

¹*Samodzielna Pracownia Prehistorycznego Górnictwa Krzemienia
IAiE PAN Warszawa*

²*Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii*

³*Instytut Geologii Podstawowej, Zakład Geologii Dynamicznej
Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski*

Dagmara H. Werra¹, Rafał Siuda², Oliwia Grafka², Tomasz Segit³

PIERWSZE PRÓBY CHARAKTERYSTYKI GEOCHEMICZNEJ I PALINOLOGICZNEJ KRZEMIENIA „CZEKOLADOWEGO” Z KOPALNI WIERZBICA „ZELE”, POW. RADOM

Zarys treści. W artykule zawarto wstępne wyniki analiz geochemicznych i palinologicznych krzemienia „czekoladowego” z kopalni Wierzbica „Zełe”, pow. Radom.

Słowa kluczowe: krzemień „czekoladowy”; Wierzbica „Zełe”; geochemia; palinologia; dystrybucja skał krzemionkowych.

WSTĘP

Do istotnych problemów poznawczych epoki kamienia należy rozpoznawanie mechanizmów rozległej dystrybucji skał krzemionkowych. Ważną kwestią w tych badaniach jest wypracowanie metod precyzyjnego rozróżniania skał krzemionkowych.

Obszar środkowego dorzecza Wisły, dzięki występowaniu kilku rodzajów powszechnie wykorzystywanych w pradziejach krzemieni – „czekoladowego”, świeciechowskiego, pasiastego, jurajskiego-podkrakowskiego, a na jego wschodniej rubieży – krzemienia wołyńskiego, jawi się jako bardzo dogodny do tego rodzaju badań. W rozróżnianiu tych surowców popełniane są jednak błędy. Dotyczy to zwłaszcza mylenia krzemienia „czekoladowego” z niektórymi odmianami innych krzemieni, zwłaszcza jurajskiego-podkrakowskiego (Lech 1980, s. 209). Ponadto wspomniany surowiec traktowany jest ogólnikowo, jako jeden wariant, mimo dość znacznego zróżnicowania w różnych rejonach jego prehistorycznej eksploatacji. Od czasu pierwszej makroskopowej charakterystyki dokonanej w 1920 roku przez Stefana Krukowskiego przeprowadzono kilka innych prób charakterystyki tego krzemienia (Krukowski 1920).

Podstawową klasyfikację krzemienia „czekoladowego” zaproponował w 1971 roku Romuald Schild (1971), w oparciu o lokalizację punktów eksploatacji tego surowca na północo-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich przeprowadzoną w 1968 roku. Zebrany wówczas zestaw próbek poddano analizie makroskopowej i mikroskopowej. W jej wyniku wydzielono 11 grup krzemienia „czekoladowego” z 16 punktów eksploatacji. W klasyfikacji kierowano się następującymi kryteriami: kolor, wielkość tzw. zawiesiny, przezroczystość, charakter przełamu, kształt konkrecji oraz rodzaj kory. Przeprowadzono także ogólną mikroskopową analizę szlifów próbek krzemienia w świetle przechodzącym (Schild 1971, s. 5–17).

W latach 80. i 90 XX wieku miały miejsce kolejne badania powierzchniowe w tym rejonie. W ich wyniku zarejestrowano nowe punkty eksploatacji krzemienia „czekoladowego”. Jednak opisy tego surowca nadal skupiały się na jego cechach makroskopowych (Budziszewski 2008 – tam dalsza literatura).

Prezentowany artykuł jest pierwszą próbą podsumowania rozpoczętego w 2012 roku projektu naukowo-badawczego pt. *„Zróżnicowanie górnictwa jurajskich krzemieni „czekoladowych” ze środkowej Polski z punktu widzenia możliwości identyfikacji w badaniach archeologicznych”*¹. Jego podstawowym założeniem było wypracowanie metod różnicowania skał krzemionkowych i zastosowanie uzyskanych wyników w badaniach zjawiska dystrybucji. Główny nacisk położony został na sprecyzowanie opisu cech diagnostycznych krzemieni „czekoladowych”.

Obecnie znamy 26 punktów eksploatacji i wychodni tego surowca, które tworzą najliczniejszy zespół prehistorycznych pól górniczych w Polsce (ryc. 1). Jednak pomimo, że badania nad występowaniem i geologiczną naturą krzemienia „czekoladowego” mają już ponad 90-letnią historię, to w wiedzy o nich występuje nadal wiele istotnych braków. Do podstawowych problemów należy ustalenie liczby poziomów występowania tego surowca w macierzystej skale wapiennej, ich kontekstu stratygraficznego i datowania geologiczne. Prowadzone badania mają na celu zaprezentowanie, w kategoriach petrograficznych, zróżnicowania surowca z identyfikacją różnych jego odmian, jak i cech charakterystycznych w stosunku do innych skał krzemionkowych.

Pierwsze analizy w ramach projektu przeprowadzono w celu scharakteryzowania krzemienia „czekoladowego” z prehistorycznej kopalni Wierzbica „Zełe”, pow. radomski.

¹ Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/HS3/03973.

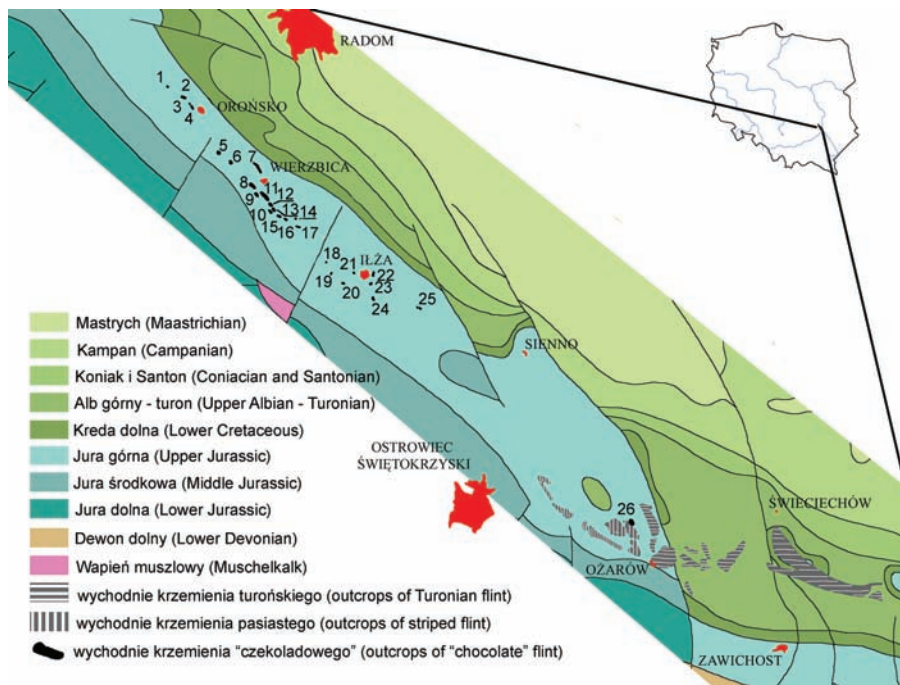
**PREHISTORYCZNA KOPALNIA KRZEMIENIA „CZEKOLADOWEGO”
WIERZBICA „ZELE” W ŚWIETLE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ**

Pozostałości kopalni krzemienia na uroczysku „Zełe” w Wierzbicy należą do najważniejszych stanowisk archeologicznych związanych z badaniami krzemieniarstwa późnej epoki brązu i początków epoki żelaza w Europie. Kopalnia została odkryta przez S. Krukowskiego najprawdopodobniej w okresie międzywojennym, a następnie rozpoznana i zaprezentowana w literaturze archeologicznej przez R. Schilda (1971, s. 34–35; 1980, s. 581; por. też Młynarczyk 1983, s. 87; Lech, Lech 1995, s. 465).

Systematyczne badania powierzchniowe tego miejsca przeprowadzono jesienią 1979 roku; wyznaczono wówczas obszar stanowiska. W następnych latach miały miejsce badania wykopaliskowe; w ich wyniku zlokalizowano 81 obiektów – szybów i dużych jam eksploatacyjnych (Młynarczyk 1983; Lech, Lech 1984; 1995; 1997). Pozwoliły one na określenie charakteru pola górniczego, jego naturalnej stratygrafii oraz zróżnicowania obiektów wydobywczych. Wykazały, że okres intensywnego użytkowania kopalni należy datować na epokę brązu oraz początek wczesnej epoki żelaza (Lech, Lech 1984; 1997).

Cechy materiału krzemiennego z wypełnisk pojedynczych obiektów wskazywały na ich związek z eksploatacją surowca przez wspólnoty kultury mierzanowickiej z wczesnej epoki brązu. Datowanie takie zostało potwierdzone przez analizy radiowęglowe (Lech, Lech 1984, s. 194). Poszukiwano wówczas przede wszystkim niewielkich rozmiarów plackowatych kongregacji surowca, które wykorzystywano do produkcji obustronnych narzędzi rdzeniowych, dwuściennych siekier i ciosel różnych odmian. Technika obróbki dwustronnej przygotowywano prawdopodobnie również noże i sierpy (Młynarczyk 1983, s. 107–110; Lech, Lech 1984, s. 194–195; Lech, Lech, Adamczak, Werra 2011, s. 114).

Uzyskane daty radiowęglowe wskazują, że część szybów z „Zela” powstała w wyniku działalności społeczności kultury łużyckiej (wczesna i środkowa faza; Lech, Lech 1984, s. 194, 196–198; 1995, s. 475–479; 1997, s. 102–107). Wyniki dotychczasowych analiz materiałów krzemiennych związanych z działalnością wspólnot wspomnianej kulturą świadczą o tym, że na terenie kopalni wytwarzano przede wszystkim masywny półsurowiec wiórowo-odłupkowy. Możliwe, że przygotowywano dwustronne sierpy, znane z różnych obszarów północnej Europy (Młynarczyk 1983, s. 106–108; Lech 1987, s. 107–110).



Ryc. 1. Występowanie krzemienia „czekoladowego” na tle przedczwartorzędowych osadów północno-wschodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich: 1 – Chronów-Kolonia, pow. Szydłowiec; 2 – Guzów, pow. Szydłowiec; 3 – Orońsko „Mały Orońsk”, pow. Szydłowiec; 4 – Orońsko (Orońsk II), pow. Szydłowiec; 5 – Tomaszów, pow. Szydłowiec; 6 – Rzeczków, pow. Radom; 7 – Wierzbica, kamieniołom wapieni (dawna cementownia „Przyjaźń”), pow. Radom; 8 – Wierzbica „Zeł”, pow. Radom; 9 – Wierzbica „Krzemienica”, pow. Radom; 10 – Polany Kolonie IV, pow. Radom; 11 – Polany Kolonie I, pow. Radom; 12 – Polany Kolonie II, pow. Radom; 13 – Polany Kolonie IIa, pow. Radom; 14 – Polany III, pow. Radom; 15 – Polany Kolonie III, pow. Radom; 16 – Polany I, pow. Radom; 17 – Polany II, pow. Radom; 18 – Pakosław, pow. Radom; 19 – Siedzice, pow. Radom; 20 – Siedzice Kolonia, pow. Radom; 21 – Hża, „Wąwóz Żuchowiec”, pow. Radom; 22 – Hża, „Krzemieniec” II, pow. Radom; 23 – Hża, „Krzemieniec” I, pow. Radom; 24 – Błaziny Górne, pow. Radom; 25 – Prędocin, pow. Radom; 26 – Gliniany, „Wzgórze Kruk”, pow. Opatów (wg Schild 1971; 1976; Balcer 1976; Budziszewski 2008; Budziszewski, Grużdź, Jakubczak, Szubski 2015; *Mapa geologiczna* 2000)

Fig. 1. Occurrence of ‘chocolate’ flint in pre-Quaternary formations on the northeastern outskirts of the Holy Cross Mountains: 1 – Chronów-Kolonia, Szydłowiec District; 2 – Guzów, Szydłowiec District; 3 – Orońsko „Mały Orońsk”, Szydłowiec District; 4 – Orońsko (Orońsk II), Szydłowiec District; 5 – Tomaszów, Szydłowiec District; 6 – Rzeczków, Radom District; 7 – Wierzbica, quarry, Radom District; 8 – Wierzbica „Zeł”, Radom District; 9 – Wierzbica „Krzemienica”, Radom District; 10 – Polany Kolonie IV, Radom District; 11 – Polany Kolonie I, Radom District; 12 – Polany Kolonie II, Radom District; 13 – Polany Kolonie IIa, Radom District; 14 – Polany III, Radom District; 15 – Polany Kolonie III, Radom District; 16 – Polany I, Radom

Przemysł krzemienny stwierdzony w materiałach związanych ze wspólnotami kultury łużyckiej, datowanymi na koniec epoki brązu, pozwalał zapewne na przygotowywanie dużych, masywnych noży. Do ich wytwarzania używano pól surowca wiórowego, wiórowo-odłupkowego i odłupkowego, uzyskiwanego z dużych, nieregularnych rdzeni. Noże tylcowe występują w kilku wariantach i stanowią charakterystyczny wytwór zelowskiego przemysłu wspólnot kultury łużyckiej (Lech, Lech 1984, s. 195; 1997, s. 107–111).

Surowiec pozyskiwany z kopalni Wierzbica „Zełe” określony został ogólnym mianem krzemień „czekoladowy” typu „Zełe”. Od innych wariantów tego surowca wyróżnia się słabym połyskiem oraz pojawiającym się niekiedy w krzemionce ostrym rozgraniczeniem barwy czarnej i ciemnobrązowej. Występuje w różnych formach, poczynając od niedużych, płaskich, plackowatych konkrecji, przez duże konkrecje płytowe i bulwiaste, kończąc zaś na bulastych, bardzo dużych konkrecjach sięgających średnicą ponad 100 cm. Te ostatnie występują bardzo rzadko, w głębszych partiach złoża i nie były wykorzystywane (Lech, Lech 1997, s. 97; Lech, Lech, Adamczak, Werra 2011, s. 110).

CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA ŻŁÓŻ KRZEMIENI „CZEKOLADOWYCH”

Krzemień „czekoladowy” występuje w skałach wapiennych mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. W strefie tej największą miąższość wykazują skały jurajskie, w wyższej części reprezentowane głównie przez utwory o morskiej genezie. Sedymentacja w późnej jurze miała płytkomorski charakter, a znaczny przyrost osadów i typ litologiczny skał wiąże się z rozwojem ówczesnej platformy węglanowej.

Występowanie skał krzemionkowych użytkowanych w pradziejach związane jest z utworami późnojurajskimi – wapieni najwyższego oksfordu i dolnego kimerydu. Jednoznaczne określenie pozycji stratygraficznej krzemieni „czekoladowych” natrafia na poważne trudności, ze względu na brak wyraźnego podziału chronostratygraficznego skał występujących na tym obszarze.

District; 17 – Polany II, Radom District; 18 – Pakosław, Radom District; 19 – Serezdzice, Radom District; 20 – Serezdzice Kolonia, Radom District; 21 – Hża, „Wąwóz Żuchowiec”, Radom District; 22 – Hża, „Krzemieniec” II, Radom District; 23 – Hża, „Krzemieniec” I, Radom District; 24 – Błaziny Górne, Radom District; 25 – Prędocin, Radom District; 26 – Gliniany, „Wzgórze Kruk”, Opatów District (after Schild 1971; 1976; Balcer 1976; Budziszewski 2008; Budziszewski, Gruzdź, Jakubczak, Szubski 2015; *Mapa geologiczna* red. 2000)

Wyjaśnienie tego problemu utrudnia brak jednoznacznie zdefiniowanej granicy pomiędzy oksfordem a kimerydem w różnych częściach Europy. Nie wiadomo również czy krzemienie „czekoladowe” tworzą jeden wyraźny poziom, czy też występują w kilku horyzontach stratygraficznych. Wskazane problemy pozostają nierozwiązane od wielu lat (Schild 1971, s. 3–5).

Odślonięcia skał jurajskich, w których występuje wspomniany surowiec, występują również po drugiej stronie utworów paleozoicznych Gór Świętokrzyskich, w obrębie południowo-zachodniego obrzeżenia mezozoicznego. Surowiec w tej strefie znany jest od lat 60. XX wieku. Badania Macieja i Magdaleny Krajcarz (2009) doprowadziły do zidentyfikowania szeregu wychodni krzemieni w tym rejonie, jednakże – jak dotąd – brakuje udokumentowanych prehistorycznych kopalni w tej strefie.

WYSTĘPOWANIE KRZEMIENI „CZEKOLADOWYCH” W KAMIENIOŁOMIE W WIERZBICY

W kamieniołomie wapieni dawnej cementowni „Przyjaźń” w Wierzbicy występują węglanowe osady dolnego kimerydu (Gutowski 2004). Najniższa część profilu, zawierająca poziomy z krzemieniami „czekoladowymi”, wykształcona jest w postaci oolitów i wapieni mikrytowych. Wyższą część profilu stanowią utwory kolejnego cyklu sedymentacyjnego, reprezentowanego przez wapienie organodetrytyczne, muszlowce, gruboławicowe wapienie oolitowe przechodzące obocznie w wapienie pasiaste. Powyżej nich widoczne są w profilu wapienie mikrytowe i margliste z warstewkami materiału ziarnowego oraz wieńczące cykl wapienie margliste i margle, które zawierają detrytus roślinny i fragmenty zwęglonego drewna.

Konkrecje krzemienia „czekoladowego” występują w trzech horyzontach w obrębie wapieni organodetrytycznych, pelitowych i ooidowych; największe, o wielkości dochodzącej do ponad 1 m, tworzą najstarszy horyzont. Konkrecje te charakteryzują się nieregularnymi kształtami, w tym amebowatymi. W ich obrębie stwierdzono występowanie pustek, których ściany obrastane są przez kryształy kwarcu o wielkości dochodzącej do 0,4 cm. We wnętrzu krzemieni występują również stosunkowo nieliczne jaśniejsze plamy będące śladami po bioturbacjach. Krzemień „czekoladowy” z wyższych horyzontów – II i III – tworzy znacznie drobniejsze, dochodzące do 0,3 m średnicy konkrecje o stosunkowo regularnych, owalnych kształtach. Surowiec eksploatowany na „Zelu” koresponduje z konkrecjami krzemiennymi, których obecność stwierdzono w opisanym powyżej profilu w kamieniołomie w Wierzbicy.

OPIS METODY

Badaniami geochemicznymi i palinologicznymi objęto okazy krzemienne pochodzące z prehistorycznych kopalń skał krzemionkowych oraz próby zebrane *in situ* z odsłoneń skał. Wstępnym analizom poddano kilkadziesiąt próbek krzemienia „czekoladowego” i innych krzemieni ze wschodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (tab. 1).

W celu wyekstrahowania substancji organicznej próbki krzemienia o masie około 300 g zmielono, umieszczono w celulozowych gilzach, a następnie poddano ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi (dichlorometan i metanol w stosunku 97:3)². Proces ekstrakcji w aparatach Soxletha trwał dla pojedynczej próbki około 72 godziny. Otrzymany w ten sposób ekstrakt został rozdzielony przy pomocy zmodyfikowanej chromatografii kolumnowej na trzy zasadnicze frakcje (Bastow, Aarssen van, Lang 2007): alifatyczną, aromatyczną oraz polarną. Następnie frakcje alifatyczną i aromatyczną poddano analizie w chromatografii gazowym sprzężonym ze spektrometrem mas (dalej GC-MS) Clarus 500 (Perkin Elmer). Analizy wykonywano z użyciem kolumny kapilarnej Elite-5MS (30×0,25 mm, grubość wypełnienia 0,25 μm), gdzie gazem nośnym był hel.

Dla frakcji alifatycznej w chromatografii gazowym (dalej GC) zastosowano następujący program pracy pieca: temperaturę inicjalną wynoszącą 40° C utrzymywano przez minutę, a później wzrastała ona o 20° C/min. do temperatury 120° C. Następnie zaprogramowano wzrost o 3° C/min. do 300° C. Końcowa temperatura była utrzymywana przez 30 minut. Całkowity czas programu wynosił 95 minut. Dla frakcji aromatycznej program GC przedstawiał się następująco: temperatura inicjalna wynosiła 40° C i była utrzymywana przez 2 min. W kolejnej fazie temperatura wzrastała 10° C/min. do 120° C i 4° C/min. do osiągnięcia 300° C. Końcowa temperatura była utrzymywana przez 35 minut. Całkowity czas analizy wynosił 90 minut. Przy analizowaniu obu frakcji spektrometr masowy (MS) pracował w zakresie mas 45–550 Da.

Opisana analiza dostarcza informacji o składzie molekularnym frakcji alifatycznej i aromatycznej. Następnie na podstawie zidentyfikowanych związków organicznych można między innymi określić środowisko pochodzenia materii organicznej (np. roślinne, algowe, planktoniczne itd.), środowisko sedymentacji materii organicznej (np. otwarte morze, szelf, delta, jeziora), czy warunki podczas sedymentacji (np. tlenowe, beztlenowe, euksyniczne).

² Standardowa procedura – por. Marynowski, Narkiewicz, Grelowski 2000.

Tabela 1. Zawartość procentowa frakcji alifatycznej, aromatycznej i polarnej dla przykładowych prób krzemieni (por. ryc. 2)

Stanowisko	Krzemień	Symbol laboratoryjny próbki	Zawartość frakcji alifatycznej (%)	Zawartość frakcji aromatycznej (%)	Zawartość frakcji polarnej (%)
Orońsko „Mały Orońsk”, pow. Szydłowiec	krzemień „czekoladowy”	MOR1	17,74	8,06	74,19
Orońsko, pow. Szydłowiec	krzemień „czekoladowy”	ORO1	15,91	3,41	80,68
Orońsko, pow. Szydłowiec	krzemień „czekoladowy”	ORO2	48,06	26,60	25,35
Tomaszów, pow. Szydłowiec	krzemień „czekoladowy”	TOM1	11,84	0,00	88,16
Wierzbica „Zełe”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WZS-28	18,18	2,27	79,55
Wierzbica „Zełe”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WZr81-1	22,78	6,33	70,89
Wierzbica „Zełe”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WZ3B	0,00	100,00	0,00
Wierzbica „Zełe”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WZ2B	9,89	6,59	83,52
Wierzbica „Zełe”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WZ1B	0,58	0,10	99,33
Wierzbica – kamieniołom, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	WIK1	2,38	7,14	90,48
Polany II, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	POL1	50,59	26,49	22,93
Seredzice, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	SER24-B1	10,00	5,00	85,00
Seredzice, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	SER24-B2	4,55	4,55	90,91
Seredzice, pow. Radom	krzemień pasiasty	PSP-24BU1	7,32	2,44	90,24
Seredzice „Hapki”, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	HAB1	8,70	6,52	84,78
Hża, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	IL2-SCH	14,81	18,52	66,67
Błaziny Górne, pow. Radom	krzemień pasiasty	BLGPSP-1	25,00	12,50	62,50
Błaziny Górne, pow. Radom	krzemień „czekoladowy”	BLG-CZK1	11,63	8,84	79,53
Krzemionki Opatowskie, pow. Ostrowiec Świętokrzyski	krzemień pasiasty	KO-GS1	13,79	1,72	84,48
Krzemionki Opatowskie, pow. Ostrowiