

## **MINERALOGY AND STRUCTURE OF SELECTED RAW MATERIALS AS REASON OF THEIR QUALITY**

### **Mineralogia i struktura wybranych surowców jako czynnik ich jakości**

Maciej PAWLIKOWSKI\* and Marta WRÓBEL\*\*

\*/Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry, AGH-University of Science and Technology, Cracow, Poland.

\*\*/ Ph.D. student, AGH-University of Science and Technology, Cracow, Poland.

**Investigation in part supported by grant AGH no 11.11.140 319**

### **Abstract**

Paper present results of mineralogical examination of various genetic types of flints and obsidian were performed using polarizing light microscopy, SEM and EDX methods were performed during last 30 years. Various method were used for determining possible relations between internal structures of these raw materials and relations to the best directions for processing. Analyses showed that the best directions for preparation of flint implements are parallel to directions of optical orientation of micro crystalline quartz present in flint. This orientation was the result of the recrystallization process of silica from opal to chalcedony and quartz. The type of processes known as ageing of silica active and observed in flint nodules have persisted for a million years. The growth of microcrystals in primary opal of flints goes a specially well perpendicularly to the direction of stress, i.e., perpendicular to the thickening of rock layers (mostly limestones).

Performed investigation confirmed the primary flint nodules formed *in situ* from sponga organisms show regular nodule shapes. Secondary flints formed due to migration of dissolved silica in deposited sediment had mostly irregular shape. Secondary crystals of quartz present in these flints do not show space orientation and because of this the secondary flints are bad for knapping.

**Keywords:** geology; knapping material; flints; obsidian; optical orientation

### **Introduction**

Krzemień to dla geologów wciąż zagadkowa skała, dla archeologów

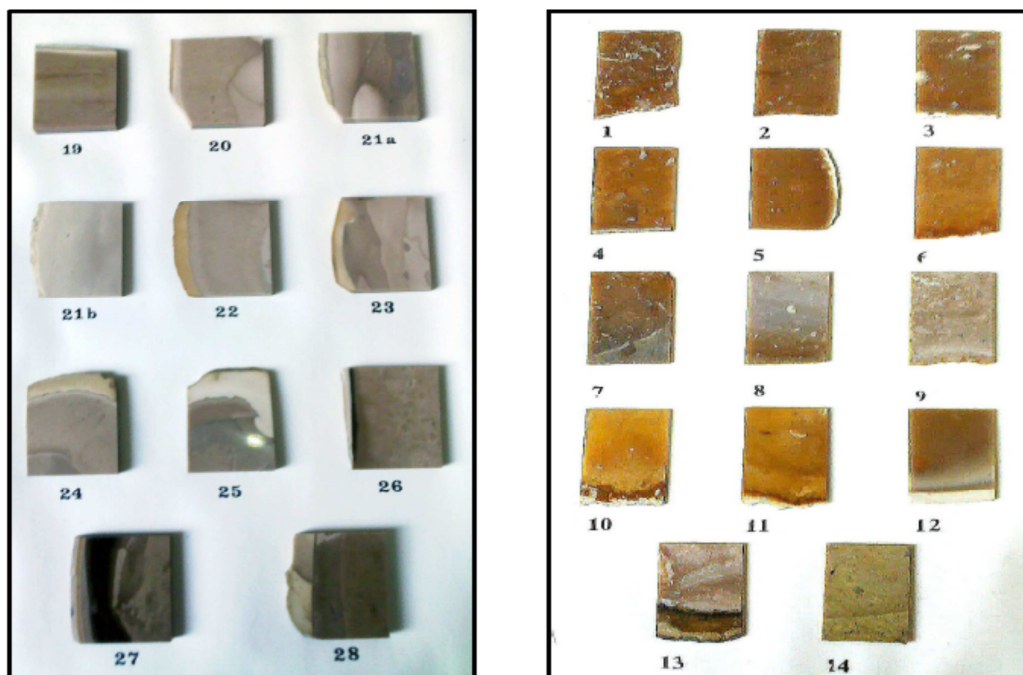
unikatowy surowiec mineralny będący kamieniem węgielnym w cywilizacyjnym pochodzie rodzaju ludzkiego, natomiast dla artystów fascynujący i tajemniczy kamień jubilerski dający ogromne możliwości twórczej inspiracji.

Krzemienie są bardzo zróżnicowane (Fot. 1) i należą do grupy skał osadowych. Najczęściej występują w formie regularnych, kulistych kongrecji w obrębie innych skał niekrzemionkowych, najczęściej wapieni, dolomitów i margli. Krzemienie są zbudowane przede wszystkim z chalcedonu, ale mogą zawierać w swoim składzie także opal i kwarc. Ponadto dość powszechnie zawierają domieszki minerałów ilastych, kwarcu klastycznego i piroklastycznego (pochodzenia wulkanicznego), uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza, węglanów, a w mniejszych ilościach także pirytu, fosforanów oraz substancji organicznej.

Mimo, że krzemienie bada się pod względem geologicznych już od wielu lat, wciąż nie ma jednej ostatecznie potwierdzonej genezy powstania dla ich wszystkich typów.

Wyniki wykonanych badań dowodzą, że znaczna część krzemiennych kongrecji powstała *in situ* w miejscu bytowania gąbek krzemionkowych. Transformacja gąbek do krzemieni miała miejsce po ich przysypaniu przez kalcyt krystalizujący z wody.

W wyniku wzrostu nacisku powstającego osadu zasypującego gąbki oraz procesów rozpuszczania opalowych igieł gąbek (głównego składnika szkieletu gąbek) miała miejsce transformacja opalowej krzemionki do chalcedonu. Następowo zwiększania gęstości tworzącego się krzemienia i równocześnie

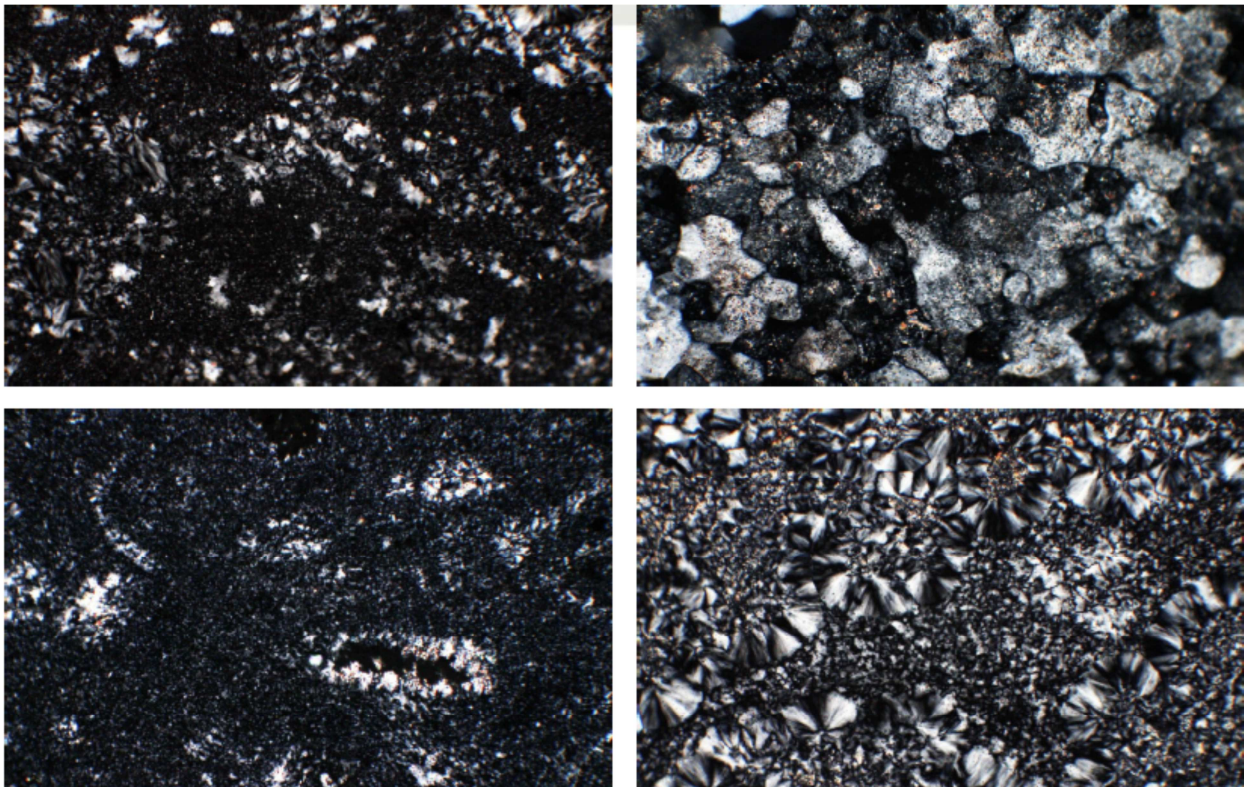


**Fig. 1.** Szlify przedstawiające zróżnicowaną strukturę i kolorystykę krzemieni. A – krzemienie neogenu z Egiptu, B – krzemienie jurajskie na wtórnym złożu Gojsć, Polska

