żytko K., Rączkowski W., Wójcik A., 1990. Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, arkusz Czadca-Ujsoły, Warszawa.
- Saha B., Das S., Saikia J., Das G., 2011. Preferential and Enhanced Adsorption of Different Dyes on Iron Oxides Nanoparticles: A Comparative Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 16, 8024–8033.
- Salama W., El Aref M., Gaupp R., 2012. Mineralogical and geochemical investigation of the Middle Eocene ironstones, El Bahariya Depression, western Desert, Egypt. *Gondwana Research*, 22, 717–736.
- Salem A.M.K., Abdel-Wahab A., McBride E.F., 1998. Diagenesis of shallowly buried cratonic sandstone, southwest Sinai, Egypt. *Sedimentary Geology*, 119, 311–335.
- Sawicki L., 1988. Mapa Geologiczna Polski, arkusz Kudowa. Warszawa.
- Sawłowicz Z., 2000. Framboids: from their origin to application. *Prace Mineralog.PAN, (Mineral.Trans.)* 88, 80.
- Schild R., Królik H., Tomaszewski A.J., Ciepielewska E., 2011. Rydno. A Stone Age Red Ochre Quarry and Socio-economic Center. A Century of Research. Institute of Archaeology and Ethnology, Polish Academy of Sciences, Warszawa, 467.

- Schild R., Królik H., 1981. Rydno. A Final Paleolithic Ochre Mining Complex. *Przeгляд Archeologiczny*, 29, 53–100.
- Schreiner A., Geologische Karte von Baden-Württemberg 1:50 000, Freiburg I. Br. und Umgebung. Baden-Württemberg 1996.
- Shaham D., Grosman L., Goren-Inbar N., 2010. The red-stained flint crescent from Gesher: new insight into PPNA hafting technology. *Journal of Archaeological Science*, 37, 2010–2016.
- Simielnikow P.D., 1963. Atlas anatomii czelowieka, t. I. Uczenie o kostiach, sustawach, swiazkach i myszniach. Moskwa, 477.
- Siemes H., Klingenberg B., Rybacki E., Naumann M., Schaefer W., Jansen E., Rosiere C.A., 2003. Texture, microstructure, and strenght of hematite ores experimentally deformed in the temperature range 600–1000°C and at strain rates between 10⁻⁴ and 10⁻⁶ s⁻¹. *Journal of Structural Geology*, 25, 1371–1391.
- Słomka T. (red.), 2012. Katalog obiektów geoturystycznych. Kraków, 717.
- Smirnov W.I., 1986. Geologia złóż kopalin użytecznych. Warszawa, 405.
- Smith M.A., Pell S., 1997. Oxygen-isotope ratios in quartz as indicators of provenance of archaeological ochres. *Journal of Archaeological Science*, 24, 773–778.
- Smolak W., Michalik M., 2002. The Lower Permian Filipowice Tuff – are there any primary components in it? *Mineralogical Society of Poland – Special Papers*, 20, 201–204.
- Sommaruga A., 1997. Geology of the Central Jura and the Molasse Basin. *Memoire de la Societe Neuchaloise des Sciences Naturelles*, XII, 195.
- Statistica, wersja 2007.
- Stevens R.E., O’Connel T.C., Hedges R.E.M., Street M., 2009. Radiocarbon and stable isotope investigations at the Central Rhineland sites of Gönnersdorf and Andernach-Martinsberg, Germany. *Journal of Human Evolution*, 57, 131–148.
- Stheeman H.A., 1932. Metamorphism along Faults Formation of Metasomatic Veins. *The Geology of SW Uganda*, 87–97.
- Stoch L., 1974. *Minerały ilaste*. Warszawa, 503.
- Stoch L., Bahranowski K., 1976. Charakterystyka mineralogiczna i właściwości termiczne pstrych łupków ilastych z Międzybrodzia koło Sanoka. *Kwartalnik Geologiczny*, 20, 4, 807–821.
- Sugimoto T., Wang Y., Itoh H., Muramatsu A., 1998. Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α-Fe₂O₃ particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134, 3, 265–279.
- Sułgostowska Z., 2005. Kontakty społeczności późnopaleolitycznych i mezolitycznych między Odrą, Dźwiną i Górnym Dniestrem. Warszawa, 344.
- Sunagawa I., 1962. Mechanism of natural etching of haematite crystals. *American Mineralogist* 47, 1332–1345.
- Sutherland E.L., Gize A.P., David R., Caldwell S., 2007. Mammalian erythrocyte preservation in a 3500-years old Egyptian pot. *Journal of Archaeological Science*, 34, 171–172.
- Svoboda J., 2007. The Gravettien on the Middle Danube. *Paleo*, 19, 203–220.
- Svoboda J., 2008. Petřkovice. On shoulder points and female figure. *The Dolni Vestonice Studies* 15, Brno, 252.
- Svoboda J., Havlíček P., Ložek V., Macoun J., Musil R., Přihystal A., Svobodová H., Vlček E., 2002. *Paleolit Moravy a Slezska*. Brno, 303.
- Szamałek K., Barczuk A., 1986. Przeobrażenia mineralne skał ilastych pod wpływem temperatury. *Archiwum Mineralogiczne*, 41, 2, 101–114.
- Szulc J., 2009. Early Permian palaeoenvironments. *Mineralogia. Special Papers*, 34, 42–44.
- Szymański A., 1997. *Mineralogia techniczna*. Warszawa, 459.
- Śliwa J. (red.), 2005. *Wielka historia świata*, t. II, Kraków, 672.
- Świadectwo analizy wzorca chemicznego Nr 2.8/1. Instytut Metalurgii Żelaza, Zakład Doświadczalny, Gliwice ul. K. Miarki 12. Gliwice, 1966.
- Šajnerová-Dušková A., Fridrich J., Fridrichová-Sykorová I., 2009. Pitted and grinding stones from Middle Palaeolithic settlements in Bohemia: A functional study. W: F. Stenke, L. Eigeland, L.-J. Costa, *Non-Flint Raw Material Use in Prehistory*. BAR International Series, 11, 145–151.
- Šťastná A., Přikryl R., 2009. Decorative marbles from the Krkonoše-Jizera Terrane (Bohemian Massif, Czech Republic): provenance criteria. *International Journal of Earth Science*, 98, 357–366.
- Takeno N., 2005. Atlas of pH-Eh diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan, Open File Report, 419.
- Taylor R.M., Schwertmann U., 1974. Maghemite in soils and its origin. *Clay Minerals*, 10, 4, 299–310.
- Teodorakis V., 2003. Tertiary flora and vegetation of the locality Záhovi near Žatec (Most Basin, Czech Republic). *Bulletin of Geosciences*, 78, 3, 261–276.
- Tettenhors R., Hoffman D.A., 1980. Crystal chemistry of boehmite. *Clays and Clay Minerals*, 28, 5, 373–380.
- Thüringen – Geologische Übersicht 1: 400 000, Gotha, Justus Perthes Verlag Gotha, 1994.

- Tomšik J., 1993. Volcano-sedimentary deposits of iron ores in the North Moravia and Silesia. W: A. Přichystal, V. Obstová, M. Suk (eds.), *Geology of Moravia and Silesia*. Brno, 101–106.
- Torrent J., Guzman R., 1982. Crystallization of Fe(III)-oxides from ferrihydrite in salt solutions: osmotic and specific ion effects. *Clay Minerals* 17, 463–469.
- Trąbska J., 2002. Czerwone zabytki (ochry i hematyty) ze stanowiska Dzierżysław-35. W: *Sztuka pradziejowa ziem polskich. Katalog wystawy. Muzeum początków państwa polskiego*. Gniezno, 29–30.
- Trąbska J., 2003. Pęcherzykowata substancja z grobów ciałopalnych z cementarzyska z okresu wpływów rzymskich w Chmielowie Piaskowym. *Materiały Archeologiczne XXXIV*, 195–210.
- Trąbska J., 2011a. Provenancing of red ferruginous artefacts and raw materials in Palaeolithic societies. *Papers in honour of Viola Dobosi*. Budapest, 245–251.
- Trąbska J., 2011b. Przepalone „ochry”. Problem identyfikacji i określenia temperatur (paleolit). W: A. Jaszewska, A. Michalak (red.), *Ogień – żywioł ujarzmiony i nieujarzmiony. VI Polsko-Niemieckie Spotkania Archeologiczne, Garbicz 5–6 czerwca 2008, SNAP*. Zielona Góra, 197–203.
- Trąbska J., 2012. Ferruginous red microartefacts as a source of archeological information: a study of selected Palaeolithic sites and experimental research. *Sprawozdania Archeologiczne*, 64, 17–61.
- Trąbska J., Samek L., Ostachowicz B., Dutkiewicz E., 2004. TXRF and PIXE methods in application for archaeological haematite – goethite artefacts. *Mineralogical Society of Poland – Special Papers*, 24, 381–384.
- Trąbska J., Gaweł A., 2007a. Crystallite size of haematite: a promising factor in provenance studies, *Mineralogia Polonica (Special Papers)*, 31, 291–294.
- Trąbska J., Gaweł A., 2007b. Microstructural features of powdered haematite as a promising factor in provenance studies, *Sprawozdania Archeologiczne*, 59, 41–52.
- Trąbska J., Winiarska-Kabacińska M., Trybalska B., 2007. Experimental skin processing with ferruginous material. Macro- and microproperties. Preliminary results. *Analecta Archaeologica Ressoiviensis*, 2, 191–212.
- Trąbska J., Gaweł A., 2008. Ferruginous raw material sources for Palaeolithic in Poland – promising results of provenance studies. *Proceedings of the 9th Int. Conf. on NDT of Art*, <http://www.ndt.net/search/docs.php?MainSource=65ska>, dostęp 5.01.2015.
- Trąbska J., Walanus A., Dutkiewicz E., Samek L., Ciesielczuk J., 2008. Ferruginous raw material sources for Palaeolithic – an aspect of provenance studies. In: *Proceedings of the IV International Petroarchaeological Meeting: Petroarchaeology in the Czech Republic and Poland in the beginning of the 21st century*. Wrocław–Brno, 161–168.
- Trąbska J., Walanus A., Gaweł A., 2009. Outer Carpathian variegated shales – a potential red raw material in Palaeolithic? W: J. Gancarski (red.), *Surowce naturalne w Karpatach oraz ich wykorzystanie w pradziejach i wczesnym średniowieczu*. Krosno, 193–204.
- Trąbska J., Gaweł A., Trybalska B., Fridrichova-Sykorova I., 2010. Coloured Raw Material in the Bečov I site and in the vicinity. Preliminary results and further perspectives. W: I. Fridrichova-Sykorova (ed.), „*Ecce Homo*”. In memoriam Jan Fridrich. Praha, 205–218.
- Trąbska J., Trybalska B., 2014. True and fake red layers on the objects from archaeological and historical context: microscopic observations. *Geology, Geophysics and Environment*, 40, 2, 241–254.
- Trąbska J., Oliva M., Gaweł A., Trybalska B. (w druku). Dolni Věstonice I female grave (DV3) – red colorants and other components of the burial floor.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F., 2009. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, 42, 345–355.
- Trojan M., 2013. *Na tropie zwierzęcego umysłu*. Warszawa, 208.
- Tsatskin A., Gendler T.S., 2002. Further notes on terra rossa and related soils near Ffar Hahores archaeological site, Israel. *Options Méditerranées, Série A*, 50, 109–120.
- Tsukada T., Segawa H., Yasumori A., Okada K., 1999. Crystallinity of boehmite and its effect on phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 549–553.
- Tycot R.H., 2004. Scientific methods and applications to archaeological provenance studies. W: M. Martini, M. Milazzo, M. Piacentini (eds.), *Physics Methods in Archaeometry*, 407–432.
- Tyraček J., 2005. Geologický a geomorfologický vývoj širšího okolí lokality Bečov IV. W: Fridrich J., Sykorová I., *Bečov IV – sídelní areál středopaleolitického člověka v severozápadních echach*. Praha, 141–156.
- Urban J., 2007. Permian to Triassic paleokarst of the Świętokrzyskie (Holy Cross) Mts, Central Poland. *Geologia* 33, 1, 5–50.
- Van der Marel H.W., Beutelspacher H., 1976. *Atlas of IR spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam, 396.
- Vandiver P., 1997. Pavlov I pigments and their processing. W: Klíma B. *et al.*, *Pavlov I – Northwest. The Upper Palaeolithic burial and its settlement context*. Brno, 472.
- Valde-Nowak P., Nadachowski A., Madeyska T. (eds.), 2003. *Obłazowa cave: human activity, stratigraphy and palaeoenvironment*. Kraków, 173.

