

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii



pod redakcją
Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki



WYDZIAŁ
ARCHEOLOGII

MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii

pod redakcją

Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki

Poznań 2021

Mikroprzeszłość
Badania specjalistyczne w archeologii

Recenzje:
dr hab. Maria Lityńska-Zajac, prof. IAE PAN
dr hab. Marek Nowak, prof. UJ

Redakcja:
Aldona Kurzawska
Iwona Sobkowiak-Tabaka

Opracowanie techniczne i skład komputerowy:
Bartłomiej Gruszka

Korekta językowa:
Agnieszka Gruszka

Projekt okładki i rycin poprzedzających rozdziały:
Przemysław Matejko

ISBN: 978-83-946591-8-9

<https://doi.org/10.14746/WA.2021.1.978-83-946591-8-9>

Monografia jest dostępna online w Repozytorium Uniwersytetu im A. Mickiewicza w Poznaniu
<https://repozytorium.amu.edu.pl/>

Wydział Archeologii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Publikacja dofinansowana z Projektu Wydziału Archeologii nr DEC/19/WArch/2021

Copyright by Faculty of Archaeology Adam Mickiewicz University in Poznań and authors

Poznań 2021

Nakład:
200 egz.

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
Andrzej Michałowski	
Wprowadzenie	7
Aldona Kurzawska, Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Palinologia	13
Piotr Kołaczek, Monika Karpińska-Kołaczek, Sambor Czerwiński, Katarzyna Marcisz, Mariusz Lamentowicz	
Archeobotanika	31
Magdalena Moskal-del Hoyo	
Dendroarcheologia	67
Henryk P. Dąbrowski	
Mikroskamieniałości okrzemkowe	89
Monika Rzodkiewicz	
Wioślarki	115
Izabela Zawiska	
Archeoentomologia	131
Marcin Kadej, Szymon Konwerski, Agata Hałuszko	
Archeomalakologia	155
Aldona Kurzawska	
Izotopy stabilne węgla ($\delta^{13}\text{C}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w archeomalakologii	181
Karina Apolinarska	
Archeozoologia	199
Jarosław Wilczyński	

Antropologia fizyczna	219
Dorota Lorkiewicz-Muszyńska, Julia Sobol, Wojciech Kociemba, Anna Hyrchała, Mariusz Glapiński	
Archeogenetyka	249
Maciej Chyleński	
Mikromorfologia	277
Karolina Leszczyńska, Michał Jankowiak	
Petroarcheologia	297
Piotr Gunia, Ewa Lisowska	
Surowce krzemionkowe – możliwości badań	315
Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Traseologia	333
Katarzyna Pyżewicz	
Ceramika – badania petroarcheologiczne	353
Piotr Gunia, Marta Krueger, Ewa Lisowska	
Ceramika – badania osadów organicznych wnętrza naczyń	367
Marta Krueger	
Tekstylnia	387
Maria Cybulska, Anna Drązkowska	
Archeometalurgia	407
Marcin Biborski, Mateusz Biborski	
Mikroskopy stosowane w archeologii	431
Piotr Gunia, Ewa Lisowska, Aldona Kurzawska	
Ręczny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) w archeologii	443
Michał Krueger	
Wykaz autorów	451



Surowce krzemionkowe – możliwości badań

Iwona Sobkowiak-Tabaka

WPROWADZENIE

Przez setki tysięcy lat, obok materiałów organicznych, np. kości, poroża czy drewna, surowce krzemionkowe były podstawowym materiałem, z których człowiek wykonywał narzędzia. Najstarsze z nich datowane są na ok. 2,6 mln lat, a według innych źródeł nawet na 3,3 mln lat temu (Harmand i in. 2015) i wiążą się z rozwojem *Homo habilis* w Afryce (Rozmus 2020). Surowce krzemionkowe były z powodzeniem wykorzystywane do początków epoki brązu, czego dowodem są wspaniałe sztylety mierzące niejednokrotnie kilkadziesiąt centymetrów długości (Vang Petersen 2008). W miarę rozwoju metod obróbki metali – brązu, a później żelaza – ich znaczenie zmalało. Artefakty krzemienne pojawiały się sporadycznie w zespołach narzędziowych, a ich forma i kształt sprawiają wrażenie wykonanych *ad hoc*. Jednak dzięki skonstruowaniu ok. połowy XVI w. zamka skałkowego, montowanego w broni palnej, surowce krzemionkowe znów były wykorzystywane na szeroką skalę. Służyły do produkcji skałek umożliwiających krzesanie iskier zapalających proch. Szczyt produkcji tych wytworów przypadał na czas amerykańskiej wojny o niepodległość (1776-1883), kiedy to eksportowano do Ameryki ok. 30-40 mln skałek rocznie (De Latour 2009).

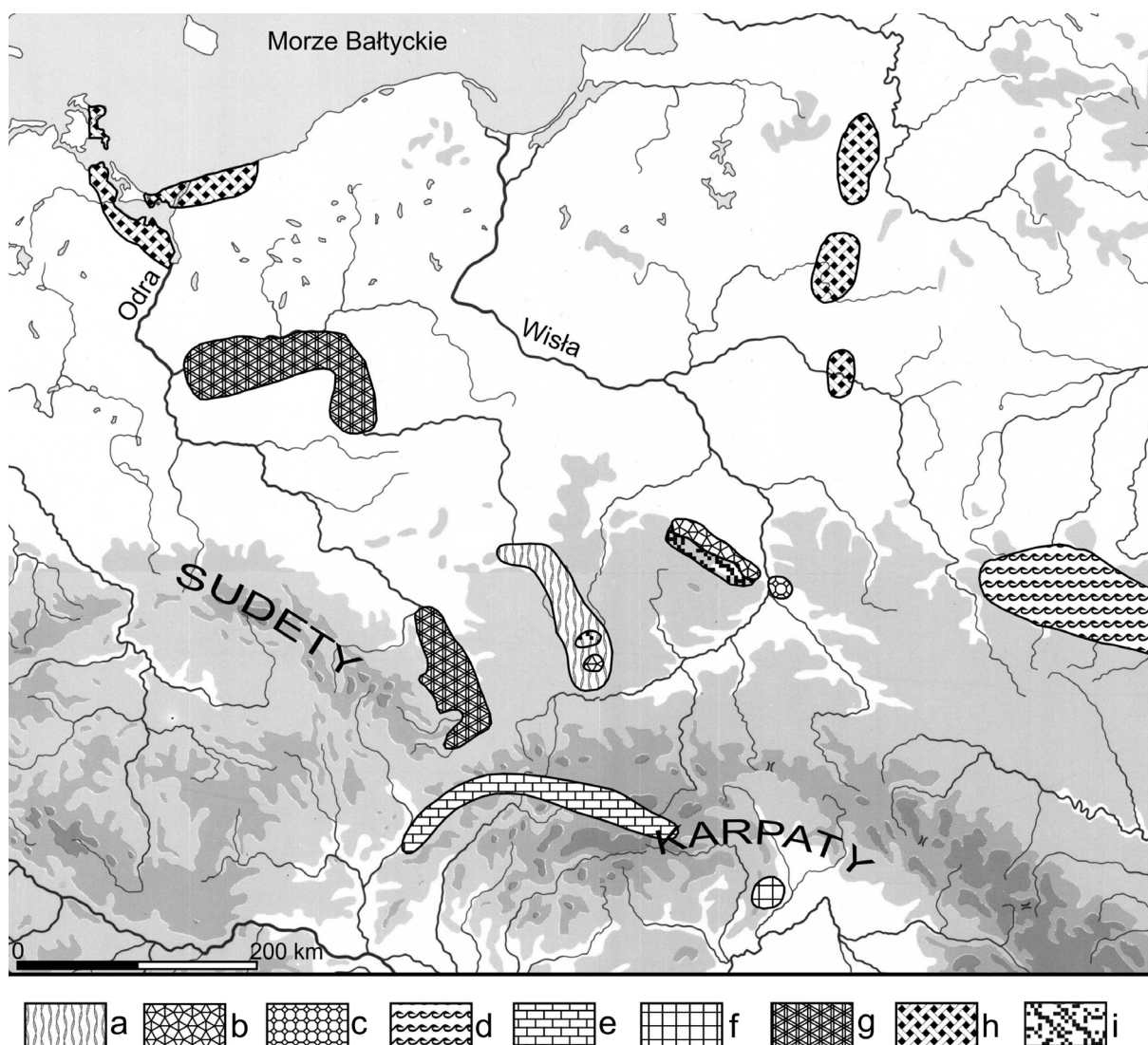
Współcześnie surowce krzemionkowe znajdują zastosowanie w produkcji ceramiki, szkła oraz

farmaceutyków i kosmetyków (Bolewski i in. 1991; Muszyński 2008: 348), a szkło wulkaniczne, czyli obsydian, wykorzystywany jest do produkcji skalpeli chirurgicznych (Nachyła 2020).

Surowcami krzemionkowymi, nazywamy takie minerały, których niemal wyłącznym składnikiem jest tlenek krzemu (SiO_2). Możemy je podzielić na minerały grupy SiO_2 , czyli kwarc i jego odmiany oraz opal i skały krzemionkowe, tj. piaski kwarcowe i pokrewne, kwarcyty, chalcedony, krzemienie, ziemia, okrzemkowa i diatomity, moler, ziemia krzemionkowa, łupki kwarcytowe (Bolewski i in. 1991). W opracowaniach i artykułach archeologicznych do wszystkich wymienionych wyżej surowców stosuje się zazwyczaj określenie krzemienie.

Krzemieniem (ang. *flint*, *firestones*; niem. *Feuerstein*; czes. *pazaupek*) w polskiej literaturze petrograficznej określa się konkretne krzemionkowe oraz inne ciała krzemionkowe występujące w obrębie skał osadowych. Rozmiary konkretów i ich kształt są zróżnicowane. Składają się z kwarcu, chalcedonu i opalu z kilkoma dodatkowymi minerałami i sporadycznymi pozostałościami organicznymi, np. spikulami gąbek (Muszyński 2008).

Kolor i inne właściwości krzemienia wynikają z jego składu mineralnego. Odcień czerwony, brązowy lub żółty jest przejawem obecności geotytu, lepidokrocytu lub hematytu. Barwy szare lub niebieskawe są wynikiem



Ryc. 1. Wschodnie głównych surowców krzemionkowych, użytkowanych przez społeczności pradziejowe w Polsce i jej sąsiedztwie: a – krzemień jurajski; b – krzemień czekoladowy; c – krzemień świeciechowski; d – krzemień wołyński; e – radiolaryt; f – obsydian; g – nagromadzenia krzemienia narzutowego; h – koncentracje kier glacialnych z krzemieniami wieku kredowego; i – krzemień pasiasty (na podstawie Bobrowski 2009; Sudoł-Porczyk i in. 2018; Sulgostowska 2005: ryc. 10)

oddziaływania siarczków żelaza (głównie piritów i markazytów). O obecności węglowodorów świadczą kolory od ciemnoszarego do czarnego. W skale współwystępuje zazwyczaj kilka minerałów barwiących w postaci pierwiastków śladowych.

Geneza krzemieni nie jest do końca rozpoznana. Przyjmuje się, że mogą się tworzyć w wyniku osadzania się w skałach osadowych elementów szkieletów krzemionkowych, wytrącania się krzemionki z roztworu wodnego, koncentracji minerałów krzemionkowych w wyniku przemiany skał krzemionkowych, bądź skał osadowych lub w efekcie procesów wietrzeniowych (Król 2009).

Celem niniejszego artykułu jest przybliżenie Czytelnikowi zagadnień związanych z bezwzględnym datowaniem artefaktów krzemionkowych oraz określeniem miejsca ich pochodzenia przy wykorzystaniu specjalistycznych metod geochemicznych i palinologicznych. Artykuł podejmuje także problematykę badania pozostałości organicznych występujących na powierzchni artefaktów.

DATOWANIE

Artefakty wykonane z surowców krzemionkowych są zazwyczaj datowane na podstawie ich

cech technologicznych i typologicznych. Za klasyczną pracę w tym zakresie uznawana jest publikacja F. Bordes'a z 1950 r., w której przedstawił listy typów i zasady technik obróbki artefaktów z dolnego i środkowego paleolitu. Niestety, metoda ta pozwala jedynie na bardzo ogólne (przybliżone) wskazanie wieku przedmiotów. Wiek wytworów krzemiennych, a także tych wykonanych z kwarcu, kwarcytu, piaskowca, czertu, itp., może być jednak określony na podstawie wielu bardziej dokładnych analiz chronometrycznych.

Metodą, która pozwala na bezwzględne datowanie wspomnianych artefaktów jest termoluminescencja (TL), wykorzystywana również w datowaniu osadów mineralnych, ceramiki i cegieł (Bluszcz 2000).

Początki użytkowania tej metody sięgają lat 70. XX w. Pierwotnie w analizach wykorzystywano fragmenty krzemieni, by ostatecznie używać pudru krzemienno (sproszkowanych krzemieni) (Valladas 1978). Termoluminescencja ma znaczny zasięg czasowy – od dolnego paleolitu po neolit, choć najczęściej stosowana jest w przypadku datowania stanowisk środkowopaleolitycznych, dla których oznaczenie wieku znajduje się poza zakresem datowania radiowęglowego. Opiera się ona na zjawisku powszechnej wśród niektórych minerałów (np. kwarc, skalenie) chwilowej luminescencji (emisja fal świetlnych) po ogrzaniu i określa moment ostatniej ekspozycji wytworu/osadu na światło słoneczne (Fedorowicz 2005; Richter 2007).

W przypadku artefaktów krzemiennych metoda ta ma zastosowanie jedynie do materiałów przepalonych. Jej zaletą jest to, że wskazuje bezpośrednio na aktywność ludzi, czyli użytkowanie przez nich ognisk. Oczywiście, przepalenie artefaktu wskutek naturalnych pożarów, do jakich dochodziło również w przeszłości, nie może być całkowicie wykluczone, ale nie są to sytuacje bardzo częste (por. Alpers-Afil i in. 2007). Do głównych wad tej metody należy jej niszczący charakter.

Warunkiem przydatności wybranych krzemieni/próbek do datowania TL jest ich dostateczne przegrzanie, czyli stwierdzone oddziaływanie temperatury wynoszącej przynajmniej 400°C. Stopień przegrzania krzemieni możemy wstępnie określić na podstawie cech makroskopowych takich jak zabarwienie – czerwone lub różowe, błyszcząca powierzchnia i widoczne na niej pęknięcia. W dalszej kolejności wykonywany jest test, w którym

sprawdzany jest stosunek naturalnej termoluminescencji (NTL) do krzywej blasku (NLT+), powinien on wynosić ok. 370°C. Zewnętrzna powierzchnia próbki (przynajmniej 2 mm grubości) jest usuwana za pomocą piły z ostrzem diamentowym w celu wyeliminowania promieniowania z otaczającego artefakt sedymentu, a pozostały rdzeń (1-4 g) jest kruszony w moździerzu na proszek o średnicy ziaren nieprzekraczających 160 µm.

Metody luminescencyjne zależą w dużej mierze od geologicznej natury stanowiska. W związku z tym procesy jego formowania i ewentualne zaburzenia postdepozycyjne powinny być brane pod uwagę w interpretacji otrzymanego wyniku. Dokładność datowania chronometrycznego stanowiska wynika przede wszystkim z kontekstu depozycji próbki, zależy od środowiska, w którym zalegała oraz od jakości datowanych próbek, tj. stopnia ich przegrzania. Wynik datowania podawany jest w postaci *kilo-lat-temu* (*ka*), z odchyleniem standardowym \pm , wahającym się od kilkuset do kilku tysięcy lat (Richter 2007; 2009).

Datowanie TL artefaktów krzemiennych było stosowane z powodzeniem w odniesieniu do mustierskich stanowisk z obszaru Lewantu (Richter 2007), niemieckich z górnego paleolitu, np. Geißenklösterle (Richter i Krbetschek 2007) czy z południowej Afryki, w tym słynnej Jaskini Blombos (Tribolo i in. 2006).

METODY OKREŚLANIA POCHODZENIA SUROWCÓW KRZEMIONKOWYCH

W przypadku artefaktów ze skał krzemionkowych bardzo ważne jest rozpoznanie surowca, z jakiego zostały wykonane. Ma to podstawowe znaczenie w badaniach kontaktów społeczności pradziejowych, ich mobilności, wymiany surowców pomiędzy poszczególnymi grupami, rozpoznania zmian w dostępności do wychodni oraz określenia ewentualnych importów.

W Polsce oraz na terenach ościennych (Czechy, Niemcy, Słowacja i Ukraina) występuje kilka rodzajów surowców krzemionkowych, które były intensywnie użytkowane przez społeczności pradziejowe do wytwarzania narzędzi (ryc. 1). Możemy je ogólnie podzielić na krzemienie narzutowe, które trafiły na obszar ziem polskich wraz z łądolodem, oraz kopalne, pozyskiwane ze złóż *in situ*.



Ryc. 2. Krzemień narzutowy z okolic Gorzowa Wielkopolskiego. Fot. P. Bobrowski

Pierwszy z wymienionych surowców był narażony na liczne modyfikacje stanu zachowania ze względu na daleki transport ze złóż pierwotnych znajdujących się w południowej części Morza Bałtyckiego (Sulgostowska 2016).

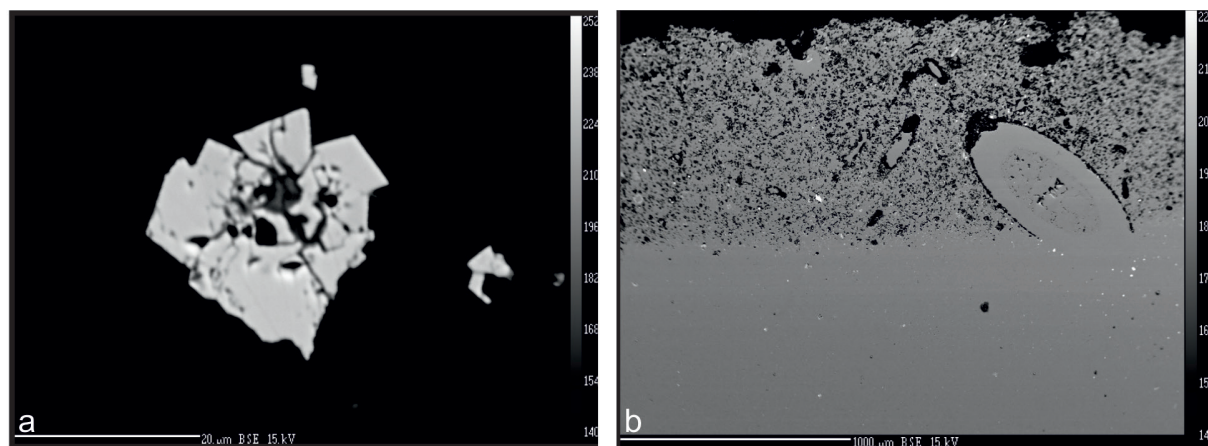
Do niedawna opis surowców krzemionkowych występujących w Polsce ograniczał się głównie do obserwacji makroskopowych (Krukowski 1920; 1923; Samsonowicz 1923; Schild 1971; 1976; Balcer 1976; Kaczanowska i Kozłowski 1976; Kaczanowska i Lech 1977; Kozłowski i Pawlikowski 1989; Lech 1980; Pelisiak 1987; Budziszewski i Michniak 1983; Michniak 1980; Schild i Sulgostowska 1997; Kamińska-Szymczak i Szymczak 2002; Pieńkowski i Gutkowski 2004; Krajcarz i Krajcarz 2009; Přichystal 2009; 2013; Krajcarz i in. 2012), a klasyfikacja opierała się zazwyczaj na kolorze surowca, rozmiarach intruzji organicznych, przezroczystości, charakterze przełamu, kształcie bryły krzemiennej i rodzaju kory (Schild 1971; 1976).

W niektórych przypadkach przeprowadzano ogólną analizę mikroskopową cienkich szlifów (płytek) z próbek krzemiennych za pomocą mikroskopu

polaryzacyjnego (por. Gunia i in., w tym tomie) (Schild 1971; Přichystal 2009; 2013) i skaningowego mikroskopu elektronowego (Kamińska-Szymczak i Szymczak 2002; Kamińska i in. 1993).

Ostatnie lata przyniosły jednak dużą zmianę w tej kwestii. Realizowanych jest wiele projektów wykorzystujących różne metody instrumentalne do określania rodzajów skał krzemionkowych, ze szczególnym uwzględnieniem dokładniejszej charakterystyki cech diagnostycznych krzemienia czekoladowego czy obsydianu (Hughes i Werra 2014; Hughes i in. 2016; Hughes i in. 2018; Kabaciński i in. 2015; Sobkowiak-Tabaka i in. 2015; Werra i in. 2015).

