

Joanna Trąbska*

FERRUGINOUS RED MICRO-ARTEFACTS AS A SOURCE OF ARCHAEOLOGICAL INFORMATION: A STUDY OF SELECTED PALAEOLITHIC SITES AND EXPERIMENTAL RESEARCH

ABSTRACT

Trąbska J. 2012. Ferruginous red micro-artefacts as a source of archaeological information: a study of selected Palaeolithic sites and experimental research. *Sprawozdania Archeologiczne* 64, 17-62.

Red, cherry, orange, yellow and pink ferruginous powders have long been observed on Palaeolithic sites along with solid objects of similar material, which used to be labelled as “ochre” or “haematite”. Artefacts below 5 mm in size can carry abundant information on their provenance and processing (mixing with binders, heating, manufacturing with bone and flint tools, rubbing). Powders from selected Palaeolithic sites (Dzierżysław-35, Wierzawice, Michałów-Piaska, Klissoura, Gönnersdorf, Dolní Věstonice, Stadice, Monruz) were examined with X-ray diffraction, scanning microscopy, micro-chemical analysis, Raman spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. A database of raw materials and archaeological ferruginous objects is under construction.

Key words: hematite, ochre, provenance, processing, Palaeolithic, research, archaeometry, SEM/EDS, XRD, Raman spectroscopy, FTIR

Received: 14.10.2011; Revised: 11.05.2012; Accepted: 5.07.2012

INTRODUCTION

The analysis of artefacts that are less than 5 mm in size (the lower size range is only limited by the resolution of equipment) is one method of archaeological study dealing with ‘micro-remains’ or ‘micro-artefacts’. The scope of this research field has been described in handbooks (Weiner 2010) and is taught at universities.

*Institute of Archaeology, Rzeszów University, Hoffmanowej st. 8, 35-016 Rzeszów, Poland; joanna.trabska@archeologia.rzeszow.pl

This paper presents the research and interpretation of micro-artefacts from some European Palaeolithic sites, especially of very small fragments of red ferruginous rocks, hereafter referred to as ferruginous micro-artefacts or powders. These are defined as fragments less than 5 mm in size. They are not referred to as pigments (dyes) because they could be used for various purposes. The term “powder” refers to a vast number of ferruginous micro-artefacts and describes very fine grained substances with poorly discernible individual features. Under the microscope, and sometimes macroscopically, detailed features of single grains (e.g. shape, colour) become clearly visible.

The use of the terms “ochre” and “hematite” in reference to coloured ferruginous raw materials and artefacts is ambiguous; they should be used only as key words. There are many hematite-bearing rocks which have nothing in common with ochres. Ochre is a name applied for only “some pelitic rocks of residual origin (...), yellow or yellow-brownish clays rich in iron oxides” (Ryka, Maliszewska 1991, 249). This is why the described raw materials and artefacts will be called “ochres” below.

The meaning of red ferruginous materials (large fragments and powders) in the Palaeolithic is important for the interpretation of the contemporary mentality, and has been discussed by many scholars (for example d’Errico 2010) and will not be further mentioned here.

Deposits of powder have been found at Palaeolithic sites together with other larger (i.e. more than 5 mm) red artefacts made of iron compounds. Powders can be concentrated in sediment but are also found on the surface or inner parts of preserved objects (bones, shells, flint tools, stones, etc.). Very specifically ferruginous powders are found as pigments in Palaeolithic paintings but this subject will not be here discussed.

The deposits under discussion might have originated as follows:

- they were intentionally prepared and used to cover the surface (rub into?) of an object that no longer survives (i.e. leather, wooden artefacts, rocks, bones...) or on surfaces that do survive (i.e. paintings),
- they were intentionally prepared, but made for other purposes (for example as glue filler, see Wadley 2005),
- they are the remains of an “ochre-soaked” package, for example, a leather container (Buller 1988; *vide* Wadley 2005, 591),
- as material stored in a form of powder, to be used later,
- they are the fragmented remains of larger artefacts or natural occurrences (e.g. ironpan),
- they were remains of iron compounds accidentally burnt in a fire or are remains of natural fires,
- they are natural concentrations of hardpan, terra rosa, etc.

It can be presumed that the discussed material is:

- a) found in its raw state, unprocessed (as the remains of slaked artefacts),
- b) allochthonous iron compounds of natural origin (for example, aeolian), or natural hardpan or terra rosa, both concise and degraded,
- c) processed.

In the case of processed material this can be characterised in the following way:

- combination of powder with binder (mixing),
- sedimentation (to gain the smallest fraction),
- grinding (with different intensity),
- heating,
- mixing of several different raw materials,
- all processes involved.

The research problems for the analysis of red powders at Palaeolithic sites (and Upper Palaeolithic) can be framed in two basic groups:

a) What is the origin of the materials? How homogeneous are they? What is the variability in the assemblage of type (formation) and macroscopic properties? Are there any powders of natural origin (unprocessed) in the assemblage?

b) Were powders intentionally processed? If yes, then how? How is this evidenced?

These two general questions require two different methodologies. In the first case, it is necessary to identify the types of raw material and to compare it to the database of ferruginous raw material for the study area. For the second question it is necessary to include information not only about bedrocks but also about their weathering products (discussed thoroughly below).

In addition, the approaches to processing of ferruginous powders should be defined – and then we should look for their presence. These criteria are as follows:

- presence of organic substances within powders (for example wax, plant resins, organic glues, animal fat, etc.),
- presence of the micro-remains of other artefacts within powders or in their direct vicinity (bones, flints, plant remains, fireplace ash, etc.),
- specific shape, size and distribution of powders (pyramid ending, curvature, unified size, relation of shape and size with colour, etc.),
- heating.

This work is aimed at providing a description of the phenomena and processes for Upper Palaeolithic archaeological material from various sites (Table 1) examined by the author and colleagues. Another aim is to underline the large amount of information that may be collected from ferruginous micro-artefacts. This paper provides an outline and overview, and source data relating to detailed problems will be discussed in other forthcoming publications.

All the discussed cases demonstrate the issues, which will be explained in detail in the separate papers that are being prepared for publication. This paper is designed to show examples (material found at the sites and raw material) which illustrate methodological problems.

Table 1. The sites with red iron artefacts (incl. powders) examined in this work
Tabela 1. Stanowiska, z których pochodzi badany materiał proszkowy

Site stanowisko	Country kraj	Chronology chronologia	Context kontekst	Reference literatura
Dzierżysław-35	Poland Polska	Magdalenian	dispersed in sediment, concentrated in the pits Proszek rozproszony w sedymencie oraz skoncentrowany w jamach	Ginter <i>et al.</i> 2002
Wierzawice	Poland Polska	Magdalenian	dispersed in sediment Proszek rozproszony w sedymencie	Bobak <i>et al.</i> 2010
Dolní Věstonice (DV I, female burial DV 3) (grób kobiety DV3)	Czech Republic (Moravia) Morawy	Gravettian	dispersed at the bottom of burial Proszek na dnie jamy grobowej	Klima 1963, 1995; M. Oliva, pers. Communication (informacja ustna)
Gönnersdorf	Germany Niemcy	Magdalenian	dispersed in the pits proszek rozproszony w jamach	Terberger 1997
Michałów-Piaska	Poland Polska	Świderien	dispersed in sediment proszek rozproszony w sedymencie	Schild <i>et al.</i> , in press
Monruz	Switzerland Szwajcaria	Magdalenian	dispersed in sediment proszek rozproszony w sedymencie	Plumettaz 2006
Stadice	Czech Republic Czechy	Gravettian	concentrated in sediment large fragments at the site Proszek rozproszony w sedymencie, formujący wyraźny zarys. Duże fragmenty	Vencl 1991
Hostim	Czech Republic (Moravia) Czechy	Magdalenian	large fragments at the site duze fragment na stanowisku	Vencl 1995
Klissoura	Greece Grecja	Aurignacian	cherry powder on the surface of a pebble Wiśniowy proszek na powierzchni otoczaka. Duży fragment	Kaczanowska <i>et al.</i> 2010

METHODS AND MATERIAL

Several methods have been applied. Polarized light microscopy (PLM) was used to examine the shape and size of powders, distance between them, and the presence of other micro-artefacts. This method was used for soil samples which may have contained powders, from which thin-sections were prepared (the presence of powder was confirmed in *ca* 20% of cases). Samples were examined using the Olympus BX51 microscope. The method is destructive, but if the prepared thin-sections are not covered by glass, it will be available for other research, for example, SEM/EDS or Raman spectroscopy.

Use of a Scanning Electron Microscope (SEM) allowed identification of the morphology of raw and processed (heated, ground, etc.) rocks and the micromorphology of hematite, which is almost always different for rocks of different origin. The SEM is used in conjunction with an Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy detector (EDS), which supports chemical analysis. All the research discussed in this paper was undertaken using the FEI NanoNova Company microscope and EDAX Jeol detector. Samples were prepared in two ways: most frequently fragments of powders or whole powders were examined, but thin sections were also examined. All the samples, except for one from Klissoura, were dusted with graphite, and observations were made under low vacuum conditions.

X-ray phase analysis enables identification of the phase constitution of samples of crystalline grains. This enables identification of characteristic minerals accompanying iron compounds and phases changed under the influence of heat, amongst other factors. It can be helpful in studying the origin of the raw material as well as the detection of burning and identification of specific additives (but only if they are crystalline). X-ray analysis also enables measurement of the crystal size of many crystalline substances. In this research the size of hematite crystallites was analysed, but the parameters of other minerals (for example illite and smectite) can be also measured. The size of crystallites of different minerals depends (unfortunately not completely directly) on the conditions in which the minerals were formed and can be used to examine the minerals origin. The size of hematite crystallites does not change after the sample is ground or mixed with binder, but it does change with heating and, in natural conditions, during bedrock weathering (discussed below). This research used a Philips X'Pert PW 3020 diffractometer, and the size of crystallites, expressed in this paper in angstrom units (\AA , $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$), was measured with the Scherrer method. For the purpose of this work hematite crystallite size was measured.

Raman spectroscopy is also a method of phase analysis, as described above for XRD (though it is based on completely different physics principles), but the micro-Raman technique (used here) enables identification of sample composition in the range of a few micrometers in size. The other advantage of this technique, as compared to XRD, is the possibility to register crystalline and non-crystalline substances at the same time, and so identify possible organic substances in the samples. This was undertaken using an argon laser radiation Renishaw InVia spectrometer. Infrared microspectroscopy, comple-

Table 2. The outcrops, at which discussed material was discovered
Tabela 2. Odślonienia, z których pochodzi badany materiał

Outcrop wychodnia	Country kraj	Origin of the Rocks Pochodzenie skały	Reference literatura
The Tatra Mountains Tatry	Poland Polska	Hematite-bearing Lower Triassic aleuritic rocks Dolnotriasowe, aleurytowe skały hematytone	Bac Moszaszwili, Szostak 1992
Przybędza	Poland Polska	Variegated Eocene Magura Nappe slates Pstre łupki eoceńskie	Burtan <i>et al.</i> 1956
Rędziny	Poland Polska	Hydrothermal (?) haematite, in dolomite Hematyt hydrotermalny (?) w dolomicie	Lis, Sylwestrzak 1986, 282
Michałow- Piaska	Poland Polska	Weathered Lower Triassic sedimentary rocks Zwietrzałe dolnotriasowe skały osadowe	Filonowicz 1980
Hubina	Slovakia Słowacja	Hematite-ankerite-dolomite pseudo-layer or vein rock of unknown origin Pseudowarstwy hematytowo-ankerytowo-dolomitowe lub żyły nieznanego pochodzenia	No references; author's observation Obserwacje własne autorki

menting Raman spectroscopy (FTS 40 Pro f-y Digilab spectrometer with UMA 500 Digilab microscope) was also applied, with a reflected light focus diameter of 10-20 micrometers. Both methods are capable of measuring a very small quantity of the sample and they are non-destructive.

Material from the sites and outcrops examined is listed in Table 1 and 2.

ANALYSIS

1. Raw material type, assemblage homogeneity and the origins of artefacts

1.1. Mineral and chemical constitution and the micromorphology of powders — a case study from Stadice

The mineral composition and petrography of ferruginous raw material and artefacts is much more complex than the simple term “ochre” suggests. Identification of homogeneity or variability of the ochres is significant not only to define the origins of the material, but also to identify the users' preferences. Hematite-bearing rocks and hematites have varying properties and could be used for different purposes: “People in the past, like people today, probably chose from a variety of materials when they were carrying out tasks” (Wadley 2005, 590).

Study of four powder concentrations at the Middle Palaeolithic site of El-Skhul, (Israel; d'Errico *et al.* 2010) allowed three types of raw materials to be identified: phosphates rich in iron compounds; titanium-rich iron oxides; and pure hematite. At the Bečov site the coloured rocks (i.e. larger than powders), included porcelanite, Permian cherry hematite-bearing mudstone, cherry-coloured mullites and limonites (Trąbska *et al.* 2010). Terra rosa was presumably used to colour red the surface of the shell from Oblazowa; however, it was impossible to determine whether it was local material or imported by human agency (Łaptaś, Paszkowski 2003).

Here, the previously unpublished analyses of a dozen or so coloured powder samples (cherry, red, orange, yellow) from the site at Stadice in Northern Bohemia are presented. From analyses of micromorphology (SEM), chemical composition (EDS), phase composition (XRD) and haematite crystallite size (XRD) two groups can be distinguished. The first group comprises red and yellow samples with needle-like crystals and lumpy concentrations, where calcium, titanium and magnesium occur. The size of hematite crystallites is

Table 3. Results of phase composition of the representative Stadice powders. The numbers in brackets identify the catalogue entry in the XRAYAN database (2007)

Tabela 3. Rezultaty analiz fazowych reprezentatywnych proszków ze stanowiska Stadice. W nawiasach: numery katalogowe faz z bazy XRAYAN (2007)

Sample	Phase composition Skład fazowy	Haematite crystallite size \perp to (104) Rozmiar kryształitów hematytu w kierunku \perp do (104)
H 14	Smectite dioctahedric (3-9), anatas (21-1272), haematite (33-664), amorphous phase. Smektyt dioktaedryczny (3-9), anataz (21-1272), hematyt (33-664), faza amorficzna.	160Å
I 14	Quartz (33-1161), fine grained crystoballite (11-695) {crystoballite opal}, haematite (33-664), K-feldspar (19-931), pseudobrookite (13-353). Kwarc (33-1161), krystalalit drobnokrystaliczny (11-695) {opal krystalalitowy, hematyt (33-664), skaień-K (19-931), pseudobrookit t (13-353).	1700Å
J 14	Quartz (33-1161), fine grained crystoballite (11-695) {crystoballite opal}, haematite (33-664), K-feldspar (19-931), pseudobrookite (13-353). Kwarc (33-1161), krystalalit drobnokrystaliczny (11-695) {opal krystalalitowy, hematyt (33-664), skaień-K (19-931), pseudobrookit (13-353).	4000Å
K 12	Quartz (33-1161), kaolinite (6-221), calcite (5-586), haematite (33-664), goethite (29-713), anatas (21-1272), plagioclase (9-466), K-feldspar (12-703), smectite (3-9). Kwarc (33-1161), kaolinit (6-221), kalcyt (5-586), hematyt (33-664), goezyt (29-713), anataz (21-1272), plagioklaz (9-466), skaień-K (12-703), smektyt (3-9).	640Å

160 and 640Å (Table 3, samples H 14 and K 12). In the second group of samples, coloured cherry and yellow, the structure is flaky and lumpy and silicon and aluminium predominate in the chemical composition. The size of the hematite crystallites is 1700 and 4000Å (Table 3, I 14, J 14). Iron is found everywhere, but its concentration varies.

The mineral composition of the powders includes clay minerals (smectite, kaolinite), quartz and feldspar; calcite appears in one case. Titanium minerals are also present; in two cases (samples of the first group) it is anatase (TiO_2), in the two other cases (samples of the second group) it is pseudobrookite (FeTiO_5 ; Table 3). It is not excluded that the needle-like crystals represent melilites or zeolites (calcium, magnesium, alumina silicates and calcium, sodium, potassium aluminosilicates; Bolewski, Manecki 1993, 355, 460). Anatase (TiO_2) occurs commonly in nature, but the presence of pseudobrookite and cristobalite, and probably melilite (zeolite?) suggests that it is due to the weathered crust of basaltic volcanic rocks or their skarns.

Both groups differ in micromorphology, chemical composition and the size of hematite crystallites, demonstrating that the powder assemblage is composed of two rocks, but with similar macroscopic features. These two types can be found in the proximity of the site (Cháb *et al.* 2007). Artificial outcrops (unfortunately inaccessible) of red rocks under a thin cover of younger fine-grained clastic formation were observed by the author during field work.

1.2. Microfossils amongst powders as an indicator of the origin — a case study from Dolní Věstonice I

The co-occurrence of some features with powders can help us to determine the origin of the raw material. Apart from mineral components, microfossils can be used. Their use in micro-palaeontology is obvious and they have been analysed for many years in geological research. Due to the chronological and environmental variability of the taxonomic units and sets, the age of sedimentary rocks can be determined. In marl at the bottom of the female burial at Dolní Věstonice I, coccoliths were identified alongside and within red powder. These represent plant nanoplankton from the end of the Triassic, which are most differentiated in the Tertiary (Dzik 1997, 68) and persist to the present (Dzik 1997, 462). Marl from that site was dated to Pleistocene (Klíma 1963, 140). It can be deduced that the raw material for the red powder, which had the Tertiary coccoliths within it, came from local terra rosa deposits. Mineral composition of the micro-artefacts confirms the presumption (Trąbska *et al.* in preparation).