wypełnianie przestrzeni, którą pierwotnie zajmował organizm gąbki. W efekcie tego procesu w miejscach gdzie pierwotnie w zbiorniku istniało tak zwane twarde dno i żyły gąbki tworzyły się w skałach węglanowych horyzonty konkrecji krzemiennych.

Istnieją także krzemienie, które powstawały w wyniku migracji krzemionki powstałej po rozpuszczeniu krzemionkowych szkieletów gąbek. Krzemionka ta migrując w formie kwasów krzemowych wypełniała wolne przestrzenie w osadzonym wapieniu i wykorzystując np. jamki po żerowaniu zwierząt strącała się jako opal, który z upływem czasu rekrystalizował w chalcedon. W efekcie tego drugiego rodzaju procesów tworzyły się konkrecje o często fantazyjnych, nieregularnych kształtach.

W Epoce Kamienia krzemienie stosowano do tworzenia bogatego asortymentu narzędzi oraz broni. Wykorzystywano do tego celu zarówno krzemienie pierwotne jak i wtórne (wg. opisu). Biorąc pod uwagę fakt, że krzemienie bez względu na swoją genezę mają taką samą odporność na procesy wietrzeniowe, można wnioskować, że mniejsza ilość narzędzi wykonanych z krzemieni wtórnego pochodzenia wynika nie tylko z preferencji pierwotnych rzemieślników ale głównie z ich jakości i podatności na odłupywanie. Ta cecha jest związana bezpośrednio ze strukturą krzemieni, która bywa bardzo zróżnicowana (Fot. 2)



**Fig.2.** Budowa wewnętrzna krzemieni. A - krzemień zbudowany z opalu i

chalcedonu, B –krzemień zbudowany z drobnokrystalicznego kwarcu, C - krzemień zbudowany z chalcedonu i kwarcu, D – krzemień zbudowany z różnych rodzajów chalcedonu. Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy X, powiększenie 80x.

Najprawdopodobniej w przypadku krzemieni o genezie pierwotnej ich obróbka technika odłupkową była zdecydowanie prostsza, a praca przy nich przynosiła dużo lepsze i bardziej przewidywalne rezultaty. Było to związane głównie z orientacją przestrzenną mikrokryształów kwarcu (Hesse, R., 1988,1989) Natomiast w przypadku kongrecji wtórnych obróbka wymagała wielu prób ustalenia kierunków najlepszej łupliwości. Wiązała się to ze znacząco zwiększonym nakładem pracy i często efekt nie był zadowalający dla twórcy. Stąd też takie krzemienie – o nieregularnych kształtach porzucano częściej nie podejmując ich obróbki.

Wśród przeanalizowanych próbek narzędzi krzemieniowych większość utworzona była właśnie z krzemieni o genezie pierwotnej. Pozwala to wnioskować, że człowiek Epoki Kamienia doskonale zauważał różnice pomiędzy tymi dwoma typami krzemieni i zdecydowanie świadomie sięgali po te odmiany, które łatwiej i efektywniej mógł kształtować.

Krzemienie występują w wielu kolorach i barwach (Fig. 1.). Ta kolorystyczna zmienność jest najczęściej wynikiem występowania domieszek mineralnych substancji barwiących pochodzących ze środowiska w trakcie depozycji lub diagenety żelu opalowego. Aczkolwiek nowe badania mineralogiczne wskazują, że zmienność kolorów krzemieni może wynikać z rozmieszczenia porów i kanalików w ich wewnętrznych strukturach, ale prawidłowość ta została zaobserwowana wyłącznie w krzemieniach pasiastych. Szare kolory krzemieni wiążą się z diagenetą w warunkach redukcyjnych. W takich warunkach pojawiają się związki z formą zredukowanego żelaza, np. piryt lub markasyt. Ciemne barwy krzemieni mogą wynikać także z zabarwienia substancją organiczną. Natomiast kolory czerwone oraz czerwono- brązowe są związane z obecnością związków żelaza występującego w strefie utlenionej czyli w formach tlenkowych i wodorotlenkowych (hematytu lub mieszaniny goethytu i lepidokrokitu).

Dodatkowym elementem barwiącym w przypadku krzemieni jest patyna, która pojawia się w wyniku wietrzenia ich powierzchni. Ciemne odmiany patyny to jest: czerwona, brązowa i czarna patyna jest wynikiem krystalizacji tlenków żelaza oraz manganu w warunkach gorącego i suchego klimatu. Powstaje w wyniku wytrącania się na powierzchni skał związków mineralnych, pozostawionych przez szybko parującą wodę pochodzącą z podsiąkania. Występuje też patyna biała, która z kolei tworzy się w wyniku wietrzenia w strefach klimatu zimnego.

Analizy mineralogiczne krzemieni pozwalają dostrzec charakterystyczne i powtarzane wzorce struktur w jakie układa się krzemionka budująca tą skałę (Fig.2).

Krzemienie, które przeanalizowano podczas przygotowywanie tego projektu wykazywały dwa typów struktur. Dominowały krzemienie składające się praktycznie w całości ze skrytokrystalicznej krzemionki w postaci chalcedonu.

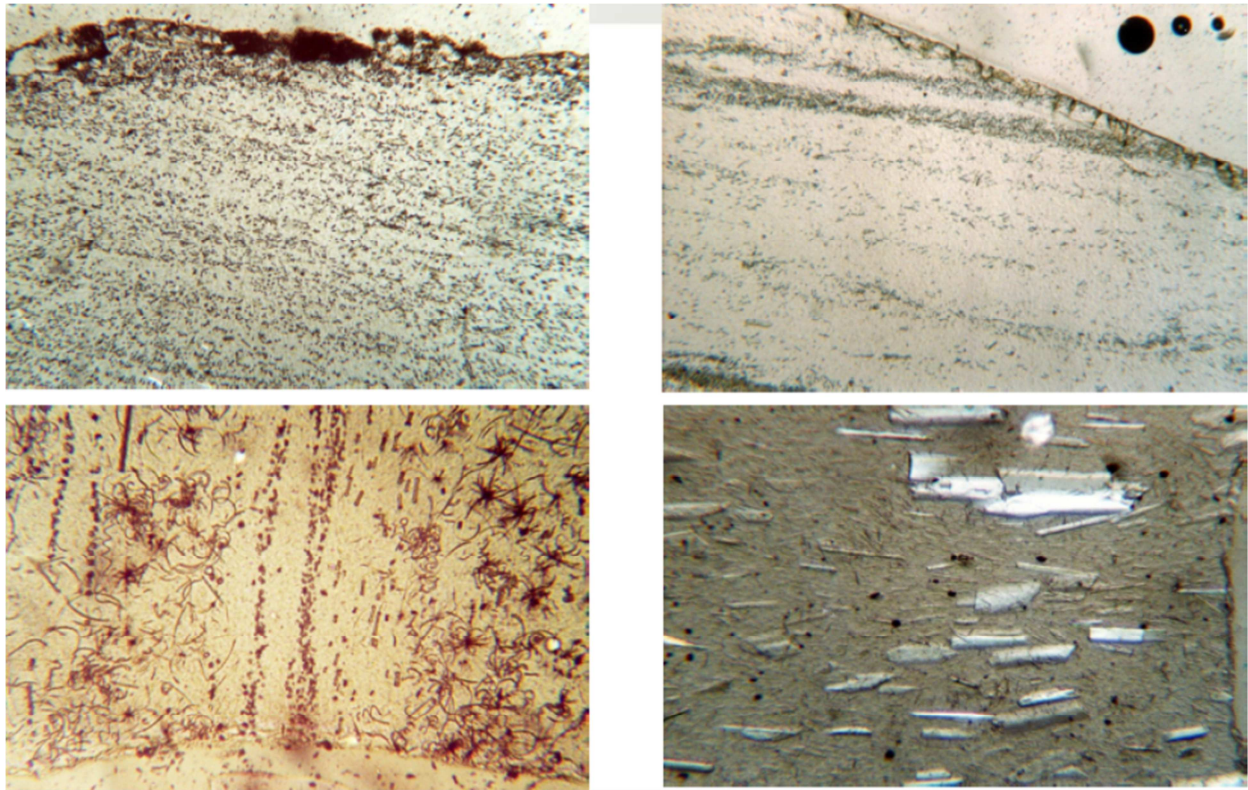
Rzadziej pojawiały się sferyczne struktury zbudowane z drobnokrystalicznego kwarcu B (beta).