Ogólnie metody te możemy podzielić na inwazyjne (wymagające częściowego lub całkowitego zniszczenia próbki) i nieinwazyjne, które nie wpływają na stan zachowania artefaktu. Kluczowe jest jednak posiadanie odpowiedniej próbki, z potencjalnej lokalizacji źródłowej, aby móc porównać otrzymane wyniki z materiałem referencyjnym. Poniżej scharakteryzowane zostaną najczęściej wykorzystywane metody służące do określania pochodzenia surowców krzemionkowych.



Ryc. 3. Zdjęcia wykonane pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a – agregacja pirytu z apatitem; b – igła jeżowca zastąpiona przez chalcedon (na podstawie Sobkowiak-Tabaka i in. 2016)

METODY INWAZYJNE

Wśród metod inwazyjnych wyróżnić należy przede wszystkim instrumentalną neutronową analizę aktywacyjną (ang. *instrumental neutron activation analysis*, INNA) oraz technikę ablacji laserowej połączoną ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry with laser sampling*, LA-ICP-MS).

Pierwsza z nich (INAA) pozwala na dokładne zbadanie, ilościowe i jakościowe, udziału głównych pierwiastków i pierwiastków śladowych. Metoda ta opiera się na przemianie jąder atomów różnych pierwiastków z danej próbki przez bombardowanie ich neutronami, w wyniku czego powstają nietrwałe izotopy radioaktywne. Izotopy te mają charakterystyczny okres połowicznego rozpadu i rozpadają się na izotopy trwałe, emitując promieniowanie gamma. W celu identyfikacji poszczególnych pierwiastków mierzy się energię dla każdego z nich. Analizie podlegają zazwyczaj próbki o wadze 10–50 mg, w formie proszku lub wiórków, co wymaga zniszczenia przynajmniej części artefaktu (Glascock i Neff 2003). Niestety, wszystkie badane w ten sposób próbki pozostają radioaktywne przez wiele lat.

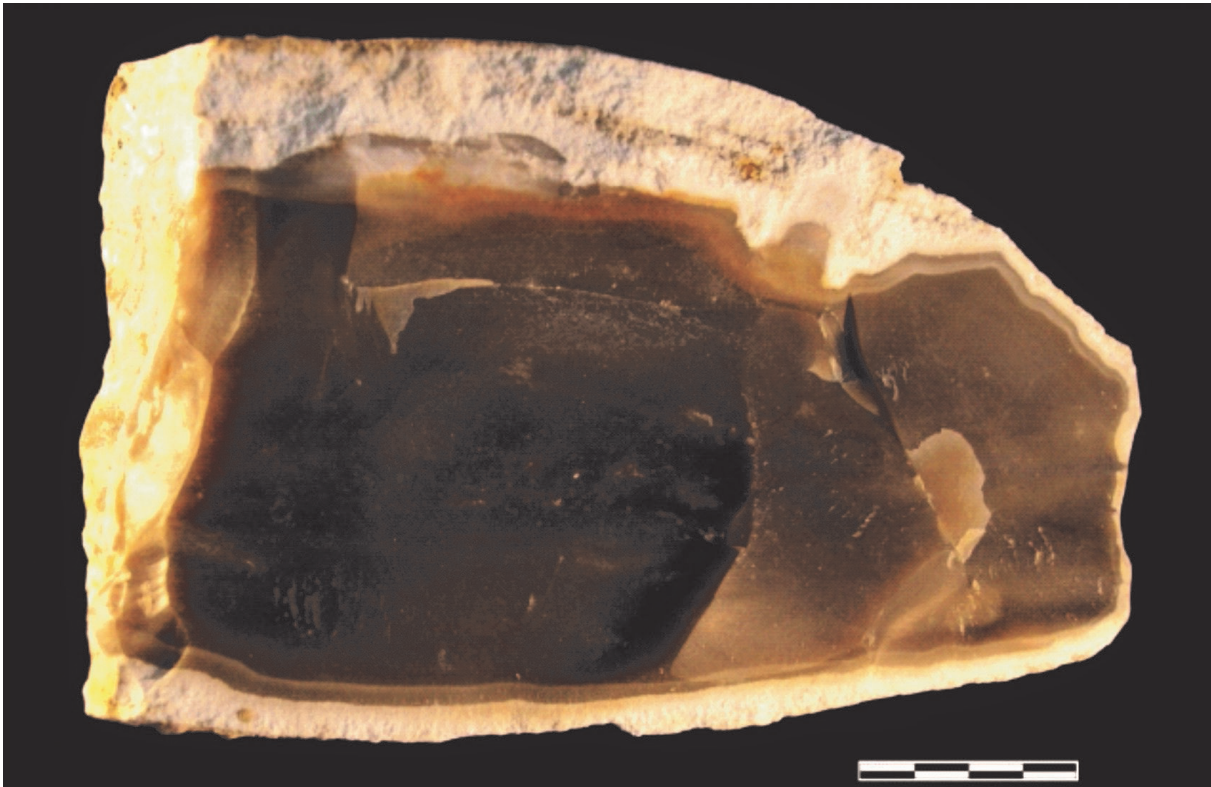
Metoda INNA została wykorzystana w badaniach krzemienia „pasiastego”, pozyskanego z okolic Pęgowa (Kabaciński i Sobkowiak-Tabaka 2016).

Druga z metod (LA-ICP-MS) – ablacja laserowa połączona ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej – jest metodą bardzo czułą diagnostycznie. Próbkę wycina się prostopadle do powierzchni zewnętrznej artefaktu, a następnie uzyskane w ten sposób

fragmenty są polerowane i myte w myjce ultradźwiękowej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Szczegółowy opis metody został zamieszczony w artykule Moroni i Petrelli (2005). Za jej pomocą ustalono m.in. pochodzenie artefaktów społeczności kultury aszelskiej i mustierskiej ze środkowych Włoch (Moroni i Petrelli 2005) oraz wytworów społeczności kultury magdaleńskiej ze wschodniej Anglii (Pettitt i in. 2012). Ponadto analizy LA-ICP-MS skałek znajdujących się w Muzeum Archeologicznym w Krakowie wykazały, że pochodzą one z rejonu Meusnes we Francji, a nie z Żelkowa (Jura Krakowsko-Częstochowska), jak pierwotnie sądzono (Werra i in. 2019).

Krzemienie mogą być również badane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), zwłaszcza gdy obiekty (składniki masy krzemionkowej) przeznaczone do analizy są zbyt małe (<2 µm), do obserwacji pod mikroskopem optycznym. Analiza taka umożliwia rozpoznanie jednorodnych ziaren, niejednorodnych odłamków skalnych czy składników gleb. Obserwacja względnych zmian chemicznych powierzchni odbywa się z wykorzystaniem sondy elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), czułych na zmiany średniej liczby atomowej (Goldberg i Macphail 2011: 362). Próby muszą być jednak przygotowane w postaci szlifów mikroskopowych albo pokryte/napylone wcześniej złotem lub węglem i osadzone w specjalnych oprawkach.

Mikroanaliza z sondą elektronową (ang. *electron probe micro analysis*, EPMA) w odniesieniu do badania składu mineralnego krzemienia zapewnia wysoką dokładność jakościową i ilościową oraz



Ryc. 4. Bryłka krzemienia czekoladowego. Fot. D. Werra

pomaga w identyfikacji pierwiastków dodatkowych. Podobnie jak w przypadku zastosowania SEM próbki muszą być przygotowane w postaci szlifów i analizowane w mikroprobówce elektronowej (Goldberg i Macphail 2011: 363).

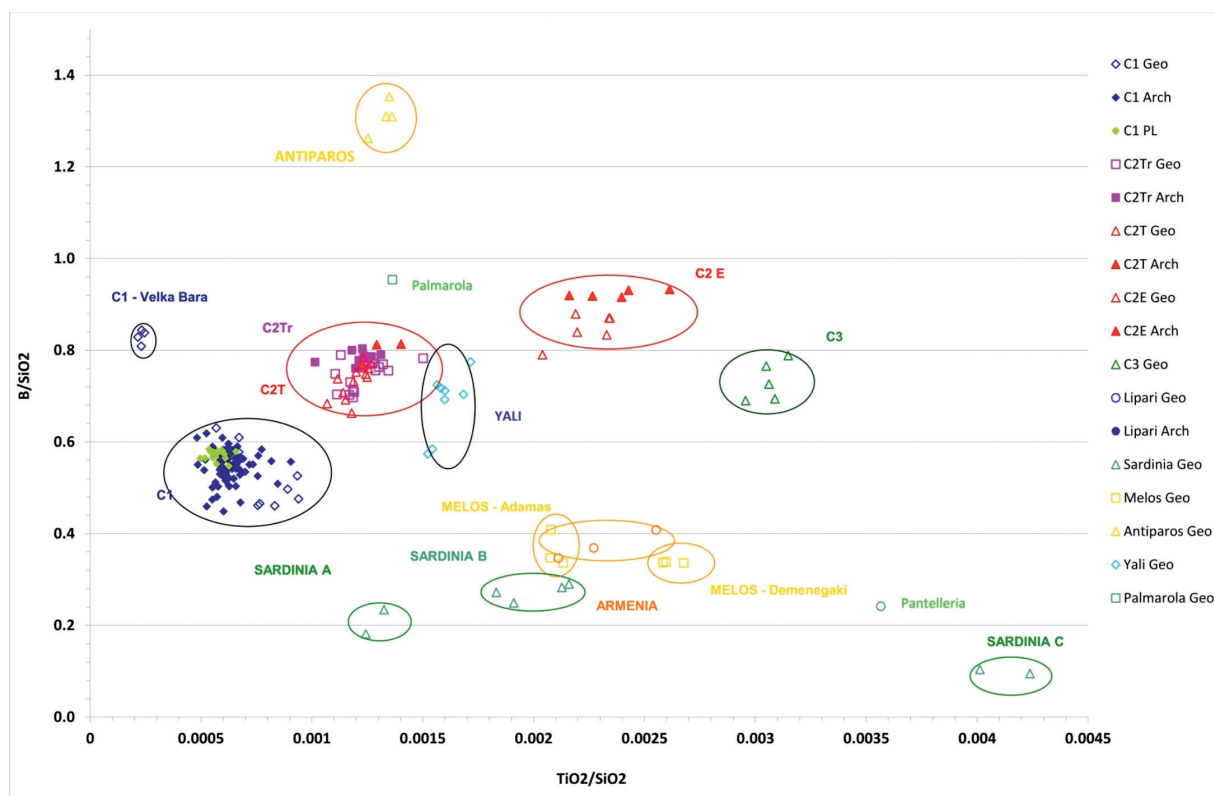
Obie z opisanych powyżej metod zostały zastosowane w badaniu pochodzenia krzemieni narzutowych z Polski (ryc. 2) i pozwoliły na rozpoznanie w ich składzie kilku minerałów akcesorycznych, takich jak kwarc, piryt (ryc. 3a), apatyt czy kalcyt. Ponadto uchwycone zostały szczątki organiczne całkowicie zastąpione przez kwarc (fosylizacja), do których należały fragmenty dinocyst (schronienia organizmów jednokomórkowych, na podstawie których można ocenić wiek skał), igły jeżowca zastąpione przez chalcedon (ryc. 3b), skrzemionkowane igły gąbek (Sobkowiak-Tabaka i in. 2016).