1.3. Size of hematite crystallites — an example from Klissoura

The variable size of hematite crystallites according to different types of bedrock, is an important feature of hematite contained in ferruginous powders. Thus, hematite-bearing sedimentary rocks differ from residual rocks (for example, terra rosa), and crystalline

rocks from sedimentary rocks. Rocks may differ in this respect within one type as well. However, this interrelation is not unequivocal, though the more information in regional databases we have the more precise it is (see Trąbska *et al.* 2009). The X-ray diffraction analysis used to determine the size of crystallites most frequently requires a powdered material and thus it is possible to make a measurement even if the sample is really small. This approach was successfully used to determine the nature of powdered hematite on the surface of a small pebble found in the Aurignacian layers at the Klissoura site (Trąbska, Gawel 2007). A natural coating of terra rosa (present in large amounts in the Klissoura cave) was excluded; rather the coating on the pebble surface was shown to be composed from hematite of differing origins from different location, and so undoubtedly used intentionally. The size of hematite crystallites in terra rosa is around 100Å, while hematite from the surface of the pebble was about 1200Å. This measure is the same as the size of the hematite crystallites of the rock lump found in the layers of the cave dated to the same period as the pebble.

Measurement of the hematite crystallite size shows that the assemblage is variable, as is also the case of the powder at Stadice. This approach should be complementary to SEM analysis, but this method sometimes fails, for instance, when the microstructure of different rock types is similar (e.g. contemporary and ancient terra rosa such as Permian). In this case measurement of the hematite crystallite size might be the only solution.

At present, a database of rocks from Central European outcrops and archaeological sites is being prepared (discussed below). The size of hematite crystallites (and other parameters) from several dozen locations has been already measured.

1.4. Weathered rock and its source bedrock

Weathered rock, in comparison to a primary one, is less compact, frequently enriched with clay minerals and hematite; due to these features, it is of interest as raw material: easy to crush and grind, making it (possibly after clearing) a durable cover of bodies and objects. This raises the question of whether it is possible to assign weathered rock to a particular bedrock, and at the same time to determine their origin? Or is it impossible to acquire this information from the weathering crust available only in a form of the single powder grains? It should be borne in mind that the weathering crust, depending on the primary rock composition, time and climate, differs from the primary rock in many ways (in respect of mineral constitution, components concentration, size of crystallites, among others hematite crystallites); at the same time this variation does not have to be visible macroscopically. Thus, weathered products of rock X could be assigned to a completely different rock Y.

Experiments were designed to resolve this complex situation. Red hematite-bearing rocks from various geological contexts were examined, including crystalline rocks of metamorphic and hydrothermal origin and sedimentary rocks. The age of these rocks is dif-

ferent and the conditions of weathering varied. The rocks came from the Tatra Mountains, the Beskids, Lower Silesia, the Sudetes and the southern Bohemia.

There is a disparity in the size of hematite crystallites between raw bedrock and its weathered counterpart from around 100 to 500Å (Fig. 1), the highest for exposed sedimentary rocks from Przybędza (Fig. 1). Further research may show whether the size of hematite crystallites of a material suspected of being a weathered rock will allow the identification of the parent bedrock. It would then, if the database of ferruginous raw materials of a given region existed, allow an object to be assigned, with greater or lesser accuracy, to a particular raw material source location.

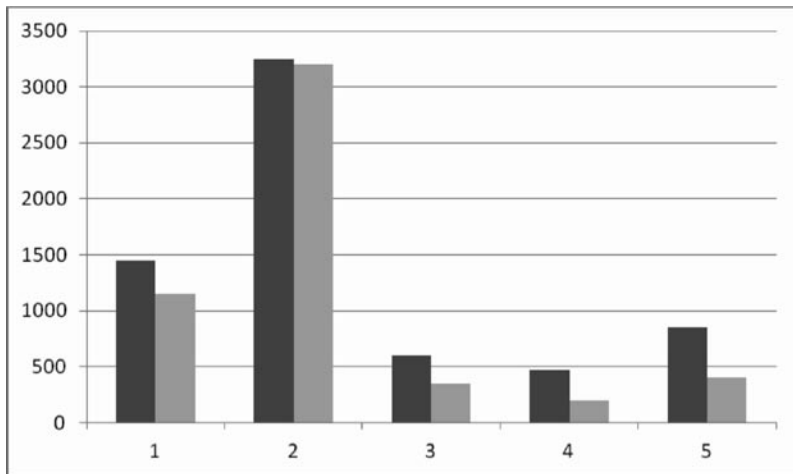


Fig. 1. Size difference (expressed in angstrom in the Y axis) of bedrock haematite crystallites (left bars) and haematite from their weathered counterparts (right bars). 1 — crystalline haematite of unknown geological origin (Hostim, Moravia), 2 — hydrothermal haematite (Rędziny, Sudetes Mts.), 3, 4 — Triassic sedimentary rocks (Tatra Mountains), 5 — variegated Carpathian slates

Fig. 1. Różnice wielkości (wyrażone w angstromach na osi Y) krystalitów hematytu skał macierzystych (lewe kolumny) i hematytu z ich zwietrzelin (prawe kolumny). 1 — krystaliczny hematyt o bliżej nieznannej genezie (Hostim, Morawy), 2 — hematyt hydrotermalny (Rędziny, Sudety), 3, 4 — triasowe skały osadowe (Tatry), 5 — pstre łupki karpackie

Since the mineral composition of bedrock and their weathered counterpart is similar (except the sample from Hostim; Table 4), the use of the differences in the size of weathered/un-weathered crystallites and the database are vital to establishing the origin of samples, and avoiding the danger of classifying weathered rock as a separate type of raw material.

Table 4. Phase composition of weathered rock and it's bedrock. In brackets catalogue numbers of minerals in the ICDD data base (1995)**Tabela 4.** Skład fazowy skały zwietrzałej i macierzystej. W nawiasach numery katalogowe minerałów w bazie ICDD (1995)

Sample	Weathered rock/ Skała zwietrzała	Bedrock/ Skała macierzysta
Hostim, Moravia/Morawy	Haematite, quartz, F-apatite (15-876) ?/hematyt, kwarc, F-apatyt (15-876) ?	Haematite, quartz, smectite/ hematyt, kwarc, smektyt
Rędziny, the Sudetes Mts/Sudety	Haematite (33-664), dolomite (36-426), calcite (5-586), quartz (33-1161)/ hematyt (33-664), dolomit (36-426), kalcyt (5-586), kwarc (33-1161)	Calcite (5-586), haematite (33-664), quartz (33-1161), dolomite (36-426)/ kalcyt (5-586), hematyt (33-664), kwarc (33-1161), dolomit (36-426)
The Tatra Mts./Tatry	Quartz (33-1161), haematite (33-664), chlorite (16-362), kaolinite (6-221), plagioclase (9-466), illite (26-911), anatase (21-1272), mixed layered smectite-illite S-I, amorphous phase/ kwarc (33-1161), hematyt (33-664), chloryt (16-362), kaolinit (6-221), plagioklaz (9-466), illit (26-911), anataz (21-1272), minerał o strukturze mieszano pakietowej smektyt-illit S-I, faza amorficzna	Quartz (33-1161), plagioclase (9-466), haematite (33-664), chlorite (16-362), kaolinite (6-221), illite (26-911), anatas (21-1272), mixed layered smectite-illite S-I, amorphous phase/ kwarc (33-1161), plagioklaz (9-466), hematyt (33-664), chloryt (16-362), kaolinit (6-221), illit (26-911), anataz (21-1272), minerał o strukturze mieszano pakietowej smektyt-illit S-I, faza amorficzna
Przybęda, the Beskides Mts./Beskidy	Quartz (33-1161), kaolinite (6-221), plagioclase (9-466), haematite (33-664), illite (26-911), mixed layered smectite-illite S-I or chlorite/illite Ch/I, vermiculite/illite V/I, amorphous phase/ kwarc (33-1161), kaolinit (6-221), plagioklaz (9-466), hematyt (33-664), illit (26-911), minerał o strukturze mieszano pakietowej typu illit/smektyt I/S i/lub chloryt/illit Ch/I, wermikulit/illit V/I, faza amorficzna	Quartz (33-1161), plagioclase (9-466), illite (26-911), kaolinite (6-221), smectite, mixed layered smectite-illite S-I or chlorite/illite Ch/I, vermiculite/illite V/I, amorphous phase/ kwarc (33-1161), plagioklaz (9-466), illit (26-911), kaolinit (6-221), smektyt, minerał o strukturze mieszano pakietowej typu illit/smektyt I/S i/lub chloryt/illit Ch/I, wermikulit/illit V/I, faza amorficzna

1.5. Microstructure of experimentally ground ferruginous rocks compared to their bedrock

The structure of ferruginous rock reflects their origin and means that a powder (also a pigment in a painting) produced from the weathered crust of a volcanic rock can be discerned from one obtained from hydrothermal vein hematite. The problem is described on the basis of various ferruginous rocks and, to the author's knowledge, has not been previously mentioned by other researchers.

The described experiment aimed to study if, and to what extent, grinding changes rock microstructure, and thus, if it is possible to assign ground powder to a particular bedrock on the basis of its microstructure. The experiment used powders created by grinding fer-

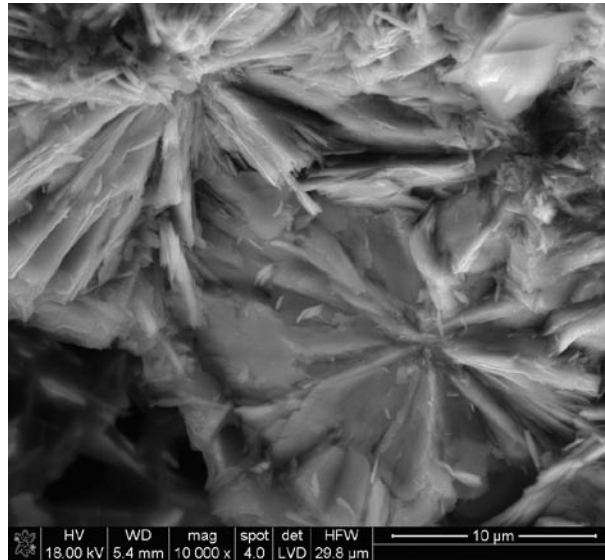


Fig. 2. Morphology of non-ground cherry crystalline rock which was found at the Hostim site.
Rosette crystals of hematite are clearly visible

Ryc. 2. Morfologia niecieranej wiśniowej skały krystalicznej, znalezionej na stanowisku Hostim.
Wyraźnie widoczne są rozety kryształów hematytu

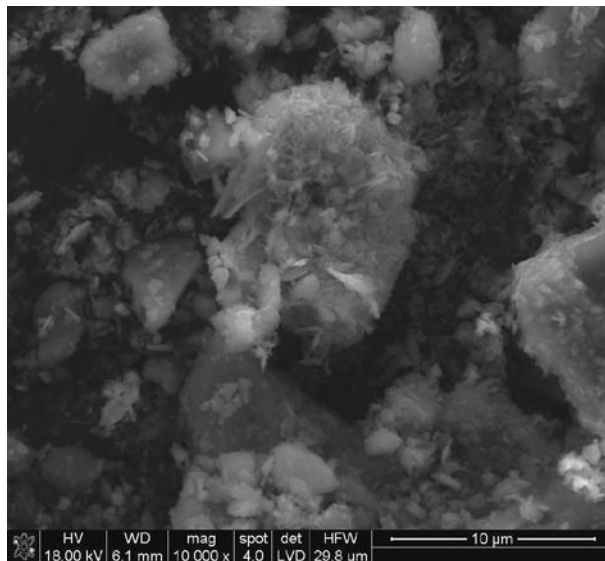


Fig. 3. Morphology of ground crystalline rock from the Hostim site. Rosette hematite crystals remain well discernible

Ryc. 3. Morfologia utartej skały krystalicznej ze stanowiska Hostim. Nadal dobrze rozpoznawalne pozostają rozetowe kryształy hematytu

ruginous rocks of different age and origin in a mortar. These rocks were metamorphic porcelanites and BIF (banded iron formation); sedimentary rocks: hematite-bearing mudstones, crystalline skarn or igneous rocks, Permian weathered conglomerate, volcanic rocks and crystalline hydrothermal hematite. The unground and processed fragments were examined under a SEM. In most cases it was found that the morphology of the ground rock reflects that of the bedrock (though sometimes experience is required to notice the concurrence; Fig. 2, 3), because the key parameter, the size of the hematite crystallites, remains unchanged by the grinding process.

2. Defining processing of ferruginous powders: micro-morphological analysis

It is certain that some powdered red material was obtained when larger fragments were ground (for example, red pigment used for paintings). Many identified powders must have been created during grinding and rubbing into the surface of leather or wood, for example. Here, we have to ask whether the character of the raw material can be defined (microstructure, microchemistry, and other features), and thus its processing, on the grounds of the powdered material features (even single grain of sand – which is especially important in the case of pigments). Some of these issues are discussed below.

2.1. Size distribution and shape of experimentally ground rocks

The analysis of shape and granulometry of powders may allow understanding of their manufacture and processing and also recognition of powders that have been formed by natural disintegration (e.g. Vencl 1995). To the authors knowledge there are no examinations of powders in these respects.

The analysis of the size of the powdered grains in relation to their amount, observed under a scanning electron microscope, demonstrated that hard rocks are characterized by a different size distribution than soft rocks. Far more large grains remain in the case of hard rocks (Figs. 4, 5) and the shape of these grains is usually angular (Fig. 3), when compared to the clearly oval shape of some grains observed in archaeological sediment, which will be discussed below (Fig. 7). It should be expected that grains from soft rocks quickly become rounded after deposition, with the opposite for particles in the binder of painted surfaces, as has been observed in prehistoric paintings (see, e.g. Barry 2011).

The observations of shape and size of experimentally obtained (by grinding and rubbing of soft hematite-bearing rock against leather and horse hair) powders demonstrate that firstly there are just a few concentrations of red powder, and secondly these are irregular lumps of very small sizes (*ca* 100 micrometers). However, the colour of the ground powder is very distinct (Trąbska *et al.* 2008). The weathering processes over several thou-

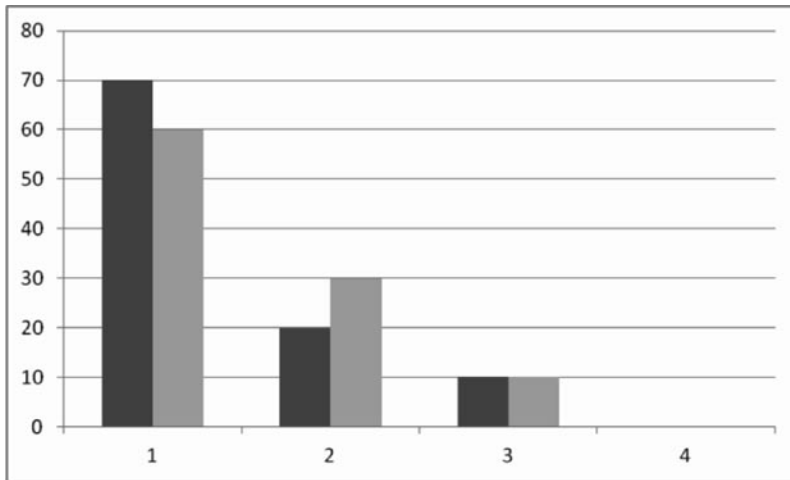


Fig. 4. Histogram of the grain size distribution of ground hard rock grains. Left bar: crystalline Lahn-Dill type rock, right: Stadice crystalline rock. Intervals of grain size: 1 > 100 micrometers, 2 — 100–50 micrometers, 3 — 50–20 micrometers, 4 < 20 micrometers

Fig. 4. Histogram dystrybucji wielkości ziaren utartych twardych skał. Lewy słupek: krystaliczna skała typu Lahn-Dill, prawy: krystaliczna skała ze Stadice. Przedziały ziarnowe: 1 < 100 mikrometrów, 2 — 100–50 mikrometrów, 3 — 50–20 mikrometrów, 4 < 20 mikrometrów

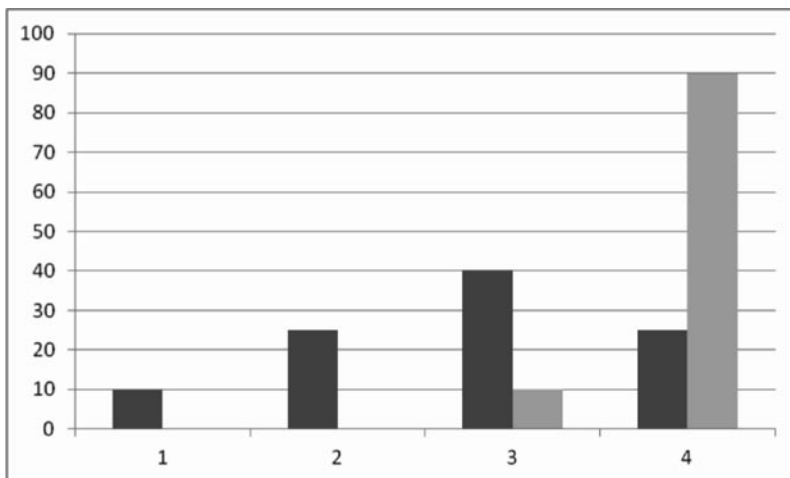


Fig. 5. Histogram of the grain size distribution of ground soft and brittle rock grains. Left bar: mullite rock from Bečov, right: weathered rock from Stadice. Intervals of grain size: 1 > 100 micrometers, 2 — 100–50 micrometers, 3 — 50–20 micrometers, 4 < 20 micrometers

Fig. 5. Histogram dystrybucji wielkości ziaren utartych miękkich i kruchych skał. Lewy słupek: skała mullitowa z Bečova, prawy: zwietrzelina ze Stadice. Przedziały ziarnowe: 1 < 100 mikrometrów, 2 — 100–50 mikrometrów, 3 — 50–20 mikrometrów, 4 < 20 mikrometrów

sand years of such small concentrations might have led to disintegration, discolouration and/or imperceptible scattering in archaeological material (Cornell, Schwertmann 2003, 337).

2.2. Specific features of the powders morphology

Observations of the paint layers of iron pigments indicate that some microstructures may develop by processing of the very tiny powdered substance and may be preserved for a quite long time. The lumps found within the paint layers of different ages using a variety of binders (for example, Lower Silesian Gothic sacred paintings and sacred paintings of Hatshepsut's time; Trąbska 2009, 9) provide an example. Concentrations of this kind appear when too dense a binder was used or where pigment lumps were not stirred thoroughly enough on a palette (*op.cit.*). Experimental research (Trąbska 2001, 22-28) demonstrates that the use of organic binders in paintings creates a crust. These are a constant, crusty concentration of organic substances, permanent even after several thousand years (*op.cit.*); although no analogous structures have been so far observed by the author in Palaeolithic material, it seems worthwhile paying attention to this phenomenon.

It cannot be excluded that a sphaerulitic structure of red material from Stadice is a case in point (Fig. 6), though the oval concentrations of grains in the Stadice sediment could also be of bacterial origin.

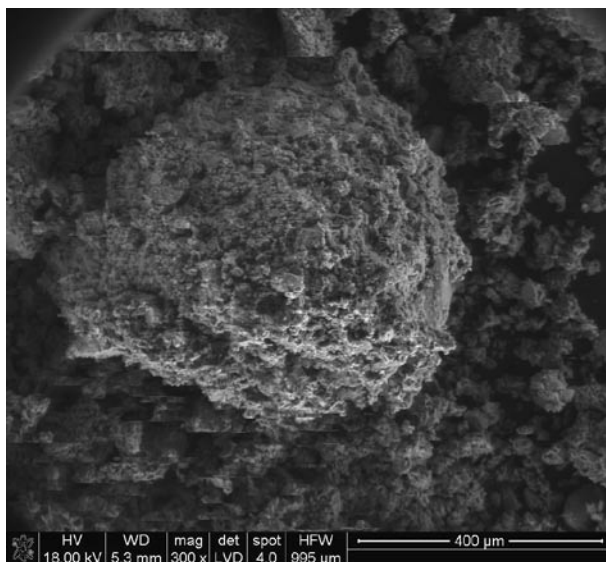


Fig. 6. Stadice. Oval shaped structure within red powder; either a result of intentional processing or bacterial action

Ryc. 6. Stadice. Owalna struktura w obrębie czerwonego proszku: rezultat intencjonalnych zabiegów lub działania bakterii

The results of powder processing can be observed under a polarizing microscope. This processing includes the smooth, regular surface of the powder (Magdalenian site Dzierzysław-35, sample 6433, Fig. 6; clearly oval and quite hard powder from the Gravettian site Dolní Věstonice I, Fig. 8), sometimes even clearly levelled (artefact of around 5 mm from the Magdalenian site Wierzawice, Fig. 9) and a surface with clear traces of pressing in the form of separation the most outer part from the ground were observed (Ginter *et al.* 2002, fig. 18). A similar situation has been observed on the surface of clay vessels (pressed and intensely smoothed; author's observations, unpublished).

Powders of various fractions and of compactness (looser, and more compact) can be observed within one site. Possible processing of powders (intentional choice of material?) can be reflected in their fine grain (pelitic fraction) or coarse grain structure (aleuritic fraction), which may suggest an intentional selection and/or processing of a raw material. It should be noted that the shape of newly ground powders and powders from archaeological contexts sometimes clearly differs, those from archaeological contexts are more rounded (proved experimentally, see above). Presumably, this phenomenon is not only a product of age and post-depositional processes but also the manner in which they were made. Experimental research, together with the analysis of post-depositional processes, will provide an answer to how they were used.

The archaeological material found at the Michałów-Piaska site was compared under SEM with the raw cherry rock found in the area. The colour of the intensely cherry-red sand was interpreted as intentional (A. Tomaszewski, E. Ciepielewska, personal communication). Multiple clay mineral plates were observed on the surface of the sand grains; hematite is present here as a sub-microscopic, almost amorphous concentration (Fig. 10). This manner of hematite occurrence is characteristic of the red sedimentary Triassic rocks found in the area where the site is located (Fig. 11). Unfortunately, the size of hematite crystallites cannot be established here due to the small amount.

The relationship of processing to powder shape seems to carry potential and systematic observations of archaeological material correlated with experimentation may be promising.

2.3. Organic substances within ferruginous powders

Ferruginous micro-artefacts can be accompanied by various organic compounds and remnants. Grains of starch were found on Upper Palaeolithic tools (Piperno *et al.* 2004) and they can also be identified in the proximity of red powders. On the red painted stone surfaces in the epi-Gravettian cave of Riparo Dalmeri (northern Italy) beeswax was found by FTIR (infrared spectroscopy; Rosanň, Pellizaro 2005). Plant fibres and resin, and grains of sand have been found in organic fillers mixed with "ochre" on Aboriginal Australian tools (Rots 2002; *vide* Wadley 2005, 892). Ethnographic data, although their relevance may be limited, provide other similar examples (Wadley 2005, 892). Traces of „ochre”

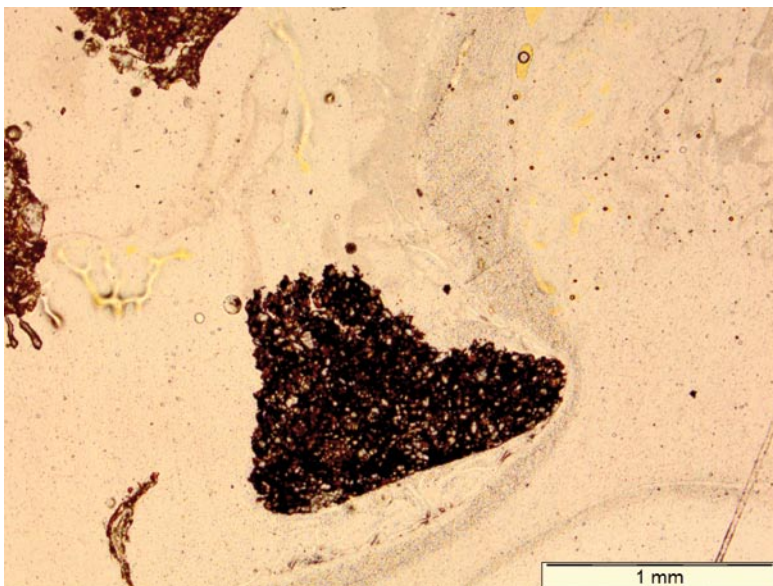


Fig. 7. Dzierżysław-35: smooth-surfaced powder
Ryc. 7. Dzierżysław-35: gładka powierzchnia proszku

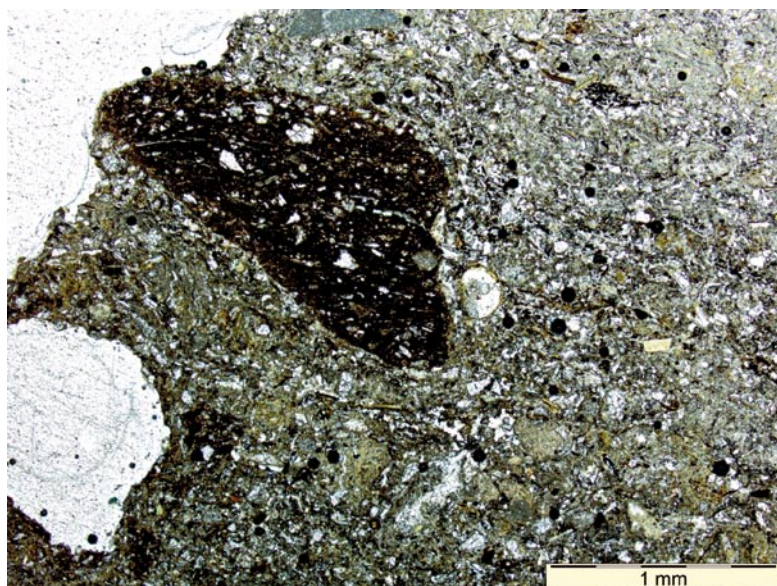


Fig. 8. Dolní Věstonice. Oval powder, harder than adjacent rock
Ryc. 8. Dolní Věstonice. Proszek o kształcie owalnym, twardszy od otaczającej skały

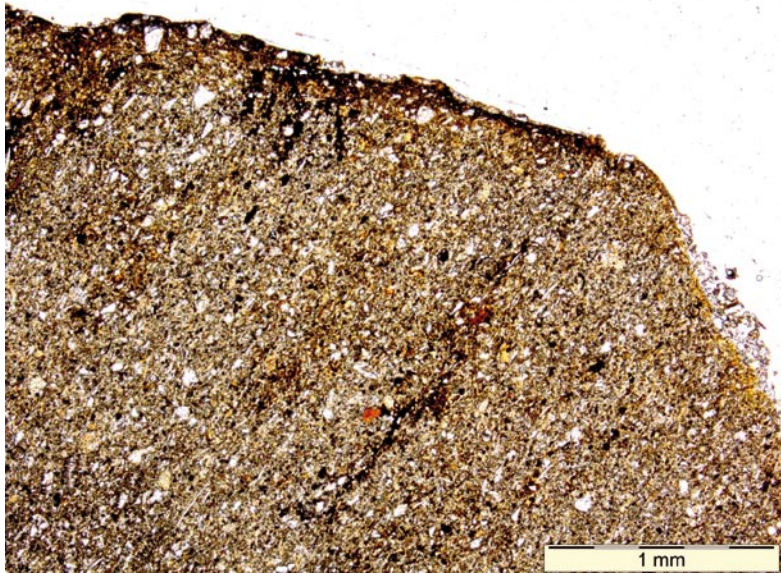


Fig. 9. Wierzawice. Powder (ca 5 mm) of levelled surface
Ryc. 9. Wierzawice. Proszek (ok. 5 mm) o wyrównanej powierzchni

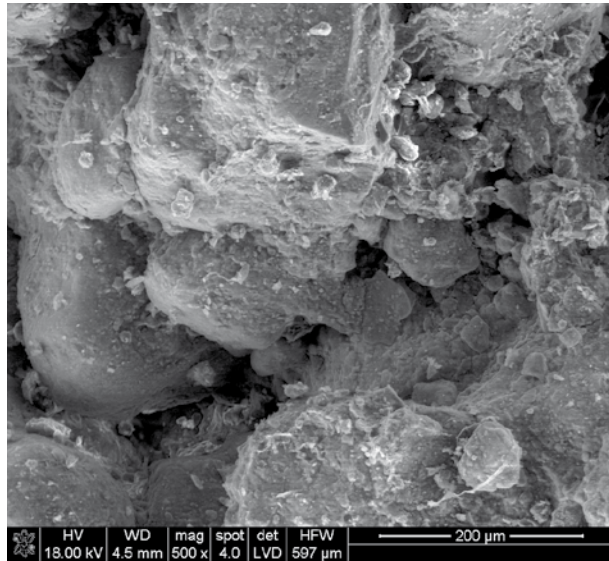


Fig. 10. Micromorphology of the weathered Lower Triassic sedimentary hematite-bearing rocks from the neighbourhood of the Michałów-Piaska site

Fig. 10. Mikromorfologia zwiętrzałej triasowej skały hematytoneśnej z sąsiedztwa stanowiska Michałów-Piaska

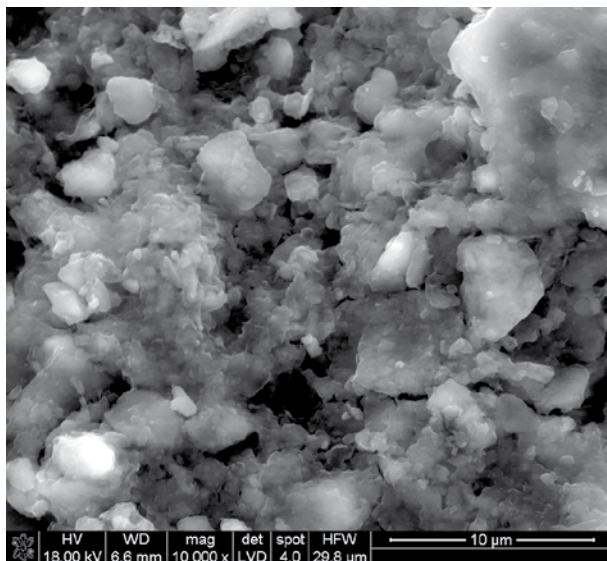


Fig. 11. Micromorphology of the powder from the surface of the red coloured sand at the Michałów-Piaska site

Ryc. 11. Mikromorfologia proszku z powierzchni ziaren czerwono zabarwionego piasku ze stanowiska Michałów-Piaska

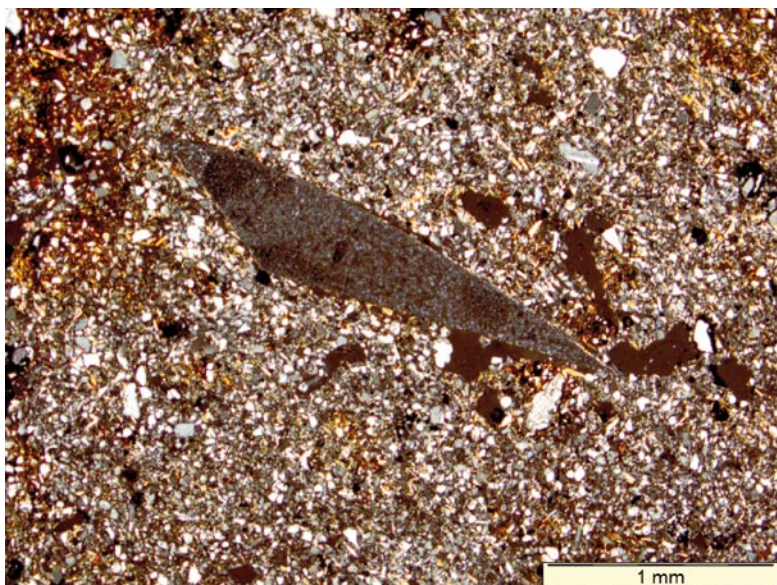


Fig. 12. Dzierżysław-35. Chalcedonite (flint?) splinter in the proximity of red powder. PLM, crossed polarizers

Ryc. 12. Dzierżysław-35. Łuska chalcedonitu (krzemienia?) w sąsiedztwie czerwonego proszku. Mikroskop polaryzacyjny, nikiel skrzyżowane

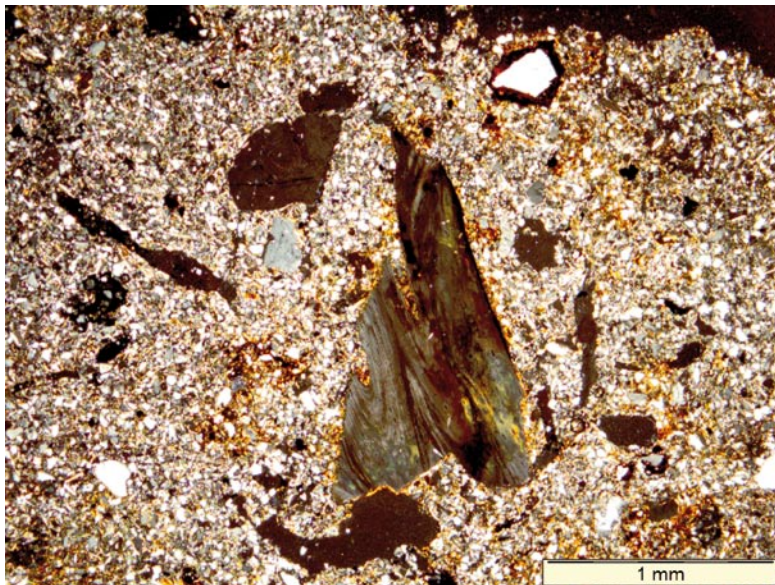


Fig. 13. Dzierżysław-35. Fragment of bone presumably processed intentionally. PLM, crossed polarizers
Ryc. 13. Dzierżysław-35. Fragment kości, prawdopodobnie intencjonalnie opracowany. Mikroskop polaryzacyjny, nikole skrzyżowane

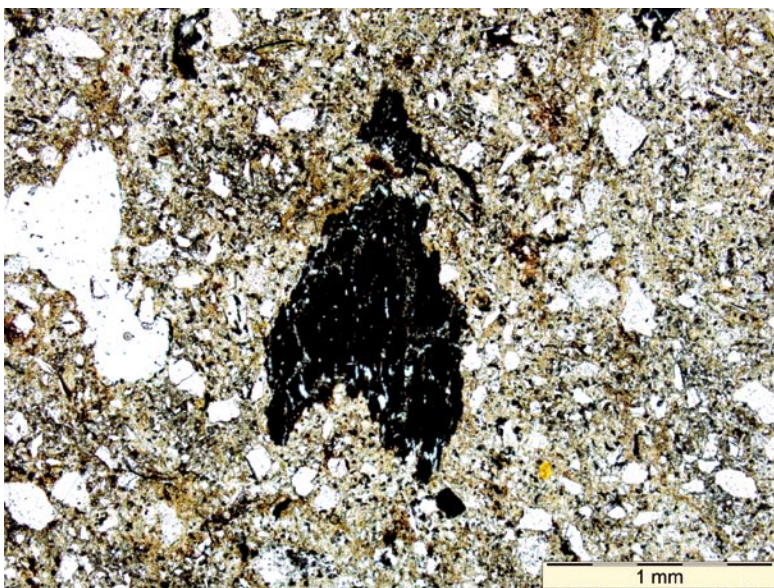


Fig. 14. Monruz: plant organic remain registered in the vicinity of the red powders.
Ryc. 14. Monruz: pozostałość materiału roślinnego, zidentyfikowana w sąsiedztwie czerwonego proszku

across various parts of a variety of tools are known from Palaeolithic sites across different time periods and locations (e.g. Wadley 2005; Sulgostowska 2007). Commonly found coloured stones were interpreted as grinders (e.g. Sulgostowska 2007, 178); colour of the Late Palaeolithic flint tools have been interpreted as symbolic (sites Noski and Tur; Sulgostowska 2007, 180). The author (*op.cit.*) suggested that the surface of reindeer antlers might have been polished with „fine reddish sediment (pulverised ochre)”. On the surface of the pebbles found at the Iberomaurusian Afalou Bou-Rhumel (Algeria) site, „ochre” was distributed (ground?) so carefully that the author suggested „manipulation with a liquid or plastic ochre” (Ighilahriz 1996, 84). Was water the only plasticizing substance, or was it some organic substance? Unfortunately, there has been no research on this subject.

In regard to Palaeolithic paintings, research on the presence of organic substances is not yet advanced (Chalmin *et al.* 2003, 1591); the above mentioned authors think that water was the most commonly used binder/plasticiser. It seems that organic substances could accompany „ochres”, frequently, as for example, glue, in which „ochre” functioned as filler (Wadley 2005, further references can be found there). It cannot be excluded that organic substances (at least some, for example, wax and starch) has been preserved since the Palaeolithic period, and perhaps older material as well.

In the material from Dolní Věstonice I, investigated by the author, concentrations of organic substances of irregular shapes, dispersed in the soft marl rock were identified at the base of the female burial (above) in the vicinity of the red ferruginous grains. A burnt substance of plant origin (its structure has been preserved) as well as opaque, crackly, rectangular remains were also observed in both the PLM and SEM images. The study of thin sections by Raman microspectroscopy and FTIR shows the presence of some, still unidentified, resin, occurring both in opaque particles and within red powders (Weselucha-Birczyńska *et al.* 2011). The remains of burnt spruce, „ochre” powder, sail shells and, perhaps, pollen of hallucinogen plants (Klimá 1995, 100) were identified in other burials (DV III-DV XV). The presence of organic matter amongst red grains and around them undoubtedly points at a certain manner of processing.

2.4. Inorganic micro-artefacts accompanying ferruginous powders

The presence of flint, bone, plant and other micro-artefacts in the direct proximity of ferruginous powders, or even within them, can point to human activity related to the use of a certain material. Experimental research, documented on films at the National Museum of Prehistory in Les Eyzies-de-Tayac, suggest the possibility of finding flint splinters left behind by leather processing together with the „ochre” which was also used to „scatter” the piece of leather. Scholars working on Palaeolithic paintings have discussed the substances which modify the properties of „ochres”; according to E. Chalmin (Chalmin *et al.* 2003, 1591). At Niaux, potassium feldspar, talc and biotite were used with black pigment and in Arcy-sur-Cure, clay minerals together with red pigment, were used. Vandiver (1997, 378-

379) discusses the intentional mixing of „ochres” with clay minerals in the reference to the material from the Gravettian site of Pavlov I.

Chalcedonite splinters (?presumably flint) with the powders at the Magdalenian site of Dzierżysław-35 are an excellent example of micro-artefacts. Such splinters were observed in one sample for ten cases (sample x2, from mound, Fig. 12). The size of these micro-artefacts does not exceed 1 mm and their shape is unlike that of naturally cracked rock fragments. They are found within 1 mm of the powders. Bone micro-remains were also observed in this assemblage, and it seems that their shape is a product of processing (sample 2107). It cannot be excluded that these fragments were burnt (Fig. 13).

Bone micro-remains were observed in the proximity of powders in the material from the burial Homo DV3 at the site of Dolní Věstonice I. Pieces of bones do not exceed 0,5 mm; their size and shape are differentiated as well as the extent of burning (evidenced by transmitted light observations). Fragments of organic remains sometimes form unexpected shapes, as for example, at the site of Monruz (Switzerland); in this case SEM/EDS analysis demonstrated that it was a plant remain (Fig. 14).

Ash, recorded as spherical structures of a dozen or so micrometers in size are a specific type of micro-artefact found at the Magdalenian site of Gönnersdorf in the Rhineland. Only one examined sample in ten contained ash.

Spherical formations, of various compositions, are frequently observed in archaeological material and these could be modern ash from home fireplaces or factories, or cokes of natural origin (Vleeskens *et al.* 1994). With regards to the red powders (the size of *ca* 3 mm) from Gönnersdorf, it is suggested that they are the traces of fire „working” in the vicinity or the remains of degraded natural organic substance related to the volcanic activity of Laacher See (Fig. 15; Litt *et al.* 2008, 1326-1333).

2.5. Identification of heated ferruginous powders

Heating of ferruginous raw materials could have been caused by:

a) intentional transformation (e.g. yellow goethite into red and cherry hematite or for other purposes),

b) heating of artefacts in natural fires,

c) casual heating of artefacts by humans,

d) coincidence of intentional, casual and natural reasons.

Identification of heated ferruginous raw material, as opposed to bones, is not easy. Nevertheless, some factors can be useful to identify it:

a) thermal changes of clay and other minerals,

b) haematite crystallite size changes due to gradual destruction of structure,

c) appearance of characteristic high temperature phases.

If a large (greater than 1 cm) fragment of a raw material is burnt at high temperature (over 500°C), it will have features which allow macroscopic identification of the heating.

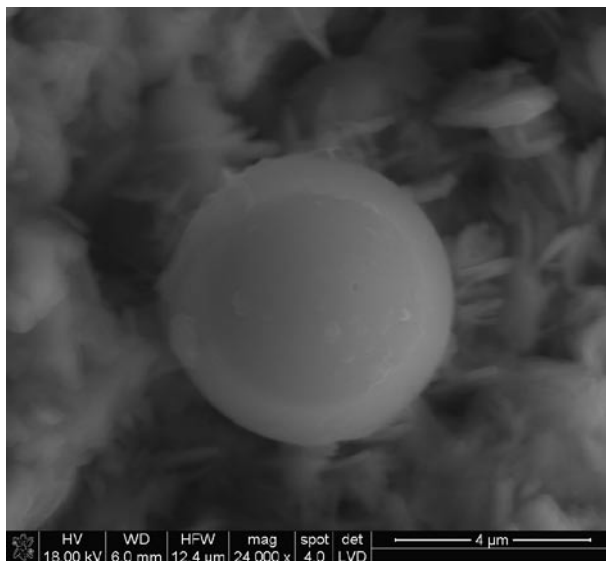


Fig. 15. Gönnersdorf: oval structures — ashes, identified within red ferruginous powders
Ryc. 15. Gönnersdorf: okrągła struktura reprezentuje popiół zidentyfikowany w sąsiedztwie czerwonego proszku żelazistego

Due to the frequent presence of clay minerals, we can rely of its thermic changes (compactness, porosity, lightness and microstructural changes). The features of clay minerals transformation (if the artefact contains them) can be seen microscopically under the following conditions:

- object (artefact) was burnt at a high enough temperature to alter its structure (especially in a humid environment),
- enough samples of the powder concentrations are taken to allow statistically valid observation of the changes (here: burn).

The rules for methodical studies of the clay component are the same as for pottery, and have been described in the literature (Rice 2005). However, it should be taken into account that in this case we are not dealing with a material in which clay was concentrated intentionally, as for pottery, but with a material in which various components, including clay, are present. Indeed, in many cases, clay may not be present at all.

The heating of ferruginous raw material causes structural changes in the hematite, which can be observed by XRD method and Raman spectroscopy (de Faria, Lopes 2007) amongst other techniques, with certain limitations described in the cited paper, and with the use of Transmission Electron Microscopy (TEM; Pomičs *et al.* 1999; d'Errico *et al.* 2010). The examination of the powders from El-Skhul (d'Errico *et al.* 2010) indicates that it is possible to distinguish heated goethite hematite from raw hematite (this could provide

important evidence that red pigment was produced intentionally from yellow pigment; Pomičs *et al.* 1999). In the El-Skhul samples change of microstructure and size of hematite crystallites was observed on Raman spectra, in SEM imaging and diffractograms. The transformation of goethite into hematite was not examined, the focus being on identification of heating on a site with hematite-bearing rocks. The following assumptions were made:

- that among the red ferruginous artefacts there is a raw counterpart of the heated material. For bones, it is estimated that *ca* 12% of the assemblage had been burnt (Weiner 2010); however, we have to keep in mind exceptional contexts where this percentage can be considerably higher,
- that there are enough samples of the powder to gain a representative sample in which heated powders can be found,
- that it is possible to experimentally heat the available material, which has been preliminarily identified as a raw material (unfortunately this is not always obvious, especially for the low temperatures, for example, *ca* 200–300° C),
- that it is possible, through experimental heating, to identify heated powders (see, however, the caveat above),
- that it is possible to assign the heated powder to a particular raw material,
- that it is possible to establish the origin of heated substances, based on the database for the region.

The experimental research is presented here. Several types of ferruginous rocks (sedimentary rocks of different age, shales, weathered tuff conglomerate, material from hydrothermal veins) were heated constantly as small lumps (*ca* 5 mm) in a fire of pine and spruce for 2 and 12 hours. The atmosphere was oxidizing to varying degrees depending on the intensity of the fire and the location of samples within it

In all cases change of micro-structure was observed after 2 hours of heating. The SEM imaging showed that the degree of transformation varied according to the type of rock. Rock containing dolomite reacted most strongly, while weathered Permian conglomerate reacted least. In some cases a clear concentration of inorganic ash from the fire-wood was observed, an important potential clue to burning of samples from archaeological sites (bone remains can be also recognised). The chemical composition of the material did not change very much; when ash was present enrichment of calcium and potassium was observed (such traces easily wash away and so, in a damp Central European climate they are unlikely to be preserved). The change of microstructure is not usually spectacular and is easily overlooked (compare Fig. 16 and 17). Clear changes in the size of hematite crystallites are observed, though only after 12 hours heating. It decreases due to strong desorganisation of the microstructure. In the Raman spectra collected for two samples where primary hematite was characterized by the various level of structures' arrangement, it was observed that in both samples heated for 12 hours the hematite bands disappeared. At the same time change in structure of some of the other minerals (here: dolomite) was observed, which may provide an interesting diagnostic indication.

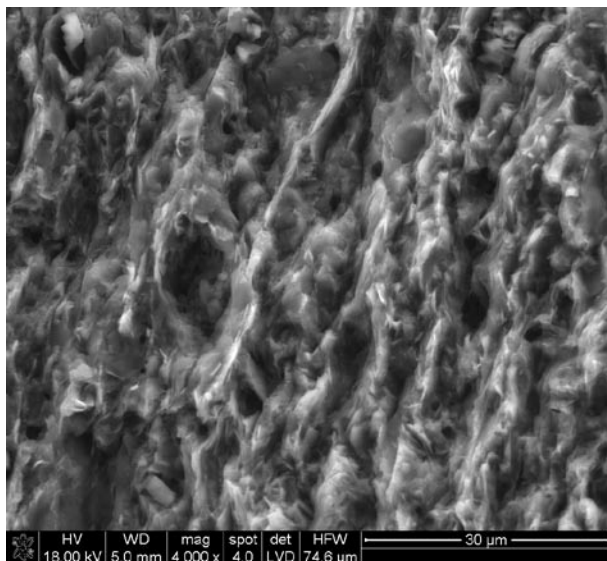


Fig. 16. Hubina: raw hematite-dolomite rock. SEM image
Ryc. 16. Hubina: surowa skała hematytowo-dolomitowa. Obraz SEM

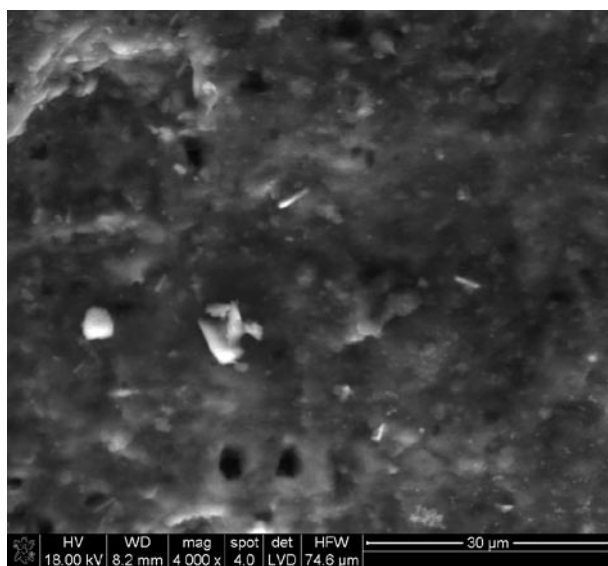


Fig. 17. Hubina: hematite-dolomite rock heated for 12 h. SEM image
Ryc. 17. Hubina: skała hematytowo-dolomitowa po 12 godzinach ogrzewania. Obraz SEM

Presumably heated powders of „ochre” were identified in the material from Dolní Věstonice discussed above, where Raman spectroscopy demonstrates hematite spectrum of clearly deformed crystalline structure. Such structure is characteristic of both weathered and heated rocks (de Faria, Lopes 2007); in the first case only for those which contain quite large amounts of primary hematite (Trąbska *et al.*, unpublished). The heating could not have been too intensive and long lasting because this (for example, 800°C for 12h) completely deforms the mineral structure (see above), even if the primary hematite was highly structured (de Faria, Lopes 2007). The occurrence of minerals formed at high temperatures (e.g. hydrothermal zeolites) in the examined material can be helpful to identify heated from weathered rock in difficult cases.

2.6. Dependence between features of powders

Research on large assemblages of powder concentrations allows relationships between different features of structure to be examined through various statistical tools. Such an approach, based on both macro- and micro-observations and drawing on experimental data, seems to offer significant potential for interpretation. Often the number of variables is not high (e.g. Watts 2010). Analysis of the co-occurrence of “ochre” varieties and tool types is a separate problem (Wadley 2005, 588).

At the Magdalenian site at Dzierżysław-35 around 60 fragments smaller than 4 mm in size were found. So far the following features of the fragments larger than 5 mm were examined macroscopically:

- colour structure of the set,
- relationships between the shape and size of the concentrations,
- relationships between the colour and size of the concentrations (Trąbska 2010).

Though the observations refer to concentrations larger than powder size, the proposed analytical model can be successfully used for powders, with some other features of micro-structure also applied.

A chi-square test, with a significance level of 0,05, applied to the criteria listed above excluded the dependence between the colour and shape of the fragments of unprocessed lumps of the ferruginous raw materials. The same test excluded, with a significance level of 0,05, the dependence between shape and size of the powders (note that there is no reason to reject the null hypothesis that there is no dependence between these dimensions). However, it appears that for the significance level of 0,01 this dependence exists.

3. Post-depositional and corrosive processes

Research on powders must include weathering processes, which are active for iron compounds, especially in reducing environments (Polański 1988). It can be supposed that material finer than 0,5 cm will be subject to rapid mechanical and biological degradation

and chemical transformation. However, from the author's observations, it appears that natural corrosion is not especially significant for powder concentrations in a sediment. Obviously, natural corrosion is present and is manifest in the disruption of the powder continuity, movement of the soil and powder, penetration of soil organisms, blurring of the powder and surrounding. Transformation through weathering from hematite into goethite was observed so far on grains larger than 0,5 cm. Most likely, such transformation takes place for the finer grains but it is harder to observe.

4. Database

To solve the problems discussed in this paper it is necessary to create a database of the ferruginous raw materials for particular regions. Such a database should contain information on the location of raw material sources and the macro- and microscopic characteristics of the features which can be diagnostic. The author has collected such data for several dozen outcrops in Central Europe and at a dozen or so archaeological sites, and the database is still being developed.

DISCUSSION

Ferruginous micro-artefacts are charged with archaeological information; yet, the results of their investigations carry a high level of uncertainty due to aspects of the research method and to the small amount of material, which obviously has an impact on how representative results may be. Research on the provenance of ferruginous micro-artefacts is a case in point where the problem is accentuated by the complex nature of iron compounds (Cornell, Schwertmann 2003). Numerous methods are applied for analyses of ferruginous macro-artefacts, but micro-artefacts usually require another approach, more typical of forensic studies.

A recurrent factor that limits firm conclusions is a lack of a detailed regional raw materials database. Yet, for various reasons, this reference material cannot always be put into the database. This research (compare especially sub-sections 1.2, 1.3, 1.4, 1.5) reveals advantages of such a database for micro-artefacts, even if the interpretation of the origin of a powder remains unclear.

An assemblage of micro-artefacts from Stadice (1.1) may have come from various outcrops within a small area, as suggested by differences in phase and chemical compositions as well as microstructure features. Thus, it cannot be stated if the variability in this assemblage is casual or reflects an intentional raw material choice, yet, the problem should be kept in mind and explained in the future on the basis of detailed field survey.

Sourcing research is always facilitated by a specific component of a micro-artefact: mineral or microfossil. A potential significance of the latter is suggested by coccoliths present in the marly admixture within red powders from Dolní Věstonice I (1.2). Tertiary

coccoliths in the immediate vicinity and within the powders point at a geological connection of the latter with local terra rosa rocks.

Haematite crystallite size, as an indicator of ordering of the mineral, can also be a distinctive feature for ferruginous micro-artefacts, all the more because this characteristic does not change due to grinding. Unfortunately, it is not a straightforward feature linking unambiguously a parent rock to a sample: numerous factors can create discrepancies and the application of additional methods becomes necessary (Trąbska *et al.* 2009). Nevertheless, it may be a very effective parameter as shown for the haematite powder on the surface of the pebble from Klissoura (1.3).

Specific difficulties in provenance apply to Palaeolithic ferruginous micro-artefacts made from weathered rock derived from a specific (though usually unknown to us) bedrock (1.4). In this case a possibly stable or systematically changeable characteristic for a pair (raw material — weathered counterpart) was searched for. Establishing this relationship would enable, more or less clearly, linkage of a powder made from a weathered rock to its bedrock and to establish the provenance of the former. Weathered rock preserves some features of a bedrock (mineral composition) but various changes may be caused by hypergenic processes. Unfortunately, changes in hematite crystallite size (due to disruption of the order of the mineral structure) is not ultimately systematic in this case and further research is required.

Analysis of a powder micro-structure under a scanning microscope may also be helpful for establishing if a rock is weathered and for provenancing in general (1.5). The research reveals that the majority of rocks preserve a relationship in microstructure between a powder and the raw material. In the analysis researchers experience and their knowledge of the variability of ferruginous rocks (including variants of the same origin) is of special importance. Weathered rock produces a specific image (i.e. highly changed detritic components, loose structure, autigenic secondary minerals) and remains relatively easy to discern from fresh counterparts. Nevertheless, in a set of weathered rocks some may be difficult to classify and then the haematite crystallite size may be crucial. For the majority of rocks a powder can be ascribed to a parent rock on the basis of microstructure. What is more, this is also valid for intentionally pulverised powders. Thus, a micro-artefact from a pulverised hydrothermal vein haematite differs from one produced from a banded iron rock. In the light of certain stability of micro-structural features of a parent rock in ground powders this parameter seems to be crucial for provenancing studies (also for paintings). Further works should be undertaken on experiments with longer pulverization time.

Shape and granulometry of powders (2.1–2.3) may bear valuable information, with the caveat that during deposition grains of soft rocks will be quickly rounded, in contrast to grains in binders of, for example, painting layers (Barry 2011). A specific shape of powders resulting from processing is well-established, but knowledge on this subject is insufficient and systematic observations of archaeological material together with experiments should be undertaken.

The oval shape of all, or almost all, ferruginous micro-artefacts within an assemblage and their narrow size range suggests intentional processing, as has been observed for the Dolní Věstonice I powders.

Micro-artefacts can be present within ferruginous powders and in their immediate vicinity. These may be organic (beeswax, starch, resins, burnt plant pieces, pollen, etc.) and inorganic (bones, phytolites, otholites, splinters of chalcedony and other rocks, etc.). It is important that their size, shape, burning and granulometry are examined. Analyses in 3D might be especially interesting. Again, experimental works may introduce valuable information on powder manufacture and processing.

Heated ferruginous artefacts are especially difficult to identify (2.4). Low temperature (to 500°C) may change their colour but structural evidence of the process, especially for lower temperature ranges, may be difficult to identify. Our research does not provide unambiguous proof of a heating event for many raw materials (the more assessment of heating temperature range) but for some rocks (e.g. with dolomite or ankerite; sample Hubina) the results are very clear. Identification of micro-ashes may be helpful in determination of heating processes.

All qualitative and quantitative features defined for a set of powders can and should be statistically analysed (2.6): data exploration may be helpful in discovery of even weak relationships. Research on the interdependence between variables, available from macro- and microscopic observations, especially when taken with the result of experimental research, is fundamental for the interpretation of the ways in which powdered ferruginous rocks have been used. One can ask if the increased amount of tetragonal-shaped concentrations in the size from 2 to 4 mm results from abandonment of the fragments which were not suitable for rubbing on a particular surface (leather?, wood?)? Was further pulverization of these remnants abandoned? Why did it happen? It is also important to ask what kind of hematite-bearing rocks were present at the site. What were their properties? What kind of shape and size remained? What is the proportion of large fragments and powders for the particular types of the rocks?

The analysis of the coexistence of the particular types of „ochre” and particular types of tools is a separate issue (Wadley 2005, 588).

The influence of time and variability in natural conditions (pH, Eh, soil movements, others) must always be kept in mind when examining ferruginous micro-artefacts. Fine grained powders are prone to weathering and may become unreadable in an archaeological context, for example after transformation of hematite to goethite or coloured iron oxides/hydroxides to grey and black Fe(II) compounds, the latter in a reductive environment (Polański 1988). Iron compounds in a hypergenic environment remain relatively stable, but other micro-artefacts (bones, organic compounds and others) may not.

A database of raw material is a vital foundation for all research on ferruginous (and other) micro- and macro-artefacts. It will be useful only if systematic geological survey and petrographic research establishing variability for rock is conducted.

CONCLUSIONS

The study of powder concentrations, both in a site context (spatial analysis) and at a microscopic scale, provides valuable information about the origin and use of powders. On this account red powder concentrations should be treated as artefacts in their own right (all the more that they are usually clearly visibly due to their colour). Powder concentrations can provide information about the origin of the material and about the structure of the raw material (homogeneity or variability); both aspects that can be related to intentional activity. The analysis of raw material structure for rock type and macroscopic features can point at a preference for raw material (thus, also at the degree to which the environment was explored) and at a preference of colours (for example, warm/cold; Trąbska 2010), covering properties, hardness and others. Such research should be conducted for „large” fragments (Watts 2010) as well as for powders.

As far as the study of origins of materials is concerned, it is possible to identify the bedrock even from single and very small grains. Thus, we concluded that even ground grains preserve the bedrock morphology and the size of the hematite crystallites. Even if weathered rock was used the identification of the primary raw material seems possible, provided the reference database for the particular region exists.

The analysis of powders in respect to processing is also not hopeless. Micro-artefacts, found close to powders, and sometimes even within them, including bone (also thermally changed), flint (more precisely: chalcedonite) and organic remains (plant remains, resins, waxes), provide evidence of the relation of powders with intentional human activity. The study of phytolithes seems promising in this aspect. It is also possible, though difficult, to identify powdered burnt material. The study of the relationships between various features identified from macro- and microscopic observations, especially together with experimental research, is fundamental for the interpretation of the ways in which powdered ferruginous rocks were used.

All interpretations should refer to the wider context, for example, to the analyses of the role of stone artefacts which have traces of „ochres” etc.; among others, it should also refer to the analyses of impressions.

Experimental research is helpful. In this paper, the study of grain size and shape created by grinding of a variety of rocks (macro- and microscopic properties) and results of heating have been demonstrated. In the first case it appears that the microstructure of powders reflects the microstructure of the unprocessed rock fragments. The shape of grains is angular; the size and distribution of grain size can be differentiated and depends on the hardness of the rock. Based on the powder morphology, even if the powder was ground for some time, we can obtain information related to the type of bedrock. In the second case, transformation of the microstructure and size of hematite crystallites of the various hematite-bearing rocks was observed; on this basis if we have a database of ferruginous raw materials we can identify the burning process and assign the burnt rock to a bedrock.

Acknowledgements

The author would like to thank those who provided material from archaeological sites (in alphabetical order), D. Bobak and M. Połtowicz-Bobak (Wierzawice), the late J. Fridrich (Bečov), B. Ginter (Dzierżysław-35, Klissoura), D. Leesch (Monruz), M. Oliva (Dolní Vestonice), M. Street (Gönnersdorf), A. J. Tomaszewski and E. Ciepielewska (Michałów-Piaska), S. Vencl (Hostim, Stadice). Special thanks go to those who carried out the research (in alphabetical order), A. Gawel (XRD), B. Trybalska (SEM/EDS), A. Weselucha-Birczyńska (Raman spectroscopy), Janina Zięba and Małgorzata Pomianowska (FTIR). Monographs on particular subjects are being prepared as joint publications.

References

- Bac-Moszaszwili M. and Szostak M. 1992. *Tatry Polskie*. Warszawa.
- Berry B. 2011. *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics* 4. Washington-Oxford.
- Bobak D., Łączont M., Nowak A., Połtowicz-Bobak M. and Tokarczyk S. 2010. Wierzawice, stan. 31 — nowy ślad osadnictwa magdaleńskiego w Polsce południowo-wschodniej. *Materiały i Sprawozdania Rzeszowskiego Ośrodka Archeologicznego* 31, 63–79.
- Bolewski A. and Manecki A. 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa.
- Burtan J., Sokołowski S., Sikora W. and Żyto K. 1956. *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski. Arkusz Milówka (1029)*. Warszawa.
- Cháb J., Stráňík Z. and Eliáš M. (eds.). 2007. *Geologická Mapa České Republiky*. Praha
- Chalmin E., Menu M. and Vignaud C. 2003. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology* 14, 1590–1597.
- Cornell R. M. and Schwertmann U. 2003. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim.
- d'Errico F., Salomon H., Vignaud C. and 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. and Lopes F. N. 2007. Heated goethite and natural haematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* 45(2), 117–121.
- Dzik J. 1997. *Dzieje życia na Ziemi*. Warszawa.
- Filonowicz P. 1980. *Mapa geologiczna Polski. Arkusz Kielce*. Warszawa.
- Ginter B., Połtowicz M., Pawlikowski M., Skiba S., Trąbska J., Wacnik A., Winiarska-Kabacińska M. and Wojtal P. 2002. Dzierżysław-35 — stanowisko magdaleńskie na przedpolu Bramy Morawskiej. In J. Garncarski (ed.), *Starsza i środkowa epoka kamienia w Karpatach Polskich*. Krosno, 111–146.
- Ighilahriz F. 1996. L'ocre dans l'industrie lithique de l'Iberomauruzien d'Afalou Bou-Rhumel (Algérie). *L'Anthropologie* 100(1), 77–87.

- Kaczanowska M., Kozłowski J. K. and Sobczyk K. 2010. Upper Palaeolithic Human Occupation and Material Culture at Klissoura Cave 1. *Eurasian Prehistory* 7(2), 133–285
- Klíma B. 1963. *Dolní Věstonice. Výzkum tábořiště lovců mamutů v letech 1949–1952*. Praha, 137–152.
- Klíma B. 1995. *Dolní Věstonice II. Ein Mammutjüggerrastplatz und seine Bestattungen* (= *Études et recherches archéologiques de l'Université de Liège* 73; *The Dolní Věstonice Studies* 3). Liège, 1–140.
- Lis J. and Sylwestrzak H. 1986. *Mineraly Dolnego Śląska*. Warszawa, 1–791.
- Litt T., Schmincke H.-U., Frechen M. and Schlüchter C. 2008. Quarternary. In T. McCann (ed.), *The Geology of Central Europe 2: Mesozoic and Cenozoic*. London, 1287–1340.
- Laptaś A. and Paszkowski M. 2003. Ferruginous Pigments. In P. Valde-Nowak, A. Nadachowski and T. Madeyska (eds.), *Oblazowa Cave. Human activity, stratigraphy and palaeoenvironment*. Kraków, 78–79.
- Piperno D., Weiss E., Holst I. and Nadel D. 2004. Processing of wild cereals in the Upper Palaeolithic revealed by starch grain analysis. *Nature* 430, 670–673.
- Plumettaz N. 2006. Les matériaux colorants et les pierres ocrées. In J. Bullinger, D. Leesch and N. Plumettaz (eds.), *Le site magdalénien de Monruz. Premières éléments pour l'analyse d'un habitat de pleine air* (= *Archéologie neuchâteloise* 33). Nauchâtel.
- Pomič M.-P., Menu M. and Vignaud C. 1999. Red palaeolithic pigments: natural haematite or heated goethite? *Archaeometry* 41(2), 275–285.
- Rice P. 2005. *Pottery analysis as a sourcebook*. Chicago.
- Rosanĭ P. and Pelizzaro S. 2005. Analisi chimico-stratigrafico di tre pietre dipinte con ocre. In A. Broglio and G. Dalmeri (eds.), *Pittura paleolitiche nelle Prealpi Venete. Grotta di Fumane e Riparo Dalmeri*. Verona, 139–143.
- Ryka W. and Maliszewska A. 1991. *Słownik petrograficzny*. Warszawa, 1–415.
- Schild R., Królik H., Tomaszewski A. J. and Ciepielewska E. *Rydno. A Stone Age Red Ochre Quarry and Socioeconomic Center. A Century of Research*. Warszawa.
- Sulgostowska Z. 2007. Ochre among Mazovian societies. In J. Kobusiewicz and J. Kabaciński (eds.), *Studies in the Final Palaeolithic Settlement of the Great European Plain*. Warszawa, 175–183.
- Terberger T. 1997. *Die Siedlungsbefunde des Magdalénien – Fundplatzes Gönnersdorf, Konzentration III und IV*. Stuttgart.
- Trąbska J. 2001. *Mineralogical and chemical study of painting layers of Medieval wall paintings from Poland* (= *Prace Mineralogiczne* 90). Kraków.
- Trąbska J. and Gawel A. 2007. Microstructural features of powdered haematite as a promising factor in provenance studies. *Sprawozdania Archeologiczne* 59, 41–48.
- Trąbska J., Winiarska-Kabacińska M. and Trybalska B. 2008. Experimental skin processing with ferruginous material. Macro- and microproperties. Preliminary results. *Analecta Archaeologica Ressoiviensia* 2, 191–209.
- Trąbska J. 2009. Microstructure of hematite powder: an undervalued indicator in interpretation of ferruginous raw material manufacturing, using and provenance? *Śląskie Sprawozdania Archeologiczne* 51, 5–13.

- Trąbska J., Walanus A. and Gawęł A. 2009. Outer Carpathian variegated shales — a potential red rawmaterial in Palaeolithic? In J. Gancarski (ed.), *Surowce naturalne w Karpatach oraz ich wykorzystanie w pradziejach i wczesnym średniowieczu*. Krosno, 193–204.
- Trąbska J. 2010. „Ochre” and „haematite” — database of red and yellow artefacts from the Magdalenian Dzierżysław-35 site, Upper Silesia, Poland. In M. Połtowicz-Bobak and D. Bobak (eds.), *The Magdalenian in Central Europe. New Finds and Concepts (= Collectio Archaeologica Ressoviensis 15)*. Rzeszów, 113–120.
- Trąbska J., Gawęł A., Trybalska B. and Fridrichová-Sykorová I. 2010. Coloured raw materials on the Bečov I site and in the vicinity. Preliminary results and further perspectives. In *Ecce homo: in memoriam Jan Fridrich*. Praga, 205–218.
- Vandiver P. 1997. Pavlov I pigments and their processing. In J. Svoboda (ed.), *Pavlov I — Northwest. The Upper palaeolithic burial and its settlement context (= The Dolní Věstonice Studies 4)*. Brno, 373–381.
- Vencl S. 1991. The rescue excavation of a Gravettian site at Stadice, district Ustí-nad-Labem. Preliminary report. *Archaeology in Bohemia 1986-1990*. Praga, 191–193.
- Vencl S. 1995. Hostim. Magdalenian in Bohemia. *Památky Archeologicke (= Supplementum 4)*. Praga.
- Vleeskens J., Kwiecińska B., Roos M. and Hamburg G. 1994. Coke forms in nature and in power utilities: interpretation with SEM. *Fuel* 73(6), 816–822.
- 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(5), 587–601.
- Watts J. 2010. The pigments from Pinnacle Point Cave 13B, Western Cape, South Africa. *Journal of Human Evolution* 59, 392–411.
- Weiner S. 2010. *Microarchaeology. Beyond the visible. Archaeological record*. Cambridge.
- 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.
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.11.013>
- XRAYAN. 2007. Powder Diffractometry Data Handling System, version 4.0.5.

Joanna Trąbska

CZERWONE PROSZKI ŻELAZISTE JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI ARCHEOLOGICZNEJ — NA PODSTAWIE WYBRANYCH STANOWISK PALEOLITYCZNYCH I BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

WSTĘP

Analiza mikrozabytków tj. artefaktów mniejszych niż 5 mm (dolna granica wynika jedynie z rozdzielczości urządzeń badawczych) jest jednym ze sposobów rekonstrukcji przeszłości. Zakres i cel takich badań został już opisany w podręcznikach (Weiner 2010) i stanowi przedmiot nauczania uniwersyteckiego.

W niniejszym artykule przedstawiono rezultaty badań bardzo drobnych fragmentów czerwonych skał żelazistych, nazywanych dalej „proszkami” pochodzących z kilku europejskich stanowisk paleolitycznych. Proszków tych nie określono w niniejszej pracy mianem „barwników” lub „pigmentów” ponieważ ich funkcja mogła być zupełnie inna.

Określenia „ochra” i „hematyt” w odniesieniu do barwnych surowców żelazistych oraz artefaktów są niejednoznaczne i powinny być używane wyłącznie jako słowa kluczowe. Istnieje bowiem wiele skał hematytowych, niemających z ochrami niczego wspólnego. Termin ochra dotyczy bowiem jedynie niektórych pelitycznych skał pochodzenia rezydualnego (Ryka, Maliszewska 1993, 249). Stąd opisywany materiał będzie dalej w tekście opatrywany terminem „ochra” (w cudzysłowie).

Znaczenie badań czerwonych skał żelazistych, nie tylko dużych fragmentów ale i proszków, jest istotne dla interpretacji mentalności społeczeństw paleolitycznych; problem ten był wielokrotnie dyskutowany (np. d’Errico 2010) i nie będzie omawiany w niniejszej pracy.

Skupienia proszków na stanowiskach paleolitycznych można odnaleźć wraz z innymi artefaktami żelazistymi o większych niż 5 mm wymiarach. Proszki mogą koncentrować się w sedymencie oraz na powierzchni przedmiotów lub w ich wnętrzu (np. kości, muszli, przedmiotów krzemienych, kamieni, itd.). Specyficznym sposobem występowania proszków żelazistych jest ich obecność jako pigmentów w malarstwie paleolitycznym, lecz ten aspekt nie będzie tutaj poruszany.

Pochodzenie proszków może być następujące:

— sporządzono je intencjonalnie dla pokrycia jakiejś powierzchni (poprzez wcieranie w nią substancji, malowanie, zanurzanie w zawiesinie...) nieistniejącej obecnie (skóra, przedmioty drewniane, skały, kości...) lub istniejącej (malowidła),

— sporządzono je intencjonalnie dla innych celów (np. jako wypełniacz do klejów, por. Wadley 2005),

– stanowią pozostałość po wypełnionych „ochrą” pojemnikach, np. skórzanych (Buller 1988; *fide* Wadley 2005, 591),

– były przechowywane luzem jako surowiec do użytku późniejszego,

– stanowią rezultat naturalnej dezintegracji większych fragmentów skał hematytowych,

– stanowią pozostałości po surowcach żelazistych lub naturalnych skupieniach skał żelazistych przypadkowo przepalonych w ognisku lub przegrzanych w jego pobliżu,

– są pozostałością po naturalnych pożarach,

– są naturalnymi koncentracjami pewnych skał żelazistych, np. terra rosy czy orsztynu.

Można zatem zakładać, że badany materiał:

a) został znaleziony w stanie surowym, nieprzetworzonym i jest pozostałością po rozmytym artefakcie,

b) jest naturalnym orsztynem czy terra rosą bądź allochtonicznym surowcem żelazistym naturalnego pochodzenia (np. eolicznym), zarówno w stanie surowym (np. orsztyń) jak i takim, który uległ degradacji,

c) podlegał intencjonalnemu przetwarzaniu.

W trzecim przypadku możemy mówić o:

– substancji będącej rezultatem zmieszania proszku i spoiwa,

– substancji, która została wytworzona wskutek intencjonalnej sedymentacji w cieczy dla otrzymania drobnej frakcji (zawiesiny),

– substancji będącej rezultatem ucierania większych fragmentów,

– substancji będącej rezultatem ogrzewania (przepalania) proszków lub większych fragmentów,

– substancji będącej rezultatem mieszania kilku(nastu) rodzajów surowców,

– substancji, która podlegała wielu lub wszystkim wymienionym sposobom przetwarzania.

Dotychczasowe badania wskazują na możliwość uzyskania wartościowej informacji poprzez badania proszków. Na narzędziach górnopaleolitycznych zidentyfikowano ziarna skrobi (Piperno *et al.* 2004), zatem takie szczątki mogą być także identyfikowane w otoczeniu czerwonych proszków. Na powierzchni czerwono malowanego kamienia z epigra-weckiego stanowiska jaskiniowego Riparo Dalmeri w północnych Włoszech zidentyfikowano wosk pszczeli (Rosanň, Pellizaro 2005).

W organicznych substancjach zmieszanych z „ochrami” identyfikowanymi na powierzchni narzędzi Aborygenów australijskich znajdowano specyficzne mikroszczątki: włókna roślin, grudki żywicy i ziarna piasku (Rots 2002; *fide* Wadley 2005, 892). Obserwacje etnograficzne, choć ich znaczenie jest ograniczone, dostarczają innych, podobnych przykładów (*op.cit.*). Ślady „ochry” na powierzchniach różnych narzędzi w różnych ich częściach, identyfikowane na stanowiskach paleolitycznych, reprezentują różny czas i miejsca (np. Wadley 2005; Sulgostowska 2007). Często znajdowane zabarwione na czerwono ka-

mienie interpretowano jako rozcieracze (np. Sulgostowska 2007, 178), zabarwionym krzemiennym narzędziom nadawano znaczenie symboliczne (stanowiska Noski i Tur; Sulgostowska 2007, 180). Autorka sugeruje, że powierzchnia poroża renifera ze śladami „ochry” mogła być polerowana za pomocą „drobnego czerwonego sedymentu (sproszkowanej ochry)”.

Środkowopaleolityczne czerwone proszki z jaskini El-Skhul (Izrael) pochodzą z różnych źródeł (d’Errico *et al.* 2010): identyfikacja homogeniczności zespołu „ochr” jest istotna nie tylko dla zdefiniowania pochodzenia surowca ale dla określenia preferencji użytkownika. Skały hematytone i hematyty posiadają bowiem różne własności i mogły być wykorzystywane do różnych celów. „Ludzie w przeszłości, podobnie jak dzisiaj, dla wypełnienia określonego zadania prawdopodobnie dokonywali wyborów spośród różnych materiałów” (Wadley 2005, 590).

Problemy badawcze odnoszące się do analizy czerwonych proszków ze stanowisk paleolitycznych mogą zatem być umieszczone w dwóch podstawowych grupach:

a) jakie jest pochodzenie proszku? Na ile homogeniczny jest zespół proszków? Jaka jest struktura zespołu proszków pod względem ich genezy oraz własności makroskopowych? Czy w zespole istnieją jakieś proszki naturalnego pochodzenia?

b) czy proszki były intencjonalnie przetwarzane? Jeśli tak, to w jaki sposób? Co o tym świadczy?

Te dwie grupy zagadnień wymagają dwóch różnych podejść metodologicznych. W pierwszym przypadku należy określić charakter petrograficzny proszku i porównać go z danymi zawartymi w regionalnej bazie danych. W drugim przypadku istotne jest podanie informacji nie tylko o skale macierzystej, ale także o jej produktach wietrzenia (niżej kwestia ta została przedyskutowana szczegółowo). Tutaj powinno się podać zdefiniowane kryteria przetworzenia proszków, które mogły by być następujące:

- obecność substancji organicznych w obrębie proszków (np. wosk, żywice roślinne, kleje organiczne, tłuszcze zwierzęce...),
- obecność w obrębie proszków lub w ich bezpośrednim otoczeniu mikroartefaktów innych substancji, np. kości, łusek krzemiennych, szczątków roślinnych, popiołu...),
- specyficzny kształt, rozmiar i dystrybucja proszków (np. piramidalne zakończenia, zakrzywienia, zunifikowana wielkość, zależność między kształtem i barwą...),
- przegrzanie/przepalenie.

MATERIAŁ I METODY

Dla przeprowadzenia badań zastosowano kilka metod. Mikroskop polaryzacyjny (PLM) został wykorzystany dla zdefiniowania kształtu i wielkości ziaren proszków, odległości między nimi i współwystępowania innych mikroartefaktów. Z fragmentów sedymentu przypuszczalnie zawierających mikroartefakty (to przypuszczenie potwierdziło się dla oko-

ło 20% przypadków) wykonano płytki cienkie, analizowane następnie za pomocą mikroskopu Olympus BX51. Metoda jest destrukcyjna, jednak powierzchnia preparatu może pozostać dostępna dla innych badań, np. mikroskopii skaningowej SEM/EDS lub spektroskopii Ramana.

Mikroskopia skaningowa (SEM) umożliwiła identyfikację i porównanie cech materiału surowego i przetworzonego (przegrzanego, sproszkowanego i innych), zawsze odmiennych w skałach o różnym pochodzeniu. Mikroskop skaningowy współpracuje z mikroanalizatorem promieniowania rentgenowskiego (EDS) umożliwiającym wykonanie punktowej analizy chemicznej na powierzchni próbki. Badania zostały przeprowadzone za pomocą mikroskopu FEI NanoNova i analizatora EDAX Jeol. Próbki przygotowywano dwójako: w postaci fragmentów materiału (najczęściej) oraz jako płytki cienkie. Prawie wszystkie próbki (z wyjątkiem próbki Klissoura) napyłano grafitem a obserwacje przeprowadzano w warunkach niskiej próżni.

Rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD) umożliwia identyfikację składu fazowego próbki złożonej ze składników o budowie krystalicznej. Umożliwia ona, między innymi, identyfikację charakterystycznych minerałów towarzyszących związkom żelaza i faz powstałych pod wpływem ogrzewania, tak więc może być pomocna dla badań pochodzenia surowców proszków, identyfikacji procesów przegrzewania oraz śledzenia obecności specyficznych domieszek, o ile są one substancjami krystalicznymi. Metoda XRD umożliwia także pomiar wielkości krystalitów wielu minerałów: w niniejszych badaniach zastosowano ją do pomiaru wielkości krystalitów hematytu. Wielkość krystalitów różnych minerałów zależy (niestety niezupełnie jednoznacznie) od warunków ich powstawania i historii (diagenezy, metamorfizmu) i może być wykorzystana do badań pochodzenia skały. Wielkość tego parametru nie zmienia się po sproszkowaniu próbki ani po zmieszaniu jej ze spoiwem, zmienia się natomiast w rezultacie ogrzewania próbki oraz wietrzenia skały macierzystej, co zostało przedyskutowane niżej. Badania przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Philips X'Pert PW 3020. Rozmiar krystalitów został zmierzony metodą Scherrera i wyrażony w angstremach ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$).

Spektroskopia Ramana jest także metodą analizy fazowej, choć opartą na zupełnie innych podstawach niż XRD. Technika mikro-ramanowska, wykorzystana w niniejszych badaniach, umożliwia identyfikację składu próbki na obszarze kilku mikrometrów. Zaletą jej jest także możliwość jednoczesnego rejestrowania substancji nieorganicznych jak i organicznych, zatem możliwych organicznych „dodatków” mogących towarzyszyć „ochrom”. Badania przeprowadzono za pomocą spektrometru Renishaw InVia, z zastosowaniem promieniowania lasera argonowego.

Spektroskopia Fourierowska w podczerwieni jest metodą komplementarną dla spektroskopii Ramana. Badania przeprowadzono na urządzeniu FTS 40 Pro f-y Digilab z mikroskopem UMA 500 Digilab, z wiązką promieniowania IR średnicy 10-20 mikrometrów. Obie metody spektroskopowe umożliwiają zatem analizę bardzo niewielkiego obszaru próbki i mogą być uznane za nieniszczące.

CZĘŚĆ BADAWCZA

Wszystkie przedstawione przypadki reprezentują problemy, które szczegółowo zostaną omówione w oddzielnych artykułach, przygotowywanych obecnie do druku. Niniejszy tekst ma na celu zaprezentowanie przekroju zagadnień ilustrujących problemy metodologiczne.

Problem pierwszy: badania rodzaju surowców, homogeniczności zespołu i pochodzenia artefaktów proszkowych

1.1. Skład mineralny i chemiczny oraz mikromorfologia proszków — przykład: Stadice

Skład mineralny i cechy petrograficzne czerwonych surowców żelazistych i złożonych z nich artefaktów są o wiele bogatsze aniżeli mógłby to sugerować termin „ochra”. Zaobserwowano to na przykładzie zespołu wielobarwnych żelazistych artefaktów (większych niż proszki) ze stanowiska Bečov, gdzie obok porcelanitu zidentyfikowano wiśniowy permski mułowiec hematytonosny, wiśniową skałę mullitową oraz limonity (Trąbska *et al.* 2010). Badania proszków ze środkowo paleolitycznego stanowiska El-Skhul w Izraelu (d'Errico *et al.* 2010) pozwoliły na rozróżnienie trzech rodzajów surowców: fosforanów wzbogaconych w związki żelaza, tlenków żelaza i tytanu oraz czystego hematytu. Terra rosa najprawdopodobniej wykorzystana została dla zabarwienia na czerwono powierzchni muszli ze stanowiska Obłazowa, jednak niemożliwe okazało się tutaj sprecyzowanie, czy surowiec miał charakter lokalny czy został przytransportowany przez człowieka (Łaptaś, Paszkowski 2003).

W tym miejscu niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań zespołu kilkudziesięciu barwnych proszków (czerwonych, wiśniowych, pomarańczowych, żółtych) ze stanowiska Stadice (północne Czechy). W odniesieniu do mikromorfologii można w tym zespole wyróżnić dwie grupy: do pierwszej należą próbki z igłowymi kryształami i grudkowymi skupieniami, w drugiej natomiast obserwuje się skupienia płatkowe. Skład fazowy poszczególnych kryształów nie jest jasny: ich mała ilość uniemożliwia zidentyfikowanie ich metodą XRD. Różnice obserwuje się nie tylko w mikromorfologii ale też w składzie fazowym i chemicznym. W grupie określonej jako pierwsza, z próbkami czerwonej i żółtej barwy, zidentyfikowano wapń, tytan i magnez. Wielkość kryształitów hematytu wynosi 160 i 640Å. W grupie drugiej, z próbkami wiśniowymi i żółtymi, przeważa krzem i glin, a wielkość kryształitów hematytu wynosi 1700 i 4000Å. Żelazo jest, rzecz jasna, obecne wszędzie ale jego stężenie jest różne. Skład mineralny próbek wykazuje obecność minerałów ilastych (smektytu i kaolinitu), kwarcu oraz skaleni, kalcyt pojawia się tylko w jednym przypadku. Towarzyszą im

minerały tytanu, w dwóch przypadkach (próbki grupy drugiej) jest to pseudobrookit (Fe-TiO_5), w dwóch (próbki pierwszej grupy) jest to anataz (TiO_2). Drobnokrystaliczny krystalit (SiO_2) został zidentyfikowany w próbkach nieproszkowych. Nie jest wykluczone, że igłowe kryształy reprezentują melility lub zeolity (odpowiednio: krzemiany wapnia, magnezu i glinu oraz glinokrzemiany wapnia, sodu i potasu; Bolewski, Manecki 1993, 355, 460). Anataz TiO_2 jest w przyrodzie rozpowszechniony ale obecność pseudobrookitu i krystalobalitu sugeruje jego związek ze zwierzeliną na bazanitach (skałach wulkanicznych) lub skarnach z nimi związanymi.

Udowodniono zatem, że badany zespół proszków złożony jest z co najmniej dwóch różnych surowców, niemal identycznych makroskopowo. Obydwa rodzaje skał można odnaleźć w sąsiedztwie stanowiska (Cháb *et al.* 2007). Czerwone, luźne skały ze strefy kontaktu wulkanitów i skał otaczających, sztucznie odsłonięte spod pokrywy drobnoziarnistych skał klastycznych (niestety niedostępne dla bliższych obserwacji) zaobserwowano w czasie badań terenowych.

Badany zespół może zatem pochodzić z jednego obszaru, lecz z różnych odsłonień (być może nieodległych), na co wskazuje ich nieco różny skład mineralny, chemiczny oraz cechy mikrostruktury. Nie w sposób ustalić, czy zróżnicowanie zespołu jest rezultatem przypadku czy intencjonalnego wyboru, warto jednak mieć na uwadze taki problem i próbować go wyjaśnić w oparciu o szczegółowe badania w terenie.

1.2. Mikroskamieniałości towarzyszące proszkom jako wskaźnik pochodzenia — przykład z Dolních Věstonic I

Współwystępowanie pewnych charakterystycznych substancji może, obok innych „odcisków palca” stanowić pomoc przy określaniu pochodzenia surowca. Zwykle substancjami takimi są charakterystyczne minerały, ale mogą nimi być też mikroskamieniałości; znaczenie tych ostatnich w mikropaleontologii jest oczywiste. Wskutek zmienności czasowej i środowiskowej, a zatem także zmienności świata roślinnego i zwierzęcego na poziomie różnych jednostek systematycznych, określa się wiek skał osadowych. W marglu z dna grobu kobiecego ze stanowiska Dolní Věstonice I, poza czerwonym proszkiem zidentyfikowano kokkolity: reprezentantów planktonu, znanego od triasu, najbardziej różnicującego się w trzeciorzędzie (Dzik 1997, 68), ale żyjącego do dzisiaj (*op.cit.*, 462). Margiel ze stanowiska został określony jako plejstoceniński (Klíma 1963, 140). Zróżnicowanie taksonomiczne i morfologiczne (Dzik 1997, 462) pozwala na przyporządkowanie sedymentu zawierającego artefakty określonej jednostce stratygraficznej w odniesieniu do wieku geologicznego. Obecność określonych kokkolitów nie zaskakuje *in situ*, może być jednak wskazówką, gdyby surowiec, wraz z marglistym otoczeniem, został przetransportowany poza skały węglanowe, z których pochodzi i znalazł się w zupełnie odmiennym kontekście geologicznym.

1.3. Wielkość krystalitów hematytu — przypadek: Klissoura

Zróznicowana wielkość krystalitów hematytu, zależna od rodzaju skały macierzystej, jest ważną cechą tego minerału, zawartego przecież w prawie wszystkich czerwonych proszkach ze stanowisk paleolitycznych. Zatem, pod względem tego parametru, hematytone skały osadowe różnią się od skał rezydualnych (np. terra rosy), skały krystaliczne różnią się od osadowych. Skały mogą się różnić także w obrębie swojej grupy genetycznej.