- Valoch K., 1996. Le Paleolithique en Tchekwie et Slovaquie. Collection L'Homme des Origines, Serie "Prehistoire d'Europe", 258.
- Vandermeersch B., 1969. Decouverte d'un objet en ocre avec traces d'utilisation dans le mousteerien de Qafzeh (Israel). Bulletin Societe Prehistorique Francaise, 66, 57–58.
- Vencel S., 1991. The rescue excavation of a Gravettian site at Stadice, district of Usti-nad Labem, preliminary report. Archaeology in Bohemia 1986–1990, 191–193.
- Vencel S., 1992. Magdalenian finds from Keblice, district of Litoměřice. Archeologické rozhledy, 44, č. 2, 294–297.
- Vencel S., 1995. Hostim. Magdalenian in Bohemia. Památky Archeologicke. Supplementum 4. Praha, 264.
- Wadley L., 2005. Putting ochre to the test: replication studies of adhesives that may have been used for hafting tools in the Middle Stone Age. Journal of Human Evolution, 49, 587–601.
- Wadley L., 2009. Post-depositional heating may cause over-representation of red-coloured ochre in Stone Age sites. South African Archaeological Bulletin, 64, 190, 166–171.
- Wadley L., 2010. Cemented ash as a receptacle or work surface for ochre powder production at Sibudu, South Africa, 58 000 years ago. Journal of Archaeological Science, 37, 10, 2397–2407.
- Walanus A., Goslar T., 2004. Wyznaczenie wieku metodą ^{14}C dla archeologów. Rzeszów, 120.
- Walker M., 1971. Spanish Levantine Rock Art. Man, New Series, 6, 4, 553–589.
- Watari F., Delavignette P., Van Landuyt J., Amelinckx S., 1983. Electron microscopic study of dehydration transformations. Part III. High resolution observations of the reaction process $\text{FeOOH} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Journal of Solid State Chemistry, 48, 49–64.
- Watts J., 2010. The pigments from Pinnacle Point Cave 13B, Western Cape, South Africa. Journal of Human Evolution 59, 392–411.
- Weibel R., 1998. Diagenesis in oxidising and locally reducing conditions – an example from Triassic Skagerrak Formation, Denmark. Sedimentary Geology, 121, 259–276
- Weiner S., 2010. Microarchaeology. Cambridge, 396.
- Westrop J.P., Swindle A.L., Sexton M.R., Priegnitz V.G., Madden A.S., 2013. Colloidal transport of nanoscale to microscale grains in the central Oklahoma aquifer. GSA Annual Meeting, Denver, 27–30 October.
- Weselucha-Birczyńska A., Trąbska J., Oliva M., 2012. Composition of a floor from an Upper Palaeolithic skeletal grave – a case from Dolní Věstonice (Moravia, Czechia, Central Europe). Vibrational Spectroscopy 60, 129–132.
- Wilk S., Haduch E., Szczepanek A., Koszowska E., Trąbska J., 2011. Groby z nadpalonymi szkieletami z cmentarzyska kultury złockiej w Książnicach, woj. świętokrzyskie. W: A. Jaszewska, A. Michalak (red.), Ogień – żywioł ujarzmiony i nieujarzmiony. VI Polsko-Niemieckie Spotkania Archeologiczne, Garbicz 5–6 czerwca 2008, SNAP, Zielona Góra, 23–54.
- Wojewoda J., 2005. Zapadlisko Kudowy po 200 latach badań. Referat wygłoszony w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego (<http://www.jw.ing.uni.wroc.pl>, dostęp 2.02.2015).
- Wolela A., 2010. Diagenetic evolution of the Anisian-Pliensbachian Adigrat Sandstone, Blue Nile Basin, Ethiopia. Journal of African Earth Sciences, 56, 29–42.
- Wolska A., 2011. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego. W: B.J. Kowalski, W. Paszkowicz, E.A. Görlich (red.) Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych, Kraków, 1–15.
- Wong S., Park T.-J., 2009. Single crystalline hematite rhomboedra and magnetic nanocomposites of iron and magnetite and methods of making same. US Patent Application Publication, US 2009/0090886/A1.
- Woo K., Lee H.J., 2004. Synthesis and magnetism of hematite and maghemite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272–276, e1155–e1156.
- Woźny J., 2005. Czerwona ochra i ziarna zbóż. Symbolika odrodzenia zmarłych w obrzędach pogrzebowych kultur archaicznych międzymorza bałtyjsko-pontyjskiego. Bydgoszcz, 284.
- Wreschner E., 1980. Red Ochre and Human Evolution: A Case for Discussion. Current Anthropology, 21, 5.
- Wyszomirski P., Muszyński M., 2007. Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa przerostów i wtrąceń w czerwonych kopalinach ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Gospodarka surowcami mineralnymi, 23, 1, 5–28.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007. Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej. Część III. Czerwone iły triasowe. Materiały Ceramiczne 3, LIX, 102–110.
- XRAYAN, 2007. Powder Diffractometry Data Handling System, version 4.0.5.
- Zbroja S., Kuleta M., Migaszewski Z.M., 1998. Nowe dane o zlepieńcach z kamieniołomu „Zyguntówka” w Górach Świętokrzyskich. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 379, 281–282.
- Zic M., Ristic M., Music S., 2009. Precipitation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from dense $\beta\text{-FeOOH}$ suspensions with added ammonium sulphate. Journal of Molecular Structure, 924–926, 235–242.
- Zilhão J., 2007. The Emergence of ornaments and art: an archaeological perspective on the origins of 'Behavioral Modernity'. Journal of Archaeological Research, DOI 10.1007/s10814-006-9008-1.
- Zimák J., 2008. Mineralogy of iron ores at the historical deposit Horni Hostice in the Rychlebske hory Mts. (Czech Republic). Bull. Mineralog. Petrolog. Odd. Nar. Muz. Praha, 16/2.

- Zysler R.D., Vasquez-Mansilla M., Arciprete C., Dimitrijević M., Rodriguez-Sierra D., Saragovi C., 2001. Structure and magnetic properties of thermally treated nanohematite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 224, 39–48.
- Żaba J., 2003. *Ilustrowany słownik skał i minerałów*. Katowice, 504.
- Żabiński W., 1960. Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. *Prace Geologiczne* 1, 99.
- Żabiński W., 1966. Hydrogarnets. *Prace Mineralogiczne* 3, 69.

Strony internetowe

- <http://encyklopedia.pwn> (dostęp 5.01.2015).
- <http://mapclient.lgb-rlp.de> (dostęp 1.09.14).
- http://mi-chile-querido.blogspot.com/2008_04_01_archive.htm (dostęp 1.09.14).
- <http://rruff.info> (dostęp 10.08.14).
- <http://sjp.pwn.pl> (dostęp 5.01.2015).
- <http://www.geologicke-mapy.cz> (dostęp 10.09.14).
- <http://www.bradshawfoundation.com> (dostęp 10.09.14).
- <http://www.gemdat.org> (dostęp 10.09.14).
- <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Stilbite/Stilbite.html> (dostęp 14.03.2015).
- <http://www.jw.ing.uni.wroc.pl/nauka/publikacje/PDF/PDFartykuly/2006a%20Wojewoda.pdf> (2.09.2014).
- <http://www.mindat.org/min-341.html> (dostęp 10.09.14).
- <http://www.mindat.org/min-3302.html> (dostęp 11.09.14).
- <http://www.stratigraphy.org> (dostęp 10.09.14).

21. SUMMARY

Iron compounds in various forms and degree of processing, aroused the interest of human beings since the dawn of their history. How was their circulation and how were they used? This question is particularly important for the interpretation of the oldest traditions of our ancestors groups. Raw red ferruginous materials, wrongly called “ocher”, “hematite” or “pigment” were important for the Paleolithic community, both in utilitarian and symbolic aspects. Many researchers emphasizes the relationship of these raw materials with the realm of symbolic thought of the first representatives of the genus Homo (Chapter 2). Indication of the origin of the raw material highlights how the exploration of the environment was conducted. It can also reveal the existence of privileged areas of ancestors’ explorations – “ocher” was still a special kind of raw material. Identification of the processing (transformations), would offer proof of the advanced use of “ocher”.

Answers to the following questions were sought in the present study: (A) whether one can define the origin of the red ferruginous raw material with respect to its genetic type, region and to the place, (B) whether it is possible for both artifacts and for microartifacts, (C) if one can identify and define the criteria for processing artifacts, in particular their burnout and rubbing, (D) whether the so-called modified artifacts and materials may indicate the source.

In provenance research of raw materials, two different approaches can be outlined. The first approach assumes comparing the artifact with raw materials derived from specific deposits or occurrences. The chemical composition is usually a distinctive feature. In this case, there are little or very specific deposits (that is, for example chalcedonite from Teofilów, by ore geologists called unique, *cf.* Michel 2011, 50). This situation also applies to research related with the origin of obsidian. It is possible to obtain geochemical signatures of all such occurrences.

The second approach is quite different. It is based on the search for such features of stone artifact that will enable to assign a certain type of rock to it. Justification for the choice is as follows. In view of the multitude of occurrences of iron compounds all of them or even most of them cannot be tested geochemically (although geochemical signatures for occurrences of iron are good distinctive features, *cf.* Chapter 3). In addition, “ocher” as a specific raw material can be sourced in “unusual” places, e.g. very distant from a site. Determination of the genetic type of raw material of artifact enables limiting further searches to occurrences of this particular type of rock (even very distant from the site) and to clarify the locations for further research, including geochemical. In this approach, significance of various diagnostic features was explored. One of them was even the isotopic composition of quartz grains accompanying Australian “ochers” (Smith, Pell 1997) (Chapter 3).

Features of hematite: the habit and crystallite size have been not considered so far as the features allowing identification of the origin of the raw material. It was assumed, and has been demonstrated that, in combination with the analysis of microstructure of the whole rock, as well as its phase composition and microchemistry, it is possible to indicate the genetic type of hematite-bearing and the probable region of origin of the artifact. Crystallite size of hematite was determined with the Scherrer method. The crystallite is meant as an the area coherently scattering X-ray. FWHM of the reflex 104 was measured since only the reflex can be observed in samples with a low concentration of the mineral. The width of this reflex depends on the size of the domains (crystallites) of hematite, and these – on the environment of mineral formation. As such, it is reiterated that the size of this parameter is influenced by other factors (*cf.* Chapter 4). Their presence results in different width of measures of dispersion (here: interquartile range) around the

median. The research results presented in this work indicate that it is possible to reveal the origin of the raw material by measuring the crystallite size of hematite.

Habit of hematite is another fundamental parameter used to identify the origin of the red ferruginous material from the archaeological sites. Using it as a distinctive feature is made possible by the fact that, firstly, hematite in most environments is characterized by a very low solubility and remains unchanged over long periods of geological time. Thus, it can keep information about its surroundings of formation. Secondly, hematite habit changes relatively easily in a variety of environments due to various factors (see Chapter 4). These two seemingly disparate characteristics enable the identification of the origin of the mineral, but also reveal the processes to which a rock was subjected in its geological history. Habit of hematite is also sensitive to some transformation processes, especially heating.

During observations of archaeological objects, a researcher is determined by the size of a sample. He/she always seeks to ensure that it is as small as possible. Numerous archaeological sites are rich in microartifacts, sometimes invisible to the naked eye. They are also a very important source of information. Therefore, the present work focuses on the study of hematite habit in a microscopic scale (more precisely micron).

Several genetic types of hematite-bearing rocks were studied (out of a much larger number of naturally occurring) and their diversity was observed in terms of the mentioned distinctive features (Chapters 8, 10, 11).

Hematite habit is the most spectacular of hydrothermal and metamorphic rocks (here: the Lahn-Dill type ones). There are tabular crystals all over, but they are differentiated due to the complexity of the environments in which they were created. Also macroscopically earthy occurrences of hydrothermal origin (e.g. samples Bad Sulzburg, Rudki) and weathered earthy Lahn-Dill-type occurrences (sample DVI 3, Chapter 15) underline in the SEM image a tabular habit, which is particularly important for the identification of the origin of samples from archaeological sites. They differ from macroscopically identical other specimens in large crystallite sizes of hematite (*cf.* Chapter 11). Red artifacts, which originated from unweathered Lahn-Dill type raw material, were found in the Dolni Vestonice I and Dzierzysław-35 sites (Chapter 15). They were large objects, thus identifying their origin on the basis on macroscopic features was not difficult. However,

their micromorphology is characteristic and allows identification of the origin of any microartifact.

The metamorphic rocks of jaspilitic type (Tvrdkov) hematite occur partly in the form of martite. Therefore, the habit, the structure of the whole sample as well as very high hematite crystallite size prevent confusion with any other rock.

Specific for the hematite habit and the crystallite sizes are rocks, which are affected by a relatively high temperature within short time (here is porcelanite from Bečov, probably ignimbrite from Myślachowice, and the concentration of hematite formed in the vicinity of the cooling lava from around the Stadice site). Recognition of such rocks in the archaeological material is made possible by the large size of the crystallites at cryptocrystalline (Bečov, Myślachowice) and almost cryptocrystalline (Stadice) habit of hematite, and sometimes, the specific structure of the rocks, indicating its sintering (Myślachowice). These rocks differ in terms of large crystallite size of hematite; they are almost identical in terms of hematite habit with “normal” weathering crusts and many sedimentary rocks. Sometimes, the phase composition also carries important information (samples from the Stadice and Bečov sites, Trąbska *et al.* 2010).

The discrepancy between the habit of hematite and the size of the crystallites can be observed in hematite-bearing slates that were metamorphosed due to pressure. While the habit of hematite, the entire structure of the rock (in the scanning electron microscope image), and the phase composition are the same as in the case of sedimentary shale (for example CORB), the crystallite size of hematite is much larger (Hubina, Črknica).

In sedimentary rocks of different origin and in most weathering crusts hematite is cryptocrystalline. Those rocks in which platy habit appears are exceptions. It applies to some fine-grained Lower Triassic rocks and some variegated shales. It is possible that hematite in these rocks and shales is pseudomorphic after goethite. In weathered rocks, the structure of the original rock becomes blurred, and hematite is formed by the weathering of aluminosilicates and intergranular precipitation of gels. It may also be of detrital origin. The micromorphology of both of these groups of rocks is not different. Crystallite size of hematite vary, but unfortunately in an insignificant manner (Chapter 11). Difference becomes noticeable only in the chemical composition (Trąbska *et al.* 2009). However, there was some variation in the size of hematite crystallites within variegated shales derived from different nappes; the highest values occurred in the shales of the Sile-

sian Nappe. Large size of hematite crystallites was observed in the Culm variegated shales. More research would allow for more statistically significant observations. Variegated shale is likely present as a microartefact at the Dzierżysław-35 site.

Other fine-grained hematite-bearing rocks are Permian mudstones (Paloznak, Kvilice, Slawkow). Hematite is here cryptocrystalline, occasionally platy. Crystallite size of the mineral is surprisingly low and, interestingly, is characterized by low interquartile range. This indicates the unified mineral genesis, probably only due to precipitation from gels. Characteristics of this group differ from the rocks of sedimentary origin described above.

Identification of fine-grained hematite-bearing sedimentary rocks in archaeological material is made possible by the texture of the rocks, as long as it retains parallel texture caused by the arrangement of platy minerals.

In terra rosa rocks, hematite is cryptocrystalline and hematite crystallite size overlaps with the value of this parameter for the rocks of this type of Mediterranean (Boero, Schwertmann 1989). Some samples are, however, other (Ochoz u Brna, Jaźwica). The increase of the size of the domain of hematite may be due to the age of the rocks (both examples include terra on the ground of Devonian rocks, but weathering age is difficult to define), to the presence of hydrothermal episodes (Jaźwica, L. Marynowski, personal communication), and to the presence of dolomitic ground (Davidson *et al.*, 2008). Hematite in samples from Jaźwica is, along cryptocrystalline, also fine platy.

However, the presence of fine platy hematite, often indicates the genesis completely different than terra rosa. This may be hematite, which was created in the hydrothermal environment or in the environment of weathering of other iron minerals that formed under hydrothermal conditions (Podsmreka). This can be as unusual as peperite rock, with which probably we deal in Lubiechowa (Awdankiewicz *et al.* 2006). The presence of terra rosa raw material in archaeological assemblages can be identified with difficulty. In micromaterial, usually no traces of calcium are observed. Rarely hydroxides of aluminum are present. Elevated concentration of the element can, however, point at the presence of kaolinite and / or substitutions in the compounds and iron. Crystallite size of hematite, as mentioned, is a capricious parameter in this group. The use of this material in the red layer on the shaman skull's surface from the site of Brno II was assessed as possible (Chapter 17). Terra rosa was

also possibly found in the material from the site of Dolni Věstonice I (Chapter 15).

Weathering crusts on different substrate and red matrix in conglomerates (weathered volcanics, variegated shale, hydrothermal veins, iron caps, laterite and bauxite) are characterized by a microstructure of regoliths or are composed almost entirely of cryptocrystalline iron compounds, sometimes also of other phases (e.g. chalcedony). In the group of weathering crusts of regolith type, crystallite size of hematite crystallites may be large, depending on the value of the parameter in the original rock (see Chapter 12).

In other types of weathering concentrations, hematite is present in the form of small, flocculent crystallites of homogeneous size. Crystallite size of hematite in this group is quite stable and covers the range of 300–400Å. In Tertiary weathered chalcedonite (Teofilów), hematite formed oval and elliptical forms, probably bacteriogenic (Kolo *et al.* 2009). Hematite crystallite size also here is of the order of 300–400Å.

Among the artifacts, such almost monomineral concentrations are often seen. This is due to the particularly attractive properties: they are soft and have excellent hiding properties; often very good astringent. They are also suitable for obtaining hematite by burning, which is discussed below. Identification of the source of such concentrations is possible only in the case of the preservation of specific minerals (e.g. cerusite in the sample Krakow-Czerna or niobium minerals in the sample Gánt). Crystallite size of hematite, as observed in the archaeological material (Dolni Věstonice I Dzierżysław-35), can be very small, of the order of 100Å. This indicates the possibility of appearance of such raw materials almost contemporarily to Upper Paleolithic communities. In the geological sense, these rocks are very young.

In some cases, the size of hematite crystallites and the habit observed in the SEM image and measured with the Scherrer method does not go hand in hand, e.g. cryptocrystalline concentrations in samples Ochoz u Brna, Brno Kaménna, Myślachowice, Bečov and POCh Gliwice. Large crystallite size of hematite in the last three cases is the result of prolonged exposure to heat. In the first two samples, it may be caused by the age of the rocks. However, more research in this subject should be performed data than those presented in this work. Diagrams (Chapter 11) show the variation characteristics of hematite crystallite size in the studied groups of rocks. Table 21.1 lists the probable factors influenc-

ing the size and variability of domains of hematite in the studied hematite-bearing rock groups.

In pairs: raw rock – its weathering crust, bed-rock can be identified on the basis of the morphology of hematite only if the original rock is crystalline. Concentrations of chaotic clusters and single crystals of hematite (Rędziny, Stadice, Hostim) are then detectable. In other cases, the phase composition of the entire sample is a better parameter. An observation of size of hematite crystallites is substantial. Although in most cases, it decreases and in a non-routine way (Chapter 12), it reflects the crystallite size of hematite in the original rock. This observation is important for artifacts. For microartifacts from the Stadice site, it is possible to identify or confirm the origin of weathering crusts from volcanic areas.

Despite the many factors influencing hematite crystallite size, differences in this parameter for rocks of different origins can be observed: the highest value is characterized by metamorphic rocks, followed by hydrothermal. These values may overlap. The range of the parameter in sedimentary rocks of different ages is quite similar, clearly deviating however in the alluvial deposits of

the Permian. The more specific division within the genetic types discussed here is performed, the more accurate picture we get.

Chemical composition of red ferruginous materials was tested in the present work with regard to microchemical composition. Through microchemical analyses, the type of weathering, particularly allite, was detected. Specific geochemical features, such as the case of Krakow-Czerna (Pb-calamine), Rudki (Ag mineralization traces) and Gánt (the presence of niobium) (Chapters 10, 11) were indicated.

Studies were carried out to enable the determination of provenance of red ferruginous material from archaeological sites but they may also be useful in the area of geological research. For sedimentary rocks (here are the Lower Triassic mudstones and CORB variegated shales), one can prove the presence of diverse genetic hematite, including terrigenous. Interesting for further research of CORB variegated shales may be differences in the size of hematite crystallites in various Carpathian hematite. In order to draw statistically significant conclusions, greater number of observations are necessary. Hematite in the vein of Różanka (*cf.* Migaszewski *et al.*, 1996) is most likely hydrothermal

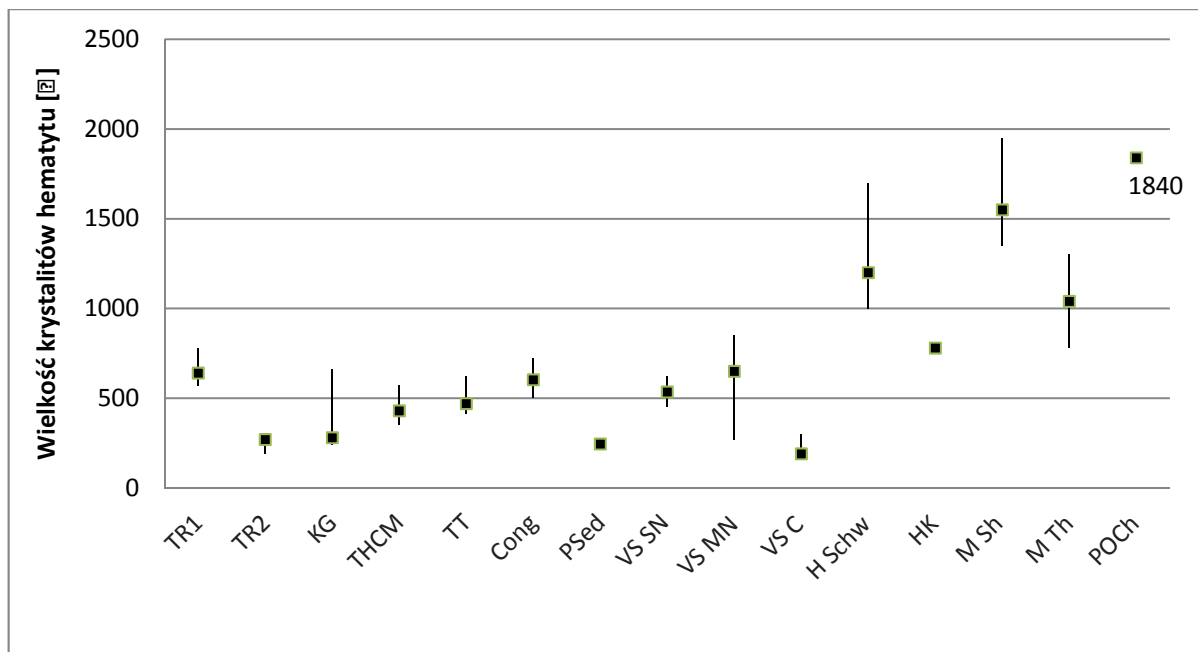


Fig. 21.1. Diagram showing the arrangement of regional differentiation of hematite crystallite size.

Explanations: TR1 terra rosa, samples Jazwica and Ochoz u Brna, TR2 – terra rosa and infiltrational concentrations, samples from Croatia, KG – German Keuper sediments, samples Stuttgart except the outlier, THCM – Lower Triassic sedimentary rocks, samples from the Świętokrzyskie Mts., TT – Lower Triassic red shales, samples from the Tatra Mts., Cong - matrix of Devonian and Permian conglomerates, PSed – fine grained Permian sedimentary rocks, VS SN variegated shales from the Silesian Nappe, VS MN - variegated shales from the Magura Nappe, VS C – carbonaceous variegated shales from the Magura Nappe, H Schw – hydrothermal veins, samples from Black Forest, HK – hydrothermal-metasomatic vein the Kudowa granitoide, M Sh – metamorphic shists from tectonically metamorphosed rocks (Črknica, Hubina), M Th – thermally metamorphosed rocks, POCh – synthetic hematite.

Table 21.1. Variation characteristics of hematite crystalite size in the studied groups of rocks.

Group rocks	The possible reasons for variability of hematite crystallite size in different genetic groups
Hydrothermal rocks	Various conditions of formation Several hydrothermal pulses Weathering
Metamorphosed and metamorphous rocks	Various conditions of formation of metamorphic rocks A clear effect of pressure (samples Hubina, Črknica) and temperature (sample Bečov) Weathering
Red matrix of Devonian and Permian conglomerates	Polygenetic hematite: autigenic or terrigenic Possible influence of age Effect of alkaline environment and hot climate?
Fine-grained Permian sedimentary rocks	Recrystallization of gels in the presence of concentrated intergranular solutions
Fine grained Lower Tertiary sedimentary rocks	Polygenetic hematite: autigenic or terrigenic Different post-sedimentation phenomena (e.g. fluvial episodes, samples Pałęgi, Kopulak) Weathering
CORB variegated shales	Different nappes (and thus the conditions of sedimentation and diagenesis)? Weathering
Terra rosa and infiltrational concentrations bound spatially to it	Polygenetic hematite: autigenic or terrigenic Possible influence of age Effects of dolomitic substrate on the formation of fine tabular hematite? Effect of salinity (in the case of coastal works)?
Volcanic rocks	Effect of temperature Weathering
Weathered rocks of regolith type	Weathering of aluminosilicates Crystallisation from iron gels Presence of detritic hematite, also from intraclasts
Weathered cryptocrystalline iron oxide crusts	Age

(and certainly not of weathering origin); the crystalite size of hematite here is large. Micromorphology of iron oxides concentrations from Rudki near New Słupia indicates a significant influence of hydrothermal processes on the formation of the part of the deposit, from which the sample was taken. Presence of fine platy hematite and a fairly large size of the mineral crystallites corroborate the episodes of hydrothermal type (L. Marynowski, pers.comm) within terra rosa rocks from the Jaźwica quarry. Crystallite size of hematite, characteristic for most of weathering rocks was observed in samples from the apical part of the Kudowa granitoid. This confirms the concept of the presence of regolith there (August, Wojewoda 2004), rather than hydrothermal concentrations (Gierwielaniec 1969).

Rocks altered by burning and grinding

Processing of raw red ferruginous materials encountered at Paleolithic sites indicates the deliberate use of the former in the area of utilitarian and / or sacral operations. Identification of this fact is valuable information about the habits of these communities. In this paper, the issue of burnt and

ground raw materials was considered. Results of overheating depend on a variety of raw rock; it was either a cryptocrystalline, homogeneous one or multiphase. The first seems to preserve the primary habit of hematite but the crystallite size increases significantly. Macroscopic appearance remains unchanged. The strict conditions in which one can get such a result are difficult to define; they are influenced by time, temperature, atmosphere and accompanying substances. Synthetic nanohematites of high crystallite sizes may arise after a few hours of the process (Chapter 4). Cryptocrystalline synthetic hematite produced by POCh Gliwice is characterized by the large size of the crystallites (Chapter 11). Such features of the mineral were observed among the red ferruginous artifacts from the Dzierżysław-35 site. Identification of burning was facilitated by the context (Chapter 16).

Polyphase hematite-bearing rocks probably also underwent intentional or accidental heating. Experimental tests show that the structure of these rocks varies slightly but nearly negligible when heating them at about 800°C, for 2h, and 12h (Chapter 14). Hematite crystallite size decreases, but not to the extent that would evidence clearly the process. Hematite habit remains just like in the raw rocks. The exception are rocks that contain carbon-

ates. Here, both the microstructure of the rock and the crystallite size of hematite change significantly. Heating can influence also a sample microstructure, resulting in appearance of some features of sinters; low porosity, varied particle morphology, and sometimes traces of ash. An example is a sample from the Dolni Věstonice I site (DVI 13). In this case, the nature of the host rock is difficult to determine. It can be only pointed that it is a remnant of a multiphase weathering crust.

The second way of processing, which was pointed out in this work is grinding. In certain groups of materials, hematite habit allows the identification of the genetic type of ground rock. Grinding was carried out for 15 minutes in a mullite mortar (Chapter 13). The crystalline rocks preserves the original shape of the crystallites. Platy hematite (or goethite) crystals from sedimentary rocks remain unchanged. It was observed also for red powder powdered by humans, then naturally ground among quartz grains of sandy sediment (sample from the Rydno-Michałów/Piaska site). However, there is little possibility of recognizing the original morphology of hematite in many other rocks. Then reading the crystallite size of hematite is helpful because grinding changes the parameter only after several hours of intense activity (Chapter 13). The mere fact of grinding seems to be possible to capture only for clearly defined context (e.g. in paintings).

Archaeological material, macroscopically, in all analyzed cases was very similar (with few exceptions). Cryptocrystalline, in most cases very soft, is characterized by different coloration from orange to dark-cherry. Only rarely, it is possible, on the basis of macroscopic observations, to comment on the origin of the raw materials. Macroscopic features also do not indicate treatment processes. Only the analysis of hematite habit in conjunction with the size of the crystallites allows differentiation of the raw materials and indicates, in many cases, their genesis. Narrowing of the location of sources of raw materials for regional and local scale is possible in two cases: when the raw material is very specific in terms of certain characteristics (e.g. specific phase composition or presence of a rare element) or if it is possible to perform detailed ferruginous rock data set of the region, including material transported by water or glacier.

Much of the information is carried by the phase composition of (micro) artifacts. Some mineral phases can be anthropogenic, and as such, define processing conditions. This is possible especially for samples from the Dolni Věstonice I site at

which stilbite, sanidine and hydrated hatrurite were observed. All these phases could have appeared due to burnout or influence of hot ashes in which they may had been deposited. the presence of water vapor was also necessary for the emergence of stilbite.

Raw ferruginous materials preferred by Paleolithic communities

Among red ferruginous materials from archaeological sites mentioned in this work many petrographic types are represented, i.e. they are the rocks of different genesis. Their common feature is color, and in the vast majority of cases, low hardness, good pounding and hiding properties. Today, raw materials are classified using industry standards. It is difficult to determine the “norm” that could be relevant to the Paleolithic community, yet also very different. It was assumed that, based on the observation of archaeological material, Paleolithic man was interested in color, hardness, hiding and perhaps astringent properties. In this respect, some dozen samples were analyzed, representing rocks of different genetic types (Chapter 13). We found that rocks very different in the respect of genesis are characterized by similar, attractive properties. This observation is consistent with the diverse origins of red ferruginous material from archaeological sites with their (almost) identical macroscopic appearance.

Among the examined materials from archaeological sites are those in which the iron content is high and those where it does not exceed *ca.* two percent. They are cryptocrystalline or those in which iron is present as easily pounded plates. There are also very fine-grained materials, polyphasic and aleuritic, polyphasic, in which the concentration of iron is usually very low. Analysis of red artifacts from archaeological sites should take into account this diversity with regard to the processing of the raw material; its location of the site and relationship to other (micro) artifacts.

A different group consists of hard ferruginous materials. Earthy, cherry concentrations were preserved on some raw materials; they might have been quite attractive. Therefore, perhaps they are waste (sites Stadice, Hostim). Sometimes they were found at sites in such large quantities that in their case this concept seems less likely, especially because of quite remote outcrops. Examples are silvery rock Lahn-Dill type rocks at Moravian Pavlovian sites (e.g. Dolni Věstonice I). One such item, intentionally processed, was found also at the Dzierżysław-35

site. So that, maybe we are dealing with some type of tool, probably to honing or rubbing. Such hard objects, processed or not, represent a few percent of the entire set. An example of such an artifact is a Venus figurine from the Dzierżysław-35 site (*cf.* Ginter *et al.* 2002, 2005).

The structure of space exploration for obtaining such a specific raw material, which was the “ocher”, must be considered in relation to groups or cultures; for this purpose, it is necessary to examine material from more sites than had been done in this work. Paleolithic societies could have been interested in both local and distant resources, several dozen or more kilometers away. At the Dzierżysław-35 site, all raw materials seemed to be useful: locally formed hardpan and goethite nodules. The interest was aroused even by a piece of micrite naturally coated with yellow iron compounds (Trąbska, manuscript). The raw materials from the site of Gönnersdorf are likely of local origin. It is unknown whether this is true for all Magdalenian sites; in the case of Monruz at least some of them come from a distance of several kilometers from the site. For the Gravettian Stadice site, it is most probably local raw material. Apparent variability of raw materials from the Dolni Věstonice I site did not result from the fact that they were acquired from different areas. The neighborhood is rich in outcrops of a variety of ferruginous rocks. The exception is the Lahn-Dill type rock that must have been brought from a minimum distance of tens of kilometers.

Possibility of identification of origin of red ferruginous materials

It was mentioned (Chapters 3,4), that due to the specific characteristics of ferruginous materials, determining their origin is associated with a higher “load” of uncertainty than for other rocks, for example obsidian. Indication of a specific region, the most desirable, is usually difficult. It requires a large reference database of raw materials with the

attached detailed study of the structure and chemical composition.

Wherever possible, maximum number of variables characteristic for the group of rocks should be tested. For different groups of hematite-bearing rocks the variables will be different. For example, research of the vast group of CORB shales showed how much they are regionally differentiated (Hu *et al.* 2005). They differ in mineral composition (type of clay minerals and the presence of carbonates; Barbera *et al.* 2009, Dominik 1977, Franus 2002), the amount of smectite in mixed layered smectite/illite (Barbera *et al.* 2009, Kotarba 2003), chemical composition (Neuhuber, Wagneich 2011), microstructure (Trąbska *et al.* 2009) and microfossils assemblages; the latter depending on the environment the microorganisms had inhabited and diagenetic conditions (e.g. Bąk 2007). Not all variables can be examined in archaeological samples (e.g. microfossils assemblages). Such ‘non-hematitic’ differentiating factors can be identified for each group of rocks. As far as possible, they should also be taken into account.

Investigating sets of (micro) artifacts, about which almost nothing is known, it should be first indicated whether they are genetically diverse; secondly, what the origin of individual artifacts or groups of artifacts is. Then, the rocks of defined genetic type should be surveyed in the sites vicinity and radii on a larger scale. The petrographic types of artifacts should be associated with features that humans gave them, e.g. statistical relationship between the type of raw material and artifacts with specific systems of marks.

Further work, in relation to the red ferruginous artifacts from archaeological sites, should, according to the author, go to constructing raw materials data bases from outcrops covering the areas of important Paleolithic sites as well as supposed corridors (like, e.g. the Vah river valley); also the experimental processing of raw red ferruginous and careful observation of microstructural features of products and their arrangement in sediment or on other artifacts.



Autorka jest absolwentką Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego AGH, jej praca doktorska dotyczyła mineralogii pigmentów i zapraw średnio-wiecznych malowideł ściennych. Obecnie jest pracownikiem Instytutu Archeologii Uniwersytetu Rzeszowskiego, prowadzi zajęcia z archeometrii. Zainteresowania badawcze autorki wiążą się, oprócz czerwonych zabytków żelazistych i ich surowców, także z ceramiką, spiekami, szkłem i malowidłami.

Niniejsza monografia dotyczy sposobów identyfikowania rodzaju, pochodzenia i przetwarzania czerwonych zabytków żelazistych. Jest przeznaczona dla archeologów, archeometrów i geologów.

ISBN 978-83-7996-138-2