Do badania proveniencji artefaktów krzemienianych mogą być stosowane również analizy palinologiczne (por. Kołaczek i in., w tym tomie). Umożliwiają one oznaczenie cząsteczek materii organicznej (palinofacji) po usunięciu szkieletu skały (Gedl 1999). Węglany usuwane są za pomocą kwasu solnego, a krzemionka w wyniku zastosowania kwasu fluorowodorowego. Tak wyekstrahowane

pozostałości organiczne w zawiesinie wodnej są przesiewane na sitach nylonowych o średnicy oczek 15 μm , a pozyskany koncentrat utrwalany jest na preparatach mikroskopowych (por. Werra i in. 2015). Badania palinologiczne w badaniu pochodzenia surowców krzemionkowych były wykonywane na Wyspach Brytyjskich (Harding i in. 2004), a ostatnio także w Polsce. Pozwoliły one na rozpoznanie zmienności palinofacji w próbkach krzemienia czekoladowego (ryc. 4) z wychodni Wierzbica „Zeł”, Polany II, Iłża „Krzemieniec” II, Seredzice, Błaziny Górne, co potwierdziło skuteczność tej metody w badaniu dystrybucji skał krzemionkowych (Werra i in. 2015).

METODY NIEINWAZYJNE

Do metod nieinwazyjnych umożliwiających rozpoznanie obecności pierwiastków głównych i śladowych zaliczamy neutronową analizę aktywacyjną opartą na promieniowaniu natychmiastowym (ang. *prompt gamma activation analysis*, PGAA) i analizę rentgeno fluorescencyjną z dyspersją energii (ang. *energy-dispersive X-ray fluorescence analysis*, ED XRF).

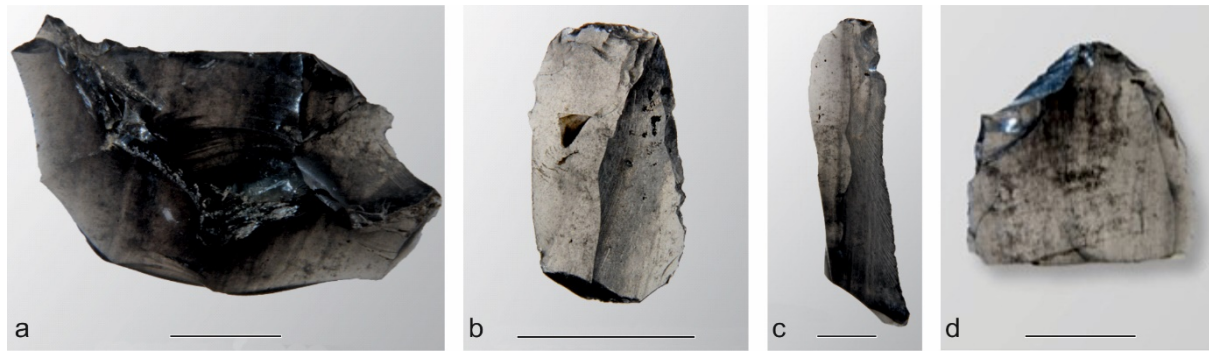


Ryc. 5. Klasyfikacja surowca dla późnopalaeolitycznych artefaktów obsydianowych z Polski na podstawie zawartości tlenu boru i tytanu (na podstawie Sobkowiak-Tabaka i in. 2015)

Podczas analizy PGAA wykonuje się jednocześnie napromienianie artefaktów oraz wykrywanie szybkich i opóźnionych fotonów gamma (Révay i Belgya 2004). Metoda PGAA umożliwia rozpoznanie pierwiastków głównych, takich jak H, Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn i Fe oraz niektórych pierwiastków śladowych, w tym B, S, Cl, Cr, Sm i Gd, a czasem także Sc, V, Cr, Co, Ni, Cd, Nd, Sm i Eu. Koncentracje głównych składników są podane w formie tlenku. Oprócz głównych komponentów PGAA jest jedną z niewielu metod oznaczania wodoru, jak również z wysoką czułością, boru i chloru jako pierwiastków śladowych. Po umieszczeniu artefaktów w reaktorze jądrowym są one napromieniane wiązką zimnych neutronów przez określony czas (im mniejszy artefakt, tym potrzebne jest dłuższe napromienianie), aby uzyskać liczbę oznaczeń umożliwiających obliczenie stężenia większości głównych i niektórych śladowych pierwiastków (Kasztovsky i in. 2008). Porównanie otrzymanych rezultatów analizy artefaktów schyłkowopaleolitycznych wykonanych z obsydianu ze stanowiska 2 w Cichmianie (pow.

kolski) (por. ryc. 5, 6) oraz neolitycznych ze stanowiska 5 w miejscowości Rudna Wielka (pow. rzeszowski) z materiałami referencyjnymi zgromadzonymi w Centre for Energy Research Hungarian Academy of Sciences umożliwiło ustalenie źródła pochodzenia surowca i wskazanie wychodni słowackich jako miejsca, z którego pozyskiwano materiał (Sobkowiak-Tabaka i in. 2015; Kabaciński i in. 2015).

Analiza ED XRF polega na napromienieniu próbki wiązką promieni, pobudzającą elektrony na wewnętrznych powłokach wszystkich atomów obecnych w warstwie powierzchniowej. Elektrony przeskakują wówczas na wyższe powłoki, jednak wracają natychmiast na swoje pozycje wyjściowe, emitując przy tym energię, którą można zmierzyć. Dzięki temu możliwa jest identyfikacja pierwiastków obecnych w próbce. Pozwala ona na identyfikację 9 głównych i kilku pierwiastków śladowych. Podobnie jak w przypadku metody PGGA otrzymane wyniki porównywane są z materiałami referencyjnymi, a o powiązaniu artefaktu z konkretną wychodnią surowca decyduje zbieżny skład pierwiastkowy.



Ryc. 6. Cichmiana, stan. 2, pow. kolski. Schyłkowopaleolityczne artefakty wykonane z obsydianu: a – fragment zatępca pierwotnego; b – półtylczak mikrolityczny; c – wiór retuszowany; d – fragment wióra od rdzenia jednopiętowego (na podstawie Sobkowiak-Tabaka i in. 2015 z modyfikacjami), skala 1 cm. Fot. P. Szejnoga

Niewątpliwą zaletą tej metody jest jej niedostruacyjny charakter oraz to, że analizie mogą podlegać artefakty o średnicy 1 mm! Próbkę nie wymagają specjalnego przygotowania do badań, a czas jej wykonania wynosi kilka minut. Istotnym ograniczeniem tej metody jest zastrzeżenie, że próbka nie może być pokryta patyną, ani też zawierać żadnych fosyliów i elementów wapiennych, pochodzących z muszli morskich (ryc. 7), co jest częstym składnikiem krzemienia (Hughes i in. 2010; 2012).

Zastosowanie metody ED XRF pozwoliło na rozpoznanie pochodni obsydianów w odniesieniu do artefaktów paleolitycznych i mezolitycznych z terenu Polski (Hughes i Werra 2014; Hughes i in. 2018), wykonanych z krzemienia czekoladowego (Hughes i in. 2016) czy artefaktów, wykonanych z surowców występujących na Litwie i Białorusi (Hughes i in. 2011).

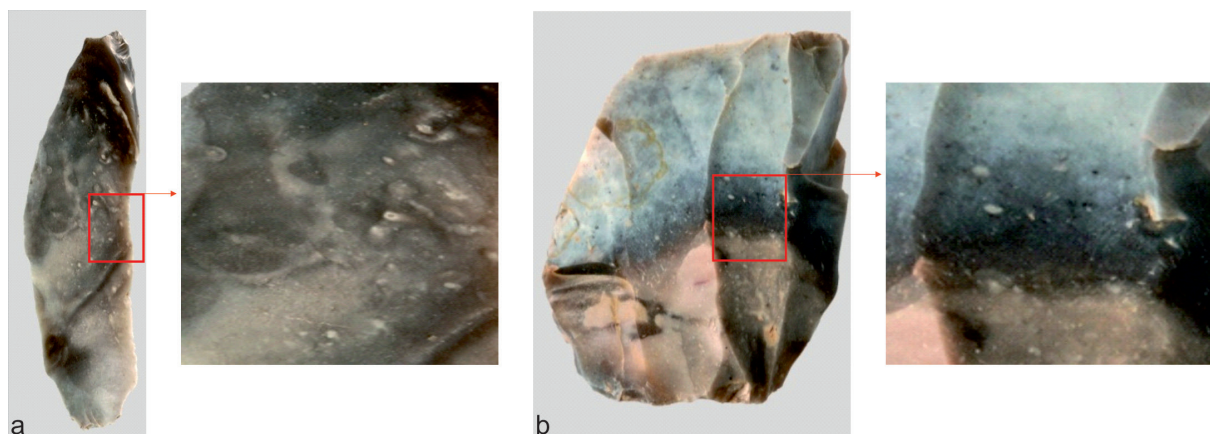
Do innych metod nieinwazyjnych należy rentgenowska analiza fluorescencyjna wzbudzana cząsteczkami naładowanymi (ang. *proton-induced X-ray emission*, PIXE). Jest ona oparta na emisji promieniowania rentgenowskiego i polega na wzbudzaniu promieniowania wiązką protonów z akceleratora cząstek naładowanych. Technika ta jest stosowana do określania składu pierwiastkowego próbki i – podobnie jak wyżej opisane metody – wymaga odniesienia otrzymanych rezultatów do bazy referencyjnej. Pozwala ona na badanie bardzo małych powierzchni artefaktów. Jest to metoda niewymagająca wysokich nakładów finansowych i jest bezpieczna dla badanych przedmiotów (Renfrew i Bahn 2002: 345).

BADANIA POZOSTAŁOŚCI ORGANICZNYCH NA KRZEMIENIACH

W ostatnich latach coraz powszechniejsze jest traktowanie wytworów kamiennych jako potencjalnych nośników informacji o opracowywanych za ich pomocą materiałach organicznych (badania skrobi, fitolitów czy sierści lub piór zwierząt i wielu innych), co przyczynia się m.in. do lepszej znajomości pokarmu wykorzystywanego w pradziejach.

„Płukanie pyłku”

Badania palinologiczne są podstawową analizą stosowaną w rekonstrukcji przeszłego środowiska przyrodniczego (Kończak i in., w tym tomie). Analogiczne badania możemy zastosować w odniesieniu do artefaktów wykonanych z surowców krzemionkowych i niekrzemionkowych, nazywane techniką „płukania pyłku”, ang. *pollen washes* (PW). Metoda ta została opracowana w Stanach Zjednoczonych w latach 70. XX w. Jej celem było odzyskanie i analiza pyłku osadzonego w porowatej powierzchni wytworów, takich jak moździerze, tłuczki i pojemniki na żywność, aby rozpoznać wykorzystanie roślin przez prehistoryczne społeczności południowo-zachodniej Ameryki (Miras i in. 2018). „Płukanie pyłku” pozwala na poznanie konsumpcji i użytkowania roślin przez dawne społeczności oraz zbadać funkcje artefaktów służących do przetworstwa roślin, ich pozyskiwania i przechowywania.



Ryc. 7. Mikrofosylia obecne w artefaktach wykonanych z krzemienia narzutowego, uniemożliwiające wykonanie analiz ED XRF: a – wiór; b – rdzeń. Fot. I. Sobkowiak-Tabaka

Dzięki tej metodzie możemy badać pozostałości organiczne (głównie w pojemnikach ceramicznych), skrobię oraz fitolity.

Procedura przygotowania próbek została opracowana przez Geiba i Smitha (2008) z modyfikacjami dokonanymi przez zespół Y. Mirasa (2018). Płukanie wykonywane jest osobno dla powierzchni użytkowych i nieużytkowych wytworu oraz z sedymentów, w którym zalegał, co pozwala na porównanie otrzymanych wyników. Powierzchnie artefaktów przemycane są za pomocą szczoteczki gorącą wodą destylowaną i 10% roztworem kwasu chlorowodorowego. W celu przyspieszenia procesu można dodać dimetylosulfotlenek (DMSO), który jest penetranem i rozpuszczalnikiem. W celu uzyskania lepszego efektu, po wstępnym myciu szczoteczka, zespół Y. Mirasa stosuje wysokociśnieniowy (od 3 do 4 barów) turbinowy pistolet natryskowy, by wnikać we wszystkie nierówności powierzchni. Pistolet wypełnia się opisanym powyżej roztworem czyszczącym. Pozyskany w ten sposób płyn wzbogaca się znany stężeniem tabletek z zarodnikami *Lycopodium* i przesiewa przez sito o średnicy oczek 0,18 mm, a następnie odwirowuje. Po oznaczeniu objętości osadu zostaje on poddany dalszej obróbce kwasem fluorowodorowym, po czym następuje separacja grawitacyjna z ciężką cieczą (bromek cynku o ciężarze właściwym 2,0) i acetoliza. W badaniu otrzymanej zawiesiny wykorzystuje się analogiczne metody jak w przypadku analiz palinologicznych (por. też Kołaczek i in., w tym tomie).

Metoda PW została po raz pierwszy zastosowana w analizie materiałów ze stanowisk europejskich na stanowisku Abri du Maras (SE Francja), datowanym na ok. 90 tys. lat temu, na którym bytował *Homo sapiens neanderthalensis*. Badaniom poddano 8 artefaktów krzemienianych, które pozwoliły na rozpoznanie na ich powierzchni obecności tzw. niepalinomorów (ang. *non-pollen palynomorphs*, NPP – por. Kołaczek i in., w tym tomie), tj. grzybów endofitycznych żyjących w komórkach roślin. Udokumentowano obecność takich roślin zielnych jak turzyce oraz drzew – olchy czarnej, wykorzystywanych do różnych aktywności podejmowanych przez *Homo sapiens neanderthalensis* (Miras i in. 2020).

Skrobia

Węglowodany, tłuszcze, białka, minerały i witaminy to podstawowe składniki potrzebne człowiekowi do życia.

Głównym węglowodanem w diecie człowieka jest skrobia, niezależnie od okresu, regionu czy klimatu, w jakim żył. Stąd analizy skrobi mają podstawowe znaczenie w rozpoznaniu roli diety roślinnej w pożywieniu (Barton i Torrence 2020; Henry 2020).

Ostatnie badania wskazują, że udział roślin w diecie miał ogromny wpływ na rozwój współczesnego człowieka (Van Peer i in. 2003). Nie do przecenienia jest też rola pokarmu roślinnego w diecie *Homo sapiens neanderthalensis* (Hardy i Moncel

2011), uznawanego wcześniej za wybitnego mięsożercę (Power i in. 2018).

Granulki skrobi mogą występować w wielu kontekstach – w nawarstwieńcach (strefa tropikalna i sucha), na powierzchni narzędzi i pojemników wykonanych z różnych surowców (krzemionkowe i niekrzemionkowe, metale, wypalona glina), a także jako elementy osadów organicznych, koprolitów, kamienia nazębnego czy pokarmów (Barton i Torrence 2020).

Ich maksymalny wymiar nie przekracza 50 μm , zatem powinny być oglądane w formie przygotowanych wcześniej preparatów w świetle przechodzącym, przy powiększeniu 200 \times lub większym. W tym celu artefakty są myte w myjce ultradźwiękowej, a uzyskaną ciecz odwirowuje się lub odparowuje w celu uzyskania większego stężenia rezyduów. Można również zastosować metodę wypłukiwania osadów. Na niewielkiej powierzchni artefaktu, np. o średnicy 1 cm, umieszcza się wodę, a następnie zbiera powstały płyn za pomocą pipety. Czynność tę należy wielokrotnie powtarzać, a ciecz gromadzić w tym samym pojemniku (Henry 2020).

Obserwowane granulki charakteryzują się obecnością wyraźnego ciemnego „krzyża ekstynkcji” (Fullagar 2006), zwanego też „krzyżem maltańskim” (Gott i in. 2006). Wielkość, kształt, znaczek, cechy powierzchni, koncentryczne pierścienie wzrostu i charakter krzyża pomagają w identyfikacji taksonomicznej roślin, czasami na poziomie gatunku (Hall i in. 1989).

W ostatnich latach dynamicznie rozwija się identyfikacja pozostałości skrobi na narzędziach kamiennych i krzemiennych, czego przykładem mogą być liczne publikacje dotyczące paleolitycznych i neolitycznych narzędzi służących do obróbki roślin i tłuczków, za pomocą których rozgniatało się bulwy, kłącza czy korzenie roślin (np. Revedin i in. 2010; Hardy i Moncel 2011; Yang i in. 2014; Beneš i in. 2015; Skakun i in. 2017; Longo i in. 2021).

Fitolity

W ostatnim czasie intensywnie rozwijają się także analizy pozwalające wykazać obecność fitolitów na powierzchni artefaktów krzemiennych i kamiennych.

Fitolity to twory krzemionkowe występujące wewnątrz komórek roślinnych, z reguły nieprzekraczające 50 μm . Ich tworzenie się związane jest z wytrącaniem się krzemionki z wody pobieranej przez rośliny. Po raz pierwszy zostały opisane w 1. połowie XIX w. przez niemieckiego botanika C.G. Ehrenberga, któremu K. Darwin przesłał do oznaczenia próbki pyłu, opadłego na okręt „Beagle” w czasie jego słynnej podróży. Formacje krzemionkowe C.G. Ehrenberg nazwał fitolitaria, co można przetłumaczyć z greki jako kamienie uformowane w roślinach („*fiton*” = roślina i „*lithos*” = kamień).

Fitolity mogą być tworzone przez szczawian wapnia lub opal i gromadzić się naturalnie w środowiskach, takich jak paleogleby, jeziora i inne naturalne archiwa. Ponadto można je znaleźć na wspomnianej już powierzchni i krawędziach wytworów z surowców skalnych, np. na żarnach, narzędziach do ścinania zbóż, wewnątrz kamienia nazębnego, pozostałości organicznych na ceramice lub krzemieniach, wewnątrz ceramiki i w polepie (Polcyn i in. 2005; Cabanes 2020). Analiza fitolitów pozwala na rozpoznanie diety dawnych społeczności, kwestii związanych z udomowieniem i przetwórstwem roślin, a także takich zagadnień, jak paliwo wykorzystywane do palenia ognisk i identyfikacja upraw żniwnych (Ryan 2014).

W celu rozpoznania gatunków roślin, które zostały poddane obróbce narzędziami krzemiennymi, możemy prowadzić analizy dwiema metodami: „na sucho” bezpośrednio na krzemieniu pod mikroskopem optycznym w świetle o dużym powiększeniu (1000 \times) i pod skaningowym mikroskopem elektronowym (ryc. 8a) i „na mokro”. Druga z metod wymaga zaawansowanej obróbki laboratoryjnej, w której artefakt poddawany jest wstępnej obróbce detergentem w celu rozluźnienia osadu, a następnie zalewany kwasem solnym i gotowany w łaźni wodnej z dodatkiem kwasu azotowego. Następnie próbka, podobnie jak w przypadku metody PW, zalewana jest ciężkim płynem (bromek cynku) i odwirowywana (por. szerzej Polcyn i in. 2005; Piperno 2006). Kropla uzyskanej zawiesiny przenoszona jest na szkiełko podstawowe, a po dodaniu kropli balsamu kanadyjskiego nakładane jest szkiełko nakrywkowe. Tak przygotowany preparat analizowany jest pod mikroskopem o dużym powiększeniu (przynajmniej 500 \times), w świetle przechodzącym (ryc. 8b).

Badania fitolitów, występujących na artefaktach kamiennych, służące rozpoznaniu diety

i przetwórstwa roślinnego dla celów nieżywieniowych (wykonywanie pojemników roślinnych, mat, plecionek, sznurków, czy nawet odzieży) są wciąż dość rzadkie w Europie, z wyjątkiem prac przygotowanych przez B.L. Hardy'ego i jego współpracowników (Hardy 2009; Hardy i Moncel 2011; Hardy i in. 2001; 2013; 2020), a ostatnio także N.N. Skakun i współautorów (2019). W Polsce jedyną publikacją opisującą obecność fitolitów zbóż i traw dzikich na krzemiennych narzędziach identyfikowanych z aktywnością społeczności kultury pucharów lejkowatych ze stanowiska w Polwicy (Śląsk) jest praca B. Kufel-Diakowskiej i in. (2019).

Dziegieć

Do często obserwowanych na powierzchni artefaktów krzemiennych pozostałości organicznych należy dziegieć (por. Krueger, w tym tomie) – efekt suchej destylacji drewna. Najczęściej spotykaną formą dziegiu w materiale archeologicznym jest substancja wytwarzana z kory brzozy lub sosnowej (Kozowyk i in. 2017). Substancja ta była wykorzystywana jako lepiszcz służące do mocowania narzędzi w oprawach organicznych (drewnianych lub kościanych/rogowych?), co zwiększało ich efektywność. Dziegieć obserwowany pod mikroskopem może przyjmować kształt małych gładkich kropli lub spękanego błota (Fullagar 2006). Najstarsze znane kamienne narzędzia z pozostałościami dziegiu pochodzą z Włoch (kamieniołom Campitello) i datowane są na ok. 200 tys. lat temu, kiedy w Europie bytował *Homo sapiens neanderthalensis* (Mazza i in. 2006). Bryłki smoły i pozostałości lepiszcz wystąpiły również na stanowiskach neandertalskich z Niemiec, datowanych na ok. 120 (Pawlik i Thissen 2011) i 80 tys. lat temu (Koller i in. 2001).

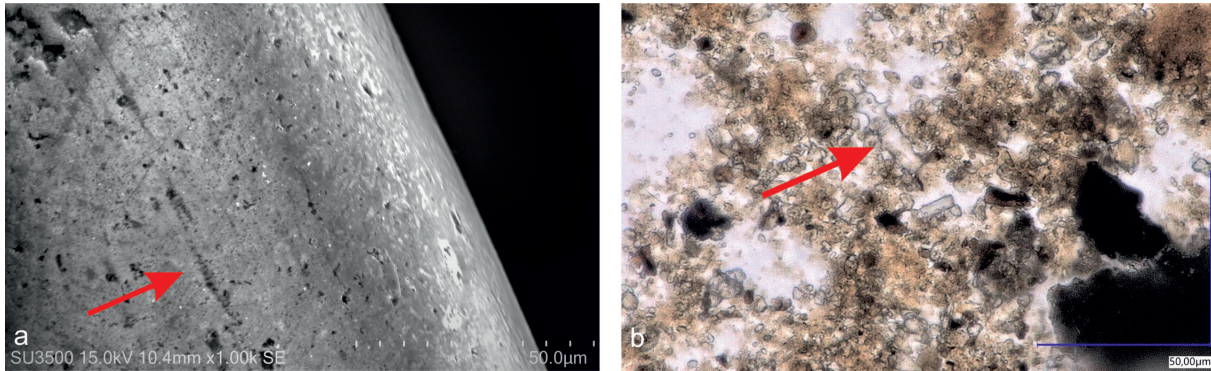
Inne pozostałości organiczne

Do innych pozostałości możliwych do zaobserwowania na narzędziach wykonanych z surowców kamiennych należą tkanki zwierzęce, takie jak krew, kości, mięśnie, lipidy, tłuszcze, kolagen i muszle. Mają one charakterystyczne struktury komórkowe widoczne mikroskopowo, które są trudne do zaobserwowania bez specjalistycznej obróbki biochemicznej.

Krew jest tkanką łączną o kilku wyraźnie wyodrębnionych strukturach, do których należą czerwone i białe krwinki. Dojrzałe krwinki czerwone ssaków nie mają jądra, a ich wielkość może być wskaźnikiem taksonomicznym (Andrew 1965). Badania pozostałości krwi na artefaktach archeologicznych datuje się na lata 80. XX w., jednak od samego początku ich wyniki budziły kontrowersje (Smith i Willson 2005). Pierwsze badania zostały przeprowadzone na próbie ponad 100 narzędzi datowanych pomiędzy 1000 a 6000 lat temu, z czterech stanowisk z Północnej Ameryki. Analizy wykonano za pomocą plastikowych pasków „Chemstrips”, które reagowały na kontakt z hemem zawierającym żelazo, i zmieniały kolor, co miało wskazywać na obecność krwi. Artefakty te zostały poddane dalszym badaniom za pomocą roztworu o wysokiej zawartości soli, co spowodowało uformowanie kryształów z molekuł krwi. Analiza kryształów wykazała, że krew pochodziła od ludzi i zwierząt: karibu, jeleni, łosi, królików, owiec, niedźwiedzi grizzly, lwów morskich i wiewiórek. Niestety, już po publikacji (Loy 1983) okazało się, że paski zaprojektowane, by wykrywać krew w moczu, dają pozytywny wynik także w efekcie kontaktu z glebą pobraną ze stanowisk archeologicznych. Również wyniki badań kryształów nie zostały potwierdzone w następnych próbach.

Obecnie naukowcy są zgodni, że krew może występować na powierzchni narzędzi, ale dokładniejsze badania mające na celu ustalenie jej pochodzenia nie są powszechnie prowadzone ze względu na wątpliwości co do ich wiarygodności (Brown i Brown 2011).

Włosy różnych zwierząt mogą również przetrwać na artefaktach archeologicznych. Ich obecność jest rozpoznana na zabytkach archeologicznych w trakcie obserwacji pod mikroskopem optycznym w świetle odbitym przy powiększeniach rzędu 100× oraz za pomocą SEM. Struktura włosów – mikroskopijny wzór łusek kutykularnych – umożliwia często ich identyfikację gatunkową (Fullagar i in. 1992). Keratyna (cząsteczka tworząca włos, pióro, róg, kopyto, dziób i pazury) ma bładoniebieską dwójłomność w świetle spolaryzowanym poprzecznie (por. Gunia i in., w tym tomie). Cechy te są widoczne przy powiększeniach rzędu powyżej 200×. Charakter łusek, przekrój poprzeczny i struktury wewnętrzne (np. rdzeń



Ryc. 8. Pozostałości fitolitów: a – zdjęcie wykonane pod skaningowym mikroskopem elektronowym; b – zdjęcie preparatu wykonane pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym. Fot. P. Nadobna (a), I. Sobkowiak-Tabaka (b)

włosa – medulla) niektórych włosów zwierzęcych mogą być charakterystyczne dla danego gatunku (Tóth 2017). Podobnie pióra zawierają widoczne mikroskopowo cechy, takie jak haczyki czy promyki, które są diagnostyczne dla danego taksonu (Robertson 2002).

Warto w tym miejscu wspomnieć o wynikach badań B. Hardy'ego i jego zespołu (2011; 2013; 2020), które wskazały na możliwość zaobserwowania na powierzchni artefaktów krzemiennych używanych przez *Homo sapiens* *nenaderthalensis*, sierści zwierzęcej, fragmentów piór ptasich i rybich łusek. Z kolei badania eksperymentalne przeprowadzone przez Hayesa i Rots (2019) wykazały, że podczas analizy mikroskopowej mogą być rejestrowane również szczątki drewna, włókien kolagenowych (zwierzęcych) i wiele innych szczątków (Zupancich 2016).

PODSUMOWANIE

Jeszcze kilkanaście lat temu w badaniu proveniencji surowców krzemionkowych przeważało podejście „makroskopowe”, a badania mikroskopowe stosowane były jedynie w odniesieniu do analizy śladów powstałych na skutek użytkowania artefaktów (por. Pyżewicz, w tym tomie). Dziś analiza geochemiczna krzemieni jest szeroko stosowana w analizie źródeł surowca i wykonanych z nich przedmiotów. Niewątpliwie wpływ na to wywarł rozwój techniki, łatwiejszy dostęp do analiz i spadek ich cen. Największym chyba jednak osiągnięciem ostatnich

lat jest stosowanie całego wachlarza metod w badaniu osadów organicznych umożliwiających rekonstrukcję paleodiety, rozpoznanie technicznego wykorzystania roślin, a także gatunków zwierząt, których tusze były opracowywane za pomocą narzędzi krzemiennych.

LITERATURA

- Alpersen-Afil, N., Richter, D., Goren-Inbar, N. 2007. Phantom hearths and controlled use of fire at Gesher Benot Ya'Aqov, Israel. *Paleoanthropology* 1: 1–15.
- Andrew, W. 1965. *Comparative Hematology*. New York.
- Balcer, B. 1976. Position and stratigraphy of flint deposits, development of exploitation and importance of the Świeciechów Flint in prehistory. *Acta Archaeologica Carpathica* 16: 179–199.
- Barton, H., Torrence, R. 2020. Looking ahead, (w:) R. Torrence, H. Barton (red.), *Ancient starch research*. London-New York: Routledge, 217–223.
- Beneš, J., Vondrovský, V., Šída, P., Divišová, M., Kovačiková, L., Kovárník, J., Vavreček, P. 2015. The Rare Deposition of Neolithic (SBK) Grinding Tools and Longhouse 8 from Hrdlovka (Czech Republic): Analysis and 3D Virtual Reconstruction. *Interdisciplinaria Archaeologica. Natural Sciences in Archaeology* 6(2): 161–179.
- Bluszcz, A. 2000. *Datowanie luminescencyjne osadów czwartorzędowych – Teoria, ograniczenia, problemy interpretacyjne*. Gliwice.
- Bobrowski, P. 2009. The exploitation of local sources of flint on the Polish Plain during Final Palaeolithic, (w:) M. Street, N. Barton, T. Terberger (red.), *Humans, Environment and Chronology of the Late Glacial of North European Plain. Proceedings of Workshop 14 (Commission XXXII) of the 15-th. U.I.S.P.P Congress, Lisbon, September*. Mainz, 141–153.

- Bolewski, A., Budkiewicz, M., Wyszomirski, P. 1991. *Surowce ceramiczne*. Warszawa.
- Bordes, F. 1950. Principes d'une méthode d'étude des techniques de débitage et de la typologie du Paléolithique ancien et moyen. *L'Anthropologie* 54: 19–34.
- Brown, T., Brown, K. 2011. *Biomolecular Archaeology. An Introduction*. Chichester.
- Budziszewski, J., Michniak, R. 1983. Z badań nad występowaniem, petrograficzną naturą oraz prahistoryczną eksploatacją krzemieni pasiastych w południowym skrzydle niecki Magoń-Folwarczyska. *Wiadomości Archeologiczne* 49: 151–190.
- Cabanes, D. 2020. Phytolith Analysis in Paleoecology and Archaeology, (w:) A.G. Henry (red.), *Handbook for the Analysis of Micro-particles in Archaeological Samples*. Cham, 255–288.
- Fedorowicz, S. 2005. Korelacja dat TL i OSL próbek z czterech profili lessowych Polski SE i SW. *Przegląd Geologiczny* 53(11): 1047–1050.
- Fullagar, R. 2006. *Archaeology in Practice. A Student Guide to Archaeological Analyses*. Malden.
- Geib, P.R., Smith, S.J. 2008. Palynology and archaeological inference: bridging the gap between pollen washes and past behavior. *Journal of Archaeological Science* 35: 2085–2101.
- Gedl, P. 1999. Granica kreda-trzeciorzęd w zapisie dinocystowym. *Przegląd Geologiczny* 47(4): 391–394.
- Glascock, M.D., Neff, H. 2003. Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Measurement Science and Technology* 14: 1516–1526.
- Goldberg, P., Macphail, R.I. 2011. *Practical and Theoretical Geoarchaeology*. Oxford.
- Gott, B., Barton, H., Samuel, D., Torrence, R. 2006. Biology of Starch, (w:) R. Torrence, H. Barton (red.), *Ancient starch research*. London-New York, 35–45.
- Hall, J., Higgins, S., Fullagar, R. 1989. Plant residues on stone tools, (w:) W. Beck, A. Clarke, L. Head (red.), *Plants in Australian Archaeology*. Tempus, 1. St Lucia, 136–160.
- Harding, I.C., Trippier, S., Steele, J. 2004. The provenancing of flint artefacts using palynological techniques, (w:) E.A. Walker, F. Wenban-Smith, F. Healy (red.), *Lithics in action: proceedings of Lithic Studies Society Conference Held in Cardiff, September 2000*, red. Lithic Studies Society Occasional Paper 8. Oxford, 78–88.
- Hardy, B.L. 2009. Understanding Stone Tool Function: Methods and Examples from the Aurignacian Levels at Hohle Fels. *Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte* 18: 109–121.
- Hardy, B.L., Kay, M., Marks, A.E., Monigal, K. 2001. Stone tool function at the paleolithic sites of Starosele and Buran Kaya III, Crimea: Behavioral Implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98(19): 10972–10977.
- Hardy, B.L., Moncel, M.-H. 2011. Neanderthal Use of Fish, Mammals, Birds, Starchy Plants and Wood 125–250,000 years ago. *PLoS One* 6(8): e23768.
- Hardy, B.L., Moncel, M.-H., Daujeard, C., Fernandes, P., Béarez P., Descloux, E., Chacon Navarro, M.G., Puaud, S., Galotti, R. 2013. Impossible Neanderthals? Making string, throwing projectiles and catching small game during Marine Isotope Stage 4 (Abri du Maras, France). *Quaternary Science Reviews* 80: 23–40.
- Hardy, B.L., Moncel, M.-H., Kerfant, C., Lebon, M., Bellot-Gurlet, L., Mélard, N. 2020. Direct evidence of Neanderthal fibre technology and its cognitive and behavioral implications. *Scientific Reports* 10(1): 4889.
- Harmand, S. 2015. 3.3-million-year-old stone tools from Lomekwi 3, West Turkana, Kenya. *Nature* 521: 360–315.
- Henry, A.G. 2020. Starch granules as Markers of Diet and Behavior, (w:) A.G. Henry (red.), *Handbook for the Analysis of Micro-particles in Archaeological Samples*. Cham, 97–116.
- Hayes, E., Rots, V. 2019. Documenting scarce and fragmented residues on stone tools: an experimental approach using optical microscopy and SEM-EDS. *Archaeological and Anthropological Sciences* 11: 3065–3099.
- Hughes, R.E., Baltrūnas, V., Kulbickas, D. 2011. Comparison of two analytical methods for the chemical characterization of flint from Lithuania and Belarus. *Geologija* 53(2): 69–74.
- Hughes, R.E., Högborg, A., Olausson, D. 2010. Sourcing flint from Sweden and Denmark. A pilot study employing non-destructive energy dispersive X-ray Fluorescence spectrometry. *Journal of Nordic Archaeological Science* 17: 15–25.
- Hughes, R.E., Högborg, A., Olausson, D. 2012. The chemical composition of some archaeologically significant flint from Denmark and Sweden. *Archaeometry* 54(5): 779–795.
- Hughes, R.E., Werra, D.H. 2014. The source of late Mesolithic obsidian recovered from Rydno XIII/1959, Central Poland. *Archeologia Polski* 59: 31–46.
- Hughes, R.E., Werra, D.H., Siuda, R. 2016. On The Chemical Composition of 'Chocolate' Flint from Central Poland. *Archaeologia Polona* 54: 99–114.
- Hughes, R.E., Werra, D.H., Sulgostowska, Z. 2018. On the sources and uses of obsidian during the Palaeolithic and Mesolithic in Poland. *Quaternary International* 468: 84–100.
- Kabaciński, J., Sobkowiak-Tabaka, I. 2016. Newly Discovered Source of "banded Flint" in the Polish Lowland. *Archaeologia Polona* 54: 51–65.
- Kabaciński, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Kasztovszky, Zs., Pietrzak, S., Langer, J.J., Biró, K.T., Maróti, B. 2015. Transcarpathian influences in the Early Neolithic of Poland. A case study of Kowalewko and Rudna Wielka sites. *Acta Archaeologica Carpathica* 50: 5–32.

- Kaczanowska, M., Kozłowski, J. K. 1976. Studia nad surowcami krzemiennymi południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. *Acta Archaeologica Carpathica* 16: 201–219.
- Kaczanowska, M., Lech, J. 1977. The Flint Industry of Danubian Communities North of the Carpathians. *Acta Archaeologica Carpathica* 17: 5–28.
- Kamińska, J., Mycieleska-Dowgiałło, E., Szymczak, K. 1993. Preliminary results of scanning electron microscopy studies of naturally damaged surfaces of flint artifacts from site Burdeniszki 4, Suwalki voivodship. *Studia Archeologiczne* 22: 3–11.
- Kamińska-Szymczak, J., Szymczak, K. 2002. Powierzchnie świeżych przełamów wybranych surowców krzemiennych z terenów Polski obserwowanych przy użyciu SEM, (w:) B. Matraszek, S. Sałaciński (red.), *Krzemień świeciechowski w pradziejach. Materiały z konferencji w Ryń, 22–24.05.2000, Studia nad gospodarką surowcami krzemiennymi w Pradziejach* 4, Warszawa, 297–306.
- Kasztovszky, Z., Biró, K.T., Markó, A., Dobosi, V. 2008. Cold neutron prompt gamma activation analysis – a non-destructive method for characterization of high silica content chipped stone tools and raw materials. *Archaeometry* 50(1): 12–29.
- Koller, J., Baumer, U., Mania, D. 2001. High-tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified. *European Journal of Archaeology* 4: 385–397.
- Kozłowski, J.K., Pawlikowski, M. 1989. Investigations into the northern lithic raw materials in Upper Silesia, Poland. *Prace Archeologiczne* 43: 17–46.
- Kozowyk, P.R.B., Soressi, M., Pomstra, D., Langejans, G.H.J. 2017. Experimental methods for the Palaeolithic dry distillation of birch bark: implications for the origin and development of Neandertal adhesive technology. *Scientific Reports* 7(8033): 1–9.
- Krajcarz, M.T., Krajcarz, M. 2009. The outcrops of Jurassic flint raw materials from south-western margin of the Holy Cross Mountains. *Acta Archaeologica Carpathica* 44: 183–19
- Krajcarz, M.T., Krajcarz, M., Sudoł, M., Cyrek, K. 2012. From far or from near? Sources of Kraków-Częstochowa banded and chocolate silicite raw material used during the stone age in Biśnik Cave (southern Poland). *Anthropologie* 50(4): 411–425.
- Król, P. (red.). 2009. *Historia krzemienia*. Kielce.
- Krukowski, S. 1920. Pierwociny krzemieniarskie górnictwa, transportu i handlu w holocenie Polski. Wnioski z właściwości surowców i wyrobów. *Wiadomości Archeologiczne* 5: 185–206.
- Krukowski, S. 1923. Sprawozdanie z działalności państwowego konserwatora zabytków prehistorycznych na okrąg kielecki w r. 1922. *Wiadomości Archeologiczne* 8: 64–84.
- Kufel-Diakowska, B., Miazga, B., Łucejko, J., Ribechini, E., Li, W. 2019. Sickles of the Funnel Beaker culture in the light of use-wear and residue analysis. *Sprawozdania Archeologiczne* 71: 219–242.
- De Latour, R. 2009. O skałce krzemiennej słów kilka, (w:) P. Król (red.), *Historia krzemienia*. Kielce, 75–87.
- Lech, J. 1980. Geologia krzemienia jurajskiego-podkrakowskiego na tle innych skał krzemionkowych. Wprowadzenie do badań z perspektywy archeologicznej. *Acta Archaeologica Carpathica* 20: 163–228.
- Liu, L., Wang, J., Levin M.J., 2017. Usewear and residue analyses of experimental harvesting stone tools for archaeological research. *Journal of Archaeological Science: Reports* 14: 439–453.
- Longo, L., Skakun, N.N., Pantyukhina, I.E., Terekhina, V.V., Sorrentino, G. 2021. Aurignacian grinding stone from Surein I (Crimea): “trace-ing” the roots of starch-based diet. *Journal of Archaeological Science: Reports* 38: 102999.
- Loy, T. H. 1983. Prehistoric blood residues: detection on tool surfaces and identification of species of origin. *Science* 220: 1269–1271.
- Mazza, P.P.A., Martini, F., Sala, B., Magi, M., Colombi, M.P., Giachi, G., Landucci, F. 2006. A new Palaeolithic discovery: Tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed. *Journal of Archaeological Science* 33(9):1310–1318.
- Michniak, R. 1980. Petrografia i geneza ciemnych krzemieni z dolnoturońskich osadów okolic Ożarowa nad środkową Wisłą. *Archiwum Mineralogiczne* 36: 83–106.
- Miras, Y., Ejarque, A., Barbier-Pain, D., Corbineau, R., Ledger, P. i in. 2018. Advancing the analysis of past human/plant relationships: methodological improvements of artefact pollen washes. *Archaeometry* 60(5): 1106–1121.
- Miras, Y., Barbier-Pain, D., Ejarque, A., Allain, E., Allué, E. i in. 2020. Neanderthal plant use and stone tool function investigated through non-pollen palynomorphs analyses and pollen washes in the Abri du Maras, South-East France. *Journal of Archaeological Science: Reports* 33: 102569.
- Moroni, B., Petrelli, M. 2005. Geochemical characterization of flint artifacts by inductively coupled plasma mass spectrometry with laser sampling (LA-ICP-MS): Results and prospects. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 5(2): 49–62.
- Muszyński, M. 2008. Skały krzemionkowe, (w:) A. Manecki, M. Muszyński (red.), *Przewodnik do petrografii*. Kraków, 330–349.
- Nachyła, O. 2020. Obsydian i szkło w chirurgii. *Szkło i ceramika* 2(2020): 22–25.
- Pawlik, A. F., Thissen, J. P. 2011. Hafted armatures and multi-component tool design at the Micoquian site of Inden-Altendorf, Germany. *Journal of Archaeological Science* 38: 1699–1708.

- Pawlikowski, M. 1989. On the necessity of standarization of petrological investigations in archaeology, (w:) J.K. Kozłowski (red.), „Northern” (erratic and Jurassic) flint of south Polish origin in the Upper Palaeolithic of Central Europe. Kraków, 7–15.
- Pelisiak, A. 1987. The flint raw material from the central part of the Polish Jura and its utilization in prehistory, (w:) K. Biró (red.), *Proceeding of the 1th International Conference on Prehistoric Flint Mining and Lithic Raw Material Identification in the Carpathian Basin*. Budapest, 123–127.
- Pettitt, P.B., Rockman, M., Chenery, S.R. 2012. The British Final Magdalenian: Society, settlement and raw material movements revealed through LA-ICP-MS trace element analysis of diagnostic artefacts. *Quaternary International* 272–273: 275–287.
- Pieńkowski, G., Gutowski, J. 2004. Geneza krzemieni górnego Oksfordu w Krzemionkach Opatowskich. *Tomy Jurajskie* 2, 29–36.
- Piperno, D.R. 2006. *Phytoliths: a comprehensive guide for archaeologists and paleoecologists*. Lanham.
- Polcyn, M., Polcyn, I., Wasylkowa, K. 2005. Zastosowanie analizy fitolitów w botanice, (w:) M. Lityńska-Zajac, K. Wasylkowa (red.), *Przewodnik do badań archeobotanicznych*. Poznań, 372–385.
- Power, R.C., Salazar-García, D.C., Rubini, M., Darlas, A., Harvati, K., Walker, M., Hublin, J.-J., Henry, A.G. 2018. Dental calculus indicates widespread plant use within the stable Neanderthal dietary niche. *Journal of Human Evolution* 119: 27–41.
- Přichystal, A. 2009. *Kamenné suroviny v pravěku východní části střední Evropy*. Brno.
- Přichystal, A. 2013. *Lithic Raw Materials in Prehistoric Times of Eastern Central Europe*. Brno.
- Renfrew, C., Bahn, P. 2002. *Archeologia. Teorie, metody, praktyka*. Warszawa.
- Revedin, A., Aranguren, B., Becattini, R., Longo, L., Marconi, M., Mariotti Lippi, M. i in. 2010. Thirty thousand-year-old evidence of plant food processing. *PNAS* 107(44): 18815–18819.
- Révay, Z., Belgya, T. 2004. Principles of PGAA method, (w:) G.L. Molnár (red.), *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*. Dordrecht- Boston-New York, 1–30.
- Richter, D. 2007. Advantages and Limitations of Thermoluminescence Dating of Heated Flint from Paleolithic Sites. *Geoarchaeology: An International Journal* 22(6): 671–683.
- Richter, D., 2009. Burnt flint artifacts: A new Thermoluminescence dating technique. *Preistoria Alpina* 44: 39–43.
- Richter, D., Krbetschek M. 2007. A New Thermoluminescence Dating Technique for Heated Flint. *Archaeometry* 48(4): 695–705.
- Robertson, G. 2002. Birds of a feather stick: feather residues on stone artifacts from Deep Creek Shelter, New South Wales, (w:) S. Ulm, C. Westcott, J. Reid, et al. (red.), *Barriers, Borders, Boundaries: Proceedings of the 2001 Australian Archaeological Association Annual Conference*. Tempus, 7. St Lucia, 175–82.
- Rozmus, D., 2020. *Powrót do Laetoli. Z rozważań nad początkami człowieka i prawa*. Kraków.
- Ryan, Ph. 2014. Phytolith Studies in Archaeology. *Encyclopedia of Global Archaeology*. doi 10.1007/9781441904652_2258 (dostęp 20.07.2020).
- Samsonowicz, J. 1923. O złożach krzemieni w utworach jurajskich północno-wschodniego zbocza Gór Świętokrzyskich. *Wiadomości Archeologiczne* 8: 17–24.
- Schild, R. 1971. Lokalizacja prahistorycznych punktów eksploatacji krzemienia czekoladowego na północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Folia Quaternaria* 39: 1–61.
- Schild, R. 1976. Flint mining and trade in Polish prehistory as seen from the perspective of the chocolate flint of central Poland. A second approach. *Acta Archaeologica Carpathica* 16: 147–177.
- Schild, R., Sulgostowska, Z. (red.) 1997. *Man and Flint. Proceedings of the VIIth International Flint Symposium, Warszawa-Ostrowiec Świętokrzyski, September 1995*. Warszawa.
- Schulz, W. 2003. *Geologischer Führer für den norddeutschen Geschiebesammler*. Schwerin.
- Skakun, N., Pantyukhina, I. Terekhina, V., Vostretso, V.Y. 2017. Use-wear and residue analysis of stone tools used by earliest farmers at the Klerk-5 site in Primorye (Russia) (preliminary results). *Cuadernos de prehistoria y arqueología de la Universidad de Granada* 27: 111–120.
- Skakun, N.N., Terekhina, V., Longo, L., Pantyukhina, I. 2019. Contemporary use-wear studies in Archaeology, (w:) Yu. A. Vinogradov, S.A. Vasiliev, K.N. Styepanova (red.), *The Past of Humankind as seen by the Petersburg Archaeologists at the Dawn of the Millenium (to the Centennial of the Russian Academic Archaeology)*. Sankt Petersburg, 157–165.
- Smith, P.R., Wilson, M.T. 2005. Blood Residues in Archaeology, (w:) D.R. Brothwell, A.M. Pollard (red.), *Handbook of Archaeological Sciences*. Chichister, 313–322.
- Sobkowiak-Tabaka, I., Kasztovszky, Z., Kabaciński, J. Biró, K., Maróti, B., Gmeling, K. 2015. Transcarpathian contacts of the Late Glacial Societies of the Polish Lowlands. *Przegląd Archeologiczny* 63: 5–28.
- Sobkowiak-Tabaka, I., Werra, D.H., Hughes, R., Siuda, R. 2016. Erratic Flint from Poland: Preliminary results of petrographic and geochemical analyses. *Archaeologia Polona* 54: 67–82.
- Sudoł-Porczyk, M., Budziszewski, J., Krajcarz, M.T., Jakubczak, M., Szubski, M. 2018. The Chocolate Flint Mines in the Udorka Valley (Częstochowa Upland) – a Preliminary Report on the Field and Lidar Surveys, (w:)

- D.H. Werra, M. Woźny (red.), *Between History and Archaeology Papers in honour of Jacek Lech*. Oxford, 89–102.
- Sulgostowska, Z. 2005. *Kontakty społeczności późnopałajolitycznych i mezolitycznych między Odrą, Dżwiną a Dnieprem. Studium dystrybucji wytworów ze skał krzemionkowych*. Warszawa.
- Sulgostowska, Z. 2016. Krzemieni kredowe – pułapka dla początkujących (i nie tylko badaczy), (w:) W. Borkowski, B. Sałacińska, S. Sałaciński (red.), *Krzemień narzutowy w pradziejach. Materiały z konferencji w "Mądralinie" w Otwocku, 18-20 października 2010*. Warszawa, 11–20.
- Tóth, M. 2017. *Hair and Fur Atlas of Central European Mammals*. Budapest.
- Tribolo, C., Mercier, N., Selo, M., Valladas, H., Loron, J.-L., Reyss, J.-L., Henshilwood, C., Sealy, J., Yates, R. 2006. TL Dating of Burnt Lithics From Blombos Cave (South Africa): Further Evidence For The Antiquity of Modern Human Behaviour. *Archaeometry* 48(2): 341–357.
- Yang, Z., Ma, Z., Li, Q., Perry, L., Huan, X., Wan, Z., Li, M., Zheng, J. 2014. Experiments with lithic tools: understanding starch residues from crop harvesting. *Archaeometry* 56(5): 828–840.
- Valladas, H. 1978. Thermoluminescence dating of burned stones from a prehistoric site. *PACT* 2: 180–184.
- Vang Petersen, P. 2008. *Flint fra Danmarks oldtid*. Vordingborg.
- Van Peer, P., Fullagar, R., Stokes, S., Bailey, R., Steenhoudt, F., Geerts, A., Vanderbeken, T., De Dapper, M., Geus, F. 2003. The Early to Middle Stone Age Transition and the Emergence of Modern Human Behaviour at site 8-B-11, Sai Island, Northern Sudan. *Journal of Human Evolution* 45: 187–193.
- Werra, D., Siuda, R., Grafka, O., Segit, T. 2015. Pierwsze próby charakterystyki geochemicznej i palinologicznej krzemienia „czekoladowego” z kopalni Wierzbica „Zeł”, pow. Radom. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia* 34: 249–270.
- Werra, D.H., Woźny, M., Brandl, M., Hauzenberger, Ch. 2019. History of research and flint exploitation in Żelków (South Poland) – gunflint workshop – the use and meaning of flint in modern times. *Anthropologica et Præhistorica* 128: 57–69.
- Zupancich, A., Nunziante-Cesaro, S., Blasco, R., Rosell, J., Cristiani, E., Venolitti, F. i in. 2016. Early evidence of stone tool use in bone working activities at Qesem Cave, Israel. *Scientific Reports* 6: 37686.