Jednakże ta zależność nie jest zupełnie prosta i jednoznaczna, choć im więcej danych w skali regionalnej jest dostępnych, tym większa staje się precyzja przyporządkowania (Trąbska *et al.* 2009). Analiza XRD, która w tej pracy została zastosowana dla pomiaru wielkości krystalitów hematytu, bazuje na próbkach sproszkowanych, możliwe jest także przeprowadzenie pomiaru, gdy ilość próbki jest niewielka. To podejście zostało zastosowane z sukcesem dla określenia natury sproszkowanego hematytu z powierzchni niewielkiego otoczaka znalezionej w orygniackich warstwach jaskini Klissoura w Grecji (Trąbska, Gawęł 2007). Wykluczono naturalne pokrycie powierzchni otoczaka terra rosą (skała obecna jest w Klissourze w dużej ilości). Udowodniono natomiast obecność intencjonalnie rozrartego hematytu innego pochodzenia: wielkość krystalitów minerału w lokalnej terra rosie wynosi około 100Å, podczas gdy w rozrartej skale z powierzchni otoczaka około 1200Å. Ta ostatnia wartość odpowiada wielkości krystalitów hematytu zmierzonej w wiśniowej grudce odnalezionej również w orygniackich warstwach jaskini.

Pomiar wielkości krystalitów hematytu umożliwia określenie stopnia homogeniczności zespołu: pokazano to na przykładzie proszków ze stanowiska Stadice (por. wyżej). Badania tego parametru powinny być uzupełniane badaniami mikrostruktury za pomocą SEM; obie metody mają jednak swoje ograniczenia.

Baza danych surowców żelazistych jest obecnie konstruowana, w niej znajdują się też informacje o wielkości krystalitów hematytu różnych, co do lokalizacji i genezy, skał hematytoneśnych.

1.4. Skała zwietrzała czy jej macierzysty odpowiednik?

Zwietrzelina, w przeciwieństwie do skały macierzystej, z reguły jest mniej zbita, często wzbogacona w minerały ilaste i hematyt: stanowi tym samym interesujący surowiec, łatwy do pokruszenia i utarcia, dający trwałą warstwę kryjącą na powierzchni ciał i przedmiotów.

Powstaje pytanie o możliwość przypisania zwietrzeliny określonej skale macierzystej, a zatem określenia jej pochodzenia? Czy też niemożliwe jest uzyskanie takiej informacji tylko z pojedynczych ziaren proszków? Powinno się mieć na względzie, że zwietrzelina, w zależności od rodzaju skały pierwotnej oraz czasu i warunków wietrzenia, różni się od skały macierzystej w różny sposób (w odniesieniu do składu mineralnego, koncentracji

określonych składników i pierwiastków, wielkości kryształitów hematytu). To zróżnicowanie nie musi być widoczne makroskopowo, zatem produkt wietrzenia skały X może być przypisany mylnie zupełnie innej skale Y.

Dla przyjrzenia się bliżej temu zagadnieniu skonstruowano eksperyment. Przebadano, pod względem wielkości kryształitów hematytu oraz składu mineralnego, czerwone skały hematytone oraz, równolegle, ich zwietrzliny, reprezentujące różny kontekst geologiczny: były to skały metamorficzne, hydrotermalne oraz osadowe różnego wieku i pochodzące ze środowisk o różnych warunkach wietrzenia. Pochodzą one z Tatr, Beskidu Śląskiego, Sudetów i Moraw.

Różnica pomiędzy wielkością kryształitów hematytu dla odpowiadających sobie skał macierzystych i ich zwietrzelin jest zróżnicowana i wynosi od 100 do 500Å (Ryc. 1). Jest ona najwyższa dla silnie eksponowanych skał osadowych z Przybędzy (Ryc. 1). Dalsze badania wskażą, czy wielkość kryształitów hematytu może być istotnym parametrem dla porządkowania zwietrzliny skały macierzystej. Jeśli tak, to możliwe byłoby (przy istniejącej regionalnej bazie danych) przypisanie proszkowego (i nie tylko) artefaktu, z mniejszą lub większą dokładnością, miejscu pochodzenia surowca.

Skład mineralny badanych tutaj skał macierzystych i ich zwietrzalnych odpowiedników jest zbliżony (z wyjątkiem próbki Hostim); może on być kolejnym, uzupełniającym parametrem („odciskiem palca”) umożliwiającym identyfikację skały macierzystej nawet gdy artefaktem jest jej zwietrzelina.

1.5. Mikrostruktura eksperymentalnie ucieranych czerwonych skał żelazistych a mikrostruktura ich skał macierzystych

Ten eksperyment miał na celu stwierdzenie, czy i w jakim stopniu ucieranie zmienia mikrostrukturę skały, innymi słowy, czy możliwe jest przypisanie utartego proszku skały macierzystej na podstawie cech mikrostruktury. Badaniom poddano proszki wytworzone w trakcie ucierania surowca w młódku. Reprezentowały one skały żelaziste różnego wieku i pochodzenia: były to skały metamorficzne (porcelanity i skały typu BIF – wstęgowej formacji rud żelaza), skały osadowe (mułowce żelaziste), skarny lub skały magmowe, zwietrzały konglomerat permski, skały wulkaniczne i hydrotermalny hematyt. Porównano pod mikroskopem skaningowym skały nieutarte i ich utarte odpowiedniki.

Morfologia skały utartej odzwierciedla w większości przypadków morfologię skały surowej (choć w niektórych przypadkach wymagane jest pewne doświadczenie dla spostrzeżenia powtarzających się cech; Ryc. 2, 3). Ważny parametr, wielkość kryształitów hematytu, pozostaje niezmienny podczas procesu ucierania.

Drugi problem: próba zdefiniowania przetwarzania czerwonych proszków żelazistych — analiza mikromorfologii

Jest oczywiste, że część artefaktów w postaci proszków musiała powstać wskutek utarcia większych fragmentów surowca, np. gdy potrzebne były jako pigmenty. Wiele proszków powstać musiało wskutek ucierania lub wcierania ich w jakąś powierzchnię, np. skórę czy drewno. W tym miejscu trzeba zadać pytanie, czy na podstawie cech sproszkowanego materiału (nawet pojedynczego ziarna, co może mieć znaczenie w przypadku pigmentów) możliwe jest określenie istotnych cech surowca (mikrostruktury, mikrochemii i innych), a dalej idąc — ich przetwarzania. Kilka problemów przedyskutowano niżej.

2.1. Dystrybucja kształtu i kształt ziaren utartych eksperymentalnie

Analiza wielkości ziaren sproszkowanych skał w odniesieniu do ich ilości (obserwacje spod mikroskopu skaningowego) wskazuje na odmienny rodzaj dystrybucji wielkości ziaren dla skał twardych i miękkich. W przypadku skał twardych pozostaje o wiele większa liczba ziaren dużych (Ryc. 4, 5). Kształt ich jest zwykle wyraźnie ostrokrawędzisty (Ryc. 3), o wiele bardziej niż w przypadku owalnego kształtu ziaren obserwowanych zwykle na stanowiskach archeologicznych, (por. np. Ryc. 7). Należy podkreślić, że w trakcie trwania depozycji w sedymencie ziarna skał miękkich szybko ulegają będą zaokrągłaniu, inaczej niż w przypadku ziaren zanurzonych w spoiwach warstw malarskich, które to zjawisko obserwowane jest w malowidłach (np. Barry 2011).

Obserwacje kształtu i wielkości proszków żelazistych, otrzymanych wskutek eksperymentalnego ucierania i wcierania miękkiego mułowca hematytowego w powierzchnię skóry i końskie włosie pokazują, że, po pierwsze koncentracja proszku jest bardzo niewielka, po drugie, proszek występuje w postaci nieregularnych grudek o niewielkich wymiarach (około 100 mikrometrów). Zabarwienie podłoża jest jednak bardzo wyraźne (Trąbska *et al.* 2008). Jednak procesy wietrzenia, aktywne przez tysiące lat, dotyczą także związków żelaza (Cornell, Schwertmann 2003, 337) i mogą być przyczyną zaniku lub przebarwienia tych i tak niewielkich koncentracji, czyniąc je niemożliwymi do wychwycenia w materiale archeologicznym, o czym niżej.

2.2. Specyficzne cechy morfologii proszków

Obserwacje warstw malarskich wykonanych z zastosowaniem pigmentów żelazistych wskazują na możliwość powstawania pewnych specyficznych mikrostruktur, które mogą przetrwać przez długi okres czasu. Owalne koncentracje zidentyfikowane w warstwach malarskich różnego wieku, wykonane z zastosowaniem różnych spoiw (np. dolnośląskie gotyckie malowidła sakralne i malowidła w świątyni Hatszepsut; Trąbska 2009, 9) mogą

posłużyć za przykład. Możliwe, że taką strukturą jest owalne skupienie związków żelaza zidentyfikowane wśród barwnych proszków na stanowisku Stadice (Ryc. 6). Takie koncentracje powstają w warstwach malarskich, gdy zastosowano zbyt gęste spoiwo lub grudki pigmentu nie zostały zbyt starannie rozarte na palecie (*op.cit.*). Jednak owalna struktura ze stanowiska Stadice może być również pochodzenia bakteryjnego.

Badania eksperymentalne (Trąbska 2001, 22–28) pokazały, że stosowanie spoiw organicznych w malowidłach powoduje powstawanie zbitych, ciągłych „skorup”, stabilnych nawet po tysiącach lat. Takich struktur nie zaobserwowano dla badanego materiału paleolitycznego, wydaje się jednak celowe zwrócenie w tym miejscu uwagi na to zjawisko.

Rezultaty przetwarzania proszków bywają widoczne pod mikroskopem polaryzacyjnym. Wskazuje na to gładka, regularna powierzchnia proszku ze stanowiska Dzierzysław-35 (próbka 6433, Ryc. 6), wyraźnie owalny kształt i wyraźnie podwyższona, w stosunku do otaczającego sedymentu, twardość proszku ze stanowiska Dolní Věstonice I (Ryc. 8), wyraźnie wyrównana powierzchnia proszku ze stanowiska Wierzawice (Ryc. 9) czy powierzchnia ze śladami nacisku w postaci subtelnego odseparowania cienkiej warstwy powierzchni od podłoża (Ginter *et al.* 2002, ryc. 18). Dla tego ostatniego przypadku, podobne zjawisko zaobserwowano na powierzchni świeżo formowanych i intensywnie wygładzanych naczyń ceramicznych (obserwacje autorki, niepublikowane).

W obrębie jednego stanowiska obserwuje się proszki o różnej frakcji i różnej zwięzłości. Możliwe przetwarzanie proszku może być odzwierciedlone w jego drobnej (pelitowej) lub grubszej (aleurytowej) strukturze, świadczyłaby ona o celowym wyborze lub/i przetworzeniu surowca. Zaokrąglony kształt proszków „archeologicznych”, choć niewątpliwie także związany z czasem, wynikać może w dużej mierze z intencjonalnej ich obróbki, np. ucierania ze spoiwem (nawet wodą), wskutek czego materiał ulega kompaktacji. Dla systematycznego przebadania tego problemu konieczne są badania eksperymentalne i mikroskopowe obserwacje otrzymanych produktów.

Proszek ze stanowiska Michałów-Piaska porównany został pod mikroskopem skaninowym, a zatem pod względem mikrostruktury, z prawdopodobnym lokalnym surowcem. Przyczyna zabarwienia intensywnie wiśniowego piasku interpretowana jest jako intencjonalna (A. Tomaszewski, E. Ciepielewska, informacja ustna). Na powierzchni ziaren kwarcu obserwuje się liczne blaszki minerałów ilastych, hematyt obecny jest tutaj w formie kryptokrystalicznych skupień (Ryc. 9). Taki sposób występowania tego minerału charakterystyczny jest dla czerwonych triasowych klastycznych skał osadowych obecnych na i w otoczeniu stanowiska (Ryc. 11). Niestety nie jest możliwe tutaj oznaczenie wielkości krystalitów hematytu: ilość próbek, a tym samym minerału, jest za mała.

Dyskutowany aspekt przetwarzania proszków, tj. ich kształt, niesie ważne informacje i wart jest prowadzenia zarówno uważnych badań materiału archeologicznego jak i badań eksperymentalnych.

2.3. Substancje organiczne w obrębie proszków żelazistych

We Wstępie wspomniano o substancji organicznej, a mianowicie wosku zidentyfikowanemu metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) w czerwonej warstwie barwnej na kamieniu znalezionym w kontekście epigraweckim w jaskini Rosano Dalmeri we Włoszech (Rosanň, Pellizzaro 2005). W odniesieniu do malowideł paleolitycznych badania substancji organicznych nie są jeszcze bardzo zaawansowane (Chalmin *et al.* 2003, 1591); woda uważana jest za najpowszechniejsze spoiwo (*op.cit.*). Wydaje się, że substancje organiczne mogą towarzyszyć „ochrom” nierzadko, jak rzecz się ma na przykład z klejami, gdzie „ochry” stosowano jako wypełniacz (Wadley 2005, tamże dalsza literatura). Nie można wykluczyć, że substancje organiczne (przynajmniej niektóre z nich, jak na przykład wosk czy skrobia) mogły zachowywać się już od paleolitu częściej niż się wydaje.

Na powierzchni otoczków znalezionych na iberomaurujańskim stanowisku Afalou Bou-Rhumel (Algeria) „ochra” była roztrąta (?) tak starannie, że autor zasugerował pokrywanie otoczków płynną lub plastyczną substancją ją zawierającą (Ighilahriz 1996, 84). Czy woda była jedyną substancją uplastyczniającą czy też mogły być do niej dodawane jakiegokolwiek substancje organiczne? Niestety żadne badania w tym kierunku nie były przeprowadzane.

W materiale z Dolnich Věstonic I, z dna wspomnianego grobu kobiecego i z bezpośredniego otoczenia grudek „ochry” pochodzą skupiska organicznej substancji o nieregularnym kształcie. Zaobserwowano także, zarówno w obrazie SEM jak i PLM, przepaloną substancję roślinnego pochodzenia (jej struktura zachowała się) oraz nieprzezroczyste, spękane prostopadłościennie ziarna. Badania powierzchni płytek cienkich za pomocą mikrospektroskopii Ramana oraz FTIR wskazują na obecność jakiegokolwiek, jeszcze niezidentyfikowanej, żywicy. Jest ona obecna zarówno w grudkach nieprzezroczystych jak i grudkach ochry (Weseluca-Birczyńska *et al.* 2011). W innych pochówkach (DV III–DV XV) zidentyfikowano pozostałości spalonego świerku oraz, oprócz proszku „ochry”, muszle ślimaków i prawdopodobnie pyłki roślin halucynogennych (Klimá 1995, 100). Obecność substancji organicznej w obrębie czerwonych ziaren i w ich sąsiedztwie niewątpliwie wskazuje na proces obróbki „ochry”.

2.4. Mikroartefakty towarzyszące czerwonym proszkom żelazistym

Obecność łusek krzemienia, kości, szczątków roślinnych i innych mikroartefaktów w bezpośredniej bliskości proszków żelazistych lub nawet w ich wnętrzu, sugeruje celową aktywność człowieka związaną z tym materiałem. Badania eksperymentalne, udokumentowane na filmach prezentowanych w Muzeum Prehistorii w Les Eyzies-de-Tayac (Francja) sugerują możliwość odnajdowania łusek krzemiennych będących pozostałościami po procesie obróbki narzędzi wraz z „ochrą”, rozproszoną na skórzanym podłożu. Badacze zaangażowani w problematykę malowideł paleolitycznych zwracali uwagę na substancje modyfikujące własności „ochry”, zdaniem E. Chalmin (Chalmin *et al.* 2003, 1591) w jaskini

Niaux wraz z czarnym pigmentem użyto skalenia potasowego, talku i biotyту, a w Arcy-sur-Cure minerałów ilastych wraz z pigmentem czerwonym, w tym ostatnim przypadku możemy mieć jednak do czynienia z terra rosą (uwaga JT). Vandiver (1997, 378–379) wspomina o intencjonalnym mieszanii “ochr” z minerałami ilastymi na podstawie analizy materiału z graweckiego stanowiska Pavlov I. Łuski chalcedonitowe (prawdopodobnie z krzemienia) towarzyszące czerwonym proszkom na magdaleńskim stanowisku Dzierżysław-35 stanowią taki przykład mikroartefaktów. Łuski te zaobserwowano w jednym przypadku na dziesięć obserwacji (próbka x2 z nasypu, Ryc. 12). Wielkość tych artefaktów nie przekracza 1 mm, ich kształt nie jest kształtem naturalnie złuszczonych skał. Ich odległość od proszków nie przekracza 1 mm. W badanym zespole zaobserwowano także makroszczątki kości, kształt których także wskazuje na ich obróbkę (próbka 2107). Nie można wykluczyć przepalenia tej kości (Ryc. 13).

Kostne mikroszczątki zaobserwowano w bezpośrednim sąsiedztwie proszków z grobu Homo DV3 na stanowisku Dolní Věstonice I. Fragmenty kości nie przekraczają zazwyczaj 0,5 mm, ich wielkość i kształt są jednak zróżnicowane, podobnie zresztą jak stopień przepalenia, na co wskazują obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym. Fragmenty szczątków organicznych przybierają czasem nieoczekiwane kształty, jak ma to miejsce na magdaleńskim stanowisku Monruz (Szwajcaria): analizy SEM/EDS wskazują, że są to szczątki roślinne (Ryc. 14).

Popioły, w formie sferycznych struktur wielkości kilkunastu mikrometrów stanowią specyficzny rodzaj mikroartefaktów. Zidentyfikowano je na magdaleńskim stanowisku Gönnersdorf w Nadrenii, tylko w jednej próbce na dziesięć przebadanych. Takie sferoidalne struktury, o różnym składzie, obserwowane bywają w materiale archeologicznym nierzadko, mogą to być jednak współczesne popioły pochodzące z palenisk domowych lub fabryk. Mogą to być też naturalne koksy (Vleeskens et al. 1994). W odniesieniu do czerwonych proszków, wielkości około 3 mm, ze stanowiska Gönnersdorf, wydaje się, że omawiane struktury mogą być pozostałościami naturalnego spiecenia substancji organicznych, które to procesy przypisać można aktywności wulkanicznej Laacher See (Ryc. 15; Litt et al. 2008, 1326–1333).

2.5. Przegrzane czerwone proszki żelaziste: możliwość identyfikacji?

Przegrzewanie czerwonych surowców żelazistych mogło być spowodowane następującymi czynnikami:

- a) intencjonalnym przegrzewaniem (np. transformacją żółtego goethytu w czerwony i wiśniowy hematyt czy dla uzyskania innych własności),
- b) przepaleniem artefaktów wskutek naturalnych pożarów,
- c) przypadkowym przegrzaniem artefaktów przez człowieka,
- d) zbieżności celowych i niecelowych przepaleń.

Identyfikacja przegrzanych artefaktów i surowców żelazistych, inaczej niż w przypadku kości, nie jest łatwa. Można do niej wykorzystać kilka czynników, a mianowicie:

- a) przemiany termiczne minerałów ilastych i innych minerałów,
- b) zmiany wielkości krystalitów hematytu wskutek dezorganizacji struktury minerału,
- c) pojawianie się charakterystycznych faz wysokotemperaturowych.

Jeśli wpływowi temperatury wyższej niż 500°C poddany został fragment wielkości 1 cm i większy, to zachowa on cechy, które pozwolą makroskopowo zidentyfikować przegrzanie. W szczególności umożliwiają to minerały ilaste w materiale, którego są znaczącym składnikiem, co ma miejsce dla wielu artefaktów i surowców żelazistych. Cechy mikroskopowe mogą być obserwowane pod warunkiem, że:

- artefakt został przegrzany w temperaturze na tyle wysokiej, że niemożliwe było odbudowanie struktury minerałów ilastych (w szczególności dotyczy to depozycji w warunkach wilgotnych),
- może zostać pobrana taka ilość próby, jaka umożliwi zaobserwowanie ewentualnych zmian.

Reguły badań składnika ilastego są takie jak praktykowane w przypadku badań ceramiki i zostały one wyczerpująco opisane w odpowiednich źródłach (np. Rice 2005).

Jednakże w artefaktach i surowcach żelazistych mamy do czynienia nie z intencjonalnie skoncentrowanymi minerałami ilastymi, jak rzecz się ma dla ceramiki, lecz z innego rodzaju materiałem, w którym składniki ilaste stanowią (o ile w ogóle) tylko jeden ze składników.

Ogrzewanie surowców żelazistych wywołuje zmiany strukturalne hematytu, które mogą być zaobserwowane z zastosowaniem, m.in. XRD i spektroskopii Ramana (De Faria, Lopes 2007), z pewnymi ograniczeniami wymienianymi w cytowanej pracy, oraz z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM; Pomičs *et al.* 1999; d'Errico *et al.* 2010).

Badania prowadzone do tej pory wskazują na możliwość odróżnienia hematytu powstałego z przegrzanego goethytu od hematytu naturalnego (byłby to ważny wskaźnik celowego wytwarzania czerwonego pigmentu z żółtego; Pomičs *et al.* 1999), na podstawie cytowanych badań czerwone proszki ze stanowiska El-Skhul oceniono jako przegrzane (d'Errico *et al.* 2010).

W próbkach opisanych w tej pracy zmiany mikrostruktury i wielkości krystalitów hematytu obserwowano na widmach ramanowskich, w obrazie SEM oraz na dyfraktogramach. Transformacja goethyt – hematyt nie była badana, tutaj skoncentrowano się na próbie pokazania możliwości zidentyfikowania przegrzanej *in situ* (na stanowisku) skały hematytoneśnej, przyjmując następujące założenia:

- pośród czerwonych artefaktów żelazistych istnieje surowy odpowiednik przegrzanego materiału. Odnosząc ten problem do badań przepalonych kości i ich udziału w nieprze-palonym materiale kostnym, ilość tych pierwszych szacuje się na około 12% (Weiner 2010), jednakże należy pamiętać o specyfice kontekstu dotyczącego „ochr”, gdzie ta ilość może być znacząco wyższa,
- możliwe jest pobranie wystarczająco dużej ilości prób proszku dla otrzymania reprezentatywnego dla danego stanowiska zespołu, tzn. próby, w której będzie możliwe odnalezienie proszków przepalonych,

- możliwe jest eksperymentalne ogrzewanie materiału, który w trakcie wstępnych badań oceniony został jako nieprzeegrzany (niestety taka ocena nie zawsze jest prosta, zwłaszcza dla prób przeegrzanych w niskich temperaturach, tj. około 200–300° C),
- możliwa jest, dzięki eksperymentalnemu ogrzewaniu surowego materiału, identyfikacja przeegrzanych proszków (por. jednak powyższą uwagę),
- możliwe jest przyporządkowanie przeegrzanego proszku określone surowcowi,
- możliwe jest oszacowanie pochodzenia przeegrzanej substancji, w oparciu o regionalną surowcową bazę danych.

Badania, których wyniki prezentuje się w zarysie w tej pracy, miały charakter eksperymentalny. Kilka rodzajów czerwonych skał żelazistych (skały osadowego różnego wieku, zwietrzały konglomerat tufowy, materiał z żył hydrotermalnych) ogrzewano w postaci niewielkich grudek, wielkości około 5 mm, w nieprzerwanie pracującym, przez 2 i 12 godzin, palenisku. Atmosfera była utleniająca, o różnej intensywności dostępu tlenu. Palenisko opalane było drewnem sosnowym i świerkowym.

We wszystkich przypadkach zmiany mikrostruktury następowały już po 2 godzinach ogrzewania. W obrazie SEM zaobserwowano, że transformacja miała miejsce w różnym stopniu dla różnych surowców. Łupek zawierający dolomit zareagował najsilniej, najsłabiej zmienił się zwietrzały konglomerat permski. W niektórych przypadkach obserwowano wyraźne skupiska popiołów nieorganicznych pochodzących z drewna paleniskowego. Dla prób pobieranych ze stanowisk archeologicznych istotne byłoby ustalenie, czy używano do opału drewna czy też np. kości.

Skład chemiczny badanych prób nie ulegał znaczącej zmianie, jedynie w przypadku wzmiankowanych popiołów zaobserwowano podwyższoną koncentrację wapnia i potasu. Pierwiastki te, w środowisku wilgotnym, tworzą łatwo rozpuszczalne, a zatem też łatwo usuwalne sole, zatem w warunkach klimatu środkowoeuropejskiego ich zachowanie się *in situ* jest mało prawdopodobne.

Zazwyczaj zmiany, jakie zaszły po przeegrzaniu surowca żelazistego, nie są spektakularne, zatem łatwe do przeoczenia. Na ryc. 16 i 17 zademonstrowano opisywane obserwacje. Wyraźne zmiany wielkości kryształitów hematytu zaobserwowano dopiero po 12 godzinach ogrzewania. Wartość tego parametru zmniejsza się z powodu intensywnej dezorganizacji struktury minerału. W odniesieniu do widm ramanowskich, zmierzonych dla dwóch prób o różnym uporządkowaniu hematytu, zaobserwowano w obu zanik pasm minerału po 12 godzinach. Jednocześnie uporządkowanie struktur minerałów towarzyszących (tutaj: dolomitu) wzrosło. Może to stanowić interesująca cechę diagnostyki przeegrzania.

Prawdopodobnie przeegrzane proszki “ochr” zidentyfikowano w cytowanym wyżej materiale z Dolnich Věstonic: spektroskopia Ramana sugeruje, że otrzymane widmo hematytu charakteryzuje się zdeformowaną strukturą. Taką strukturę zaobserwowano dla hematytów zwietrzanych lub przeegrzanych (de Faria, Lopes 2007). W odniesieniu do proszków ze stanowiska Dolní Věstonice przeegrzewanie nie mogło być zbyt intensywne ani długo trwające: z naszych badań wynika, że proces trwający 12h w temperaturze 800°C zupełnie

niszczy strukturę hematytu (por. uwagi wyżej), nawet gdy minerał charakteryzował się bardzo dobrym uporządkowaniem. Współwystępowanie minerałów powstających w wysokich temperaturach, np. hydrotermalnych zeolitów, a takie zidentyfikowano w badanym materiale, może być pomocne dla rozróżnienia materiału przegrzanego od zwietrzałego.

2.6. Zależności między cechami proszków

Badania dużych zespołów proszków umożliwia śledzenie zależności pomiędzy różnymi ich cechami. Na magdaleńskim stanowisku Dzierzysław-35 wyeksplorowano ponad 60 fragmentów mniejszych niż 4 mm. Do tej pory (Trąbska 2010) badano zależności cech artefaktów większych od 5 mm, jest jednak możliwe zastosowanie opisanej procedury do analizy zespołów proszków, w szczególności badań:

- struktury barwy proszków,
- zależności między kształtem i wielkością proszków,
- zależności między barwą i wielkością proszków.

Test chi-kwadrat, zastosowany do badań w/w zależności, na poziomie istotności 0,05, wykluczył zależność między barwą i kształtem nieopracowanych fragmentów materiału. Ten sam test wykluczył, na tym samym poziomie istotności, zależność między kształtem i wielkością artefaktów (ściślej, nie ma powodu dla odrzucenia hipotezy zerowej, mówiącej o braku zależności między tymi wielkościami). Jednakże dla poziomu istotności 0,01 taka zależność istnieje.

Badania wzajemnej zależności różnych cech czerwonych artefaktów żelazistych, zarówno na poziomie makro- jak i mikroobserwacji, najlepiej w połączeniu z badaniami eksperymentalnymi, wydaje się być istotne dla interpretacji sposobu użytkowania tego materiału.

Analizując zespół ze stanowiska Dzierzysław-35 można zadać pytanie o przyczynę występowania dużej ilości artefaktów wielkości 2–4 mm o tetragonalnym (piramidalnym) kształcie. Czy są to odpady po większych fragmentach, wcieranym w jakiej powierzchni (skóra? drewno)? Czy dalsze rozdrabnianie tego materiału zarzucono? Dlaczego?

Ważne jest także pytanie o rodzaj skał hematytowych obecnych na stanowisku oraz o ich własności i sposób naturalnego rozpadania się a także o proporcje między dużymi fragmentami i proszkami dla danego rodzaju skały.

Analiza współwystępowania określonych rodzajów „ochr” oraz określonych typów narzędzi jest odrębnym zagadnieniem (Wadley 2005, 588).

Trzeci problem: procesy korozyjne i post-depozycyjne oddziałujące na proszki

Aby identyfikacja cech proszków była właściwa, niezbędne jest uwzględnienie procesów wietrzeniowych, jakie mogły na nie oddziaływać. Bardzo prawdopodobne jest, że materiał mniejszy niż 5 mm będzie poddany szybkiej degradacji mechanicznej i biologicznej

oraz przemianom chemicznym i mineralnym. Z przeprowadzonych przez autorkę obserwacji wynika, że naturalna korozja (wietrzenie) nie zagraża specjalnie proszkom zanurzonym już w sedymencie. Oczywiście, wpływ wietrzenia istnieje i przejawia się w naruszeniu ciągłości proszków, rotacji wywołanej procesami glebowymi, penetracji przez organizmy glebowe, zacieraniem granic proszku i otaczającego sedymentu. Przemiany wietrzeniowe polegające na transformacji hematytu w goethyt obserwowano na ziarnach większych od 5 mm. Bardzo prawdopodobna jest taka przemiana dla ziaren mniejszych ale bardzo trudno zidentyfikować jej ślad.

Problem czwarty: baza danych

Dla rozwiązania wymienionych w tej pracy problemów badań czerwonych proszków żelazistych niezbędne jest utworzenie bazy danych surowców żelazistych obecnych w danym regionie. Informacje zawarte w takiej bazie powinny zawierać dane o lokalizacji surowca oraz jego cechach makro- i mikroskopowych oraz specyficznych cechach stanowiących „odciski palca” dla danych zespołów surowców. Autorka dysponuje danymi z kilkudziesięciu odsłoneń w Europie Środkowej i kilkunastu stanowisk archeologicznych: baza danych jest konstruowana.

WNIOSKI

Badania skupień proszkowych, zarówno w skali stanowisk archeologicznych (analiza przestrzenna) jak i w skali mikroskopowej umożliwia otrzymanie cennych informacji o pochodzeniu i sposobie użycia czerwonych proszków żelazistych. Proszki te powinny być zatem traktowane jako pełnoprawny materiał archeologiczny i źródło informacji (tym bardziej, że są łatwe do pobrania dzięki zwykle kontrastującej z sedymencie barwie). Skupienia proszków mogą dostarczyć informacji o pochodzeniu surowca oraz o jego strukturze, tj. homogeniczności lub niehomogeniczności: obydwa aspekty łączą się z celowymi działaniami człowieka polegającymi na celowej eksploracji środowiska dla zapewnienia sobie surowca o optymalnych dla realizacji danego zadania cechach. Możemy w tym miejscu rozpatrywać preferencje dotyczące barwy (np. barwy ciepłe/zimne), twardości, własności kryjących i innych (Trąbska 2010). Badania tego rodzaju można prowadzić zarówno dla większych artefaktów (Watts 2010) jak i dla proszków.

W odniesieniu do badań pochodzenia surowca, wydaje się, że można zidentyfikować skałę macierzystą proszków na podstawie analizy pojedynczych, bardzo małych (daleko poniżej 1 mm) ziaren. Wydaje się też, że nawet surowiec utarty zachowuje cechy morfologii, a na pewno pierwotną wielkość kryształitów hematytu. Nawet jeśli do wytworzenia proszków użyto skały zwietrzalej, to identyfikacja pierwotnego surowca jest możliwa pod warunkiem istnienia regionalnej surowcowej bazy danych.

Analiza proszkowego materiału może nieść interesujące informacje jeśli chodzi o ich przetwarzanie. Mikroartefakty odnajdywane w ich sąsiedztwie, a czasem wewnątrz nich (kość o różnym stopniu przepalenia, krzemień (bardziej precyzyjnie: chalcedonit), szczątki organiczne (szczątki roślin, żywice, woski) stanowią dowody na związek czerwonych proszków z określonym działaniem człowieka. W tym aspekcie obiecujące wydają się także badania fitolitów.

Możliwa, choć trudna, jest identyfikacja przepalonych proszków żelazistych.

Badania zależności różnych cech artefaktów żelazistych, zarówno w skali makro- jak i mikroskopowej, szczególnie wraz z rezultatami badań eksperymentalnych, są istotne dla interpretacji sposobu przetwarzania „ochr”. Interpretacje powinny odnosić się do szerszego kontekstu, np. do szczegółowych analiz przedmiotów kamiennych ze śladami „ochr” czy analiz traseologicznych.

Badania eksperymentalne mogą być tu bardzo pomocne. W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań cech mikrostruktury, wielkości i kształtu ziaren proszku otrzymanych wskutek ucierania surowców różniących się genezą, wiekiem, a co za tym idzie odmiennymi cechami makro- i mikroskopowymi. Pokazano także cechy różnych skał hematytowych surowych i eksperymentalnie przegrzewanych. W pierwszym przypadku dowiedziono, że mikrostruktura proszków może odzwierciedlać mikrostrukturę ich skał macierzystych. Na podstawie zatem cech morfologii proszku, nawet proszku ucieranego, można uzyskać informację o rodzaju skały macierzystej.

W drugim przypadku zaobserwowano przemianę mikrostruktury, w tym wielkości kryształitów hematytu różnych skał hematytowych poddanych przegrzewaniu.

Precyzyjne przyporządkowanie przetworzonego (ucieranego lub przegrzewanego) materiału skał macierzystej, a co za tym idzie, określenie lokalizacji źródła, możliwe jest pod warunkiem utworzenia regionalnej surowcowej bazy danych dla skał hematytowych.

Podziękowania

Autorka chciałaby złożyć podziękowania osobom, które zechciały powierzyć jej materiał archeologiczny do badań, w kolejności alfabetycznej są to: D. Bobak i M. Połtowicz-Bobak (Wierzawice), nieżyjący już J. Fridrich (Bečov), B. Ginter (Dzierżysław-35, Klissoura), D. Leesch (Monruz), M. Oliva (Dolní Věstonice), M. Street (Gönnersdorf), A. J. Tomaszewski i E. Ciepielewska (Michałów-Piaska), S. Vencel (Hostim, Stadice). Szczególne podziękowania skierowane są do autorów badań laboratoryjnych; w porządku alfabetycznym są to: A. Gawęł (XRD), B. Trybalska (SEM/EDS), A. Wesełucha-Birczyńska (spektroskopia Ramana, Janina Zięba i Małgorzata Pomianowska (FTIR), z zaznaczeniem, że poszczególne zagadnienia stanowią będą wspólne publikacje.