Ciekawe wnioski przyniosły także analizy mineralogiczne obsydianów (Fig.3), czyli kwaśnych skał wylewnych, występujących w postaci szkliwa wulkanicznego.

Obsydian to skała powstająca w wyniku błyskawicznego zastygnięcia lawy. Charakteryzuje się ono przełamem muszlowym dającym bardzo ostre i twarde krawędzie odłupków dlatego był chętnie używany w różnych kulturach Epoki Kamienia do produkcji narzędzi oraz broni. Pierwsze narzędzia obsydianowe były produkowane już w najstarszej ludzkiej kulturze olduwajskiej w paleolicie dolnym. W Mezopotamii wyrabiano z niego narzędzia, broń, rzeźby, ozdoby. Był popularny i ceniony przez Azteków i Majów, tworzono z niego rytualne noże, groty strzał czy zwierciadła.

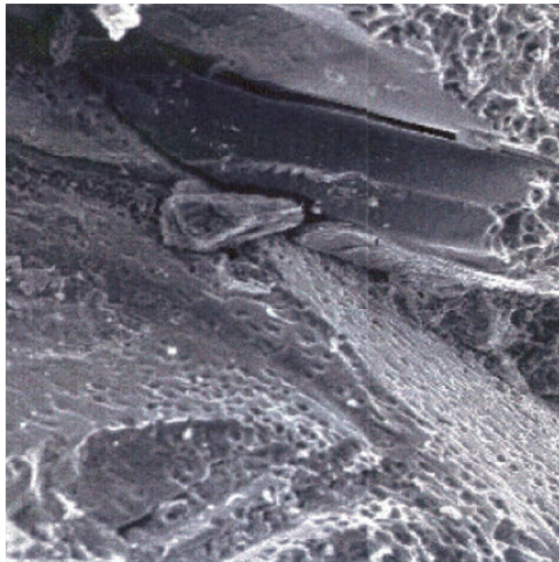
Fotografie mikroskopowe pokazują jak wygląda szkliwo wulkaniczne przy powiększeniu ponad sto razy (Fig. 3). W zwartej masie szkliwa widoczne są pęcherzyki powietrza, bąbelki powietrza oraz zastygłych płynów, brak natomiast widocznych wykrystalizowanych minerałów.



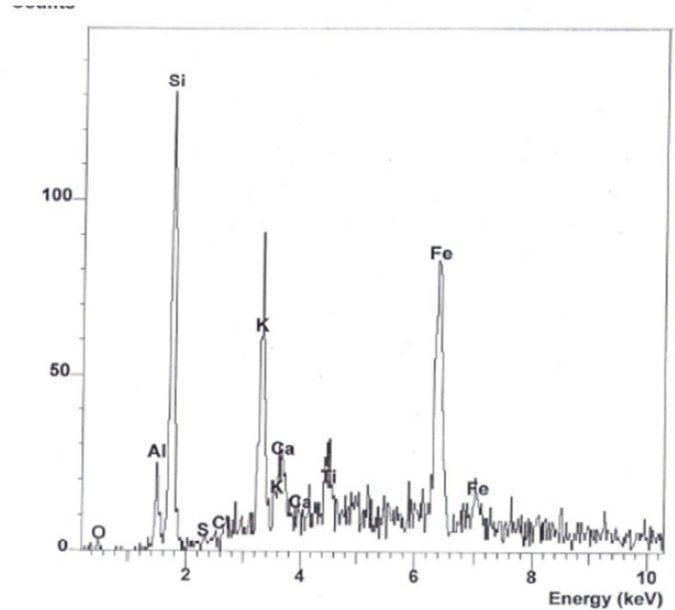


**Fig. 3** Mikroskopowe obrazy wewnętrznych struktur różnych obsydianów w rejonu Tokaj (A, B) i z Milos (C, D). A, B – liniowe kierunkowe ułożenie inkluzji ciekłych i wzrostków mineralnych sprzyjające preferencji kierunkowego formowania narzędzi technika odłupkową. C, D – wzrostki metaliczne (C) i mineralne – skalenie (D) w obsydianach z Milos sprzyjające preferencji kierunkowego formowania narzędzi technika odłupkową. Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy częściowo X, powiększenie 120 x.

Obraz z mikroskopu SEM ukazuje powierzchnię obsydianu od dużym powiększeniem (Fig. 4). Można zauważyć, że powierzchnia obsydianu nie jest jednolita i gładka jak jest to odczuwalne przy makroskopowej analizie. Widoczny jest muszlowaty przełam, który zapewnia ostrość narzędziom utworzonym z tej skały. Wykonane przy okazji badań mikroskopem SEM analizy chemiczne wykazały dużą zawartość barwiącego obsydian żelaza



**A**



**B**

Fig. 4 A - Mikroskopowy obraz nierównej, zwietrzałej powierzchni obsydianu z „gładkim” miejscem odbicia wykonanego technika odłupkową (górna część fotografii), SEM, powiększenie 1000 x. B – widmo energetyczne EDS obsydianu z Milos wykonane w miejscu występowania wrostków reprezentowanych przez minerały żelaza. Na widmie widoczny znaczny pik energetyczny Fe.

## **Wnioski**

Przeprowadzone badania mineralogiczne pozwoliły potwierdzić, że krzemienie o pierwotnej genezie były lepszym materiałem do tworzenia kamiennych narzędzi i broni. Łatwiej było je ukształtować w założony kształt i były bardziej przewidywalnym materiałem do obróbki. Krzemienie o genezie wtórnej były znacznie trudniejsze w obróbce, ze względu na brak uporządkowanej wewnętrznej struktury. Wydaje się, że ludzie pierwotni unikali stosowania tego typu materiału, preferując krzemienie o genezie pierwotnej, dostrzegając różnicę w obróbce pomiędzy nimi.

Obsydiany również najłatwiej było obrabiać zgodnie z wewnętrznymi warstewkami utworzonymi przez pęcherzyki powietrza, gazów czy innych wrostków mineralnych.

## **Literatura**

Hesse, R., 1988 Diagenesis 13. Origin of chert: Diagenesis of biogenic siliceous sediments. *Geoscience Canada* 15(3).

Hesse, R., 1989 Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Earth-Science Reviews* 26(1):253-284.

Pawlikowski M., 1980 Raw materials used in the Gravettian sequence of site C2 at Kraków - Spadzista Street. *Prace Archeol.* 42, 75-79.

Pawlikowski M., 1989 On the necessity of standarization of petrological investigations in archaeology. *Prace Archeol.* 43, 7-15.

Pawlikowski M., 1990a Origin of lithic raw materials. W: A. Montet-White The Epigravvettian site of Grubgraben, Lower Austria. The 1986-1987 excavations. Univ. Liege, Ed. by M. Otte, 93-119.

Pawlikowski M., 1990b Mineralogical analysis of raw materials of Stone Age. *Methods and Application. Materiały Konf. Nauk. Kansas –Lawrence*, 34.

Pawlikowski M., 1992 The origin of lithic row materials. In: Kozłowski J.K., Laville H., Ginter B.,: *Temnata Cave. Jagiellonian University Press*, 241-288.

Pawlikowski M., 1993a Mineralogical, petrographical and geochemical analyses of flint from Jurassic limestones of Brzoskwinia, near Kraków. In: K. Sobczyk: *The late paleolithic flint workshops at Brzoskwinia - Krzemionki near Kraków. Zesz. Nauk. UJ. z. 55*, 74-81.

Pawlikowski M., 1993b Lithic raw materials. In: Kaczanowska M., et al. 1993 *Neolithic and eneolithic chipped stone industries from Sariskie Michalany, Eastern Slovakia. Jagiellonian Univetsity Press*, 29-38.

Pawlikowski M., 2001. V.III. Late Gravettian shouldered points horizon sites in the Moravany-Banka Erea. In J. K. Kozłowski *Complex of Upper Palaeolithic sites near Moravany, Western Slovakia Nitra 2000*, 180.

Pawlikowski M., 2002 Determination of sources of raw materials: Results of field survey in the Burhan River Valley (Region of Antalya, Turkey). In. I. Yalcinkaya, M. Otte., J.K. Kozłowski, O. Bar-Yosef: *Okuzini: final palaeolithic evolution in southwest Anatolia. Earul 96, Liege*, 383 p

Pawlikowski M., 2008 Stone raw materials as indicator of human contacts during the stone age. *Geoarchaeology and Archaeomineralogy. Prec. Int. Conf. 29-30. 11. 2008. Sofia*, 18-22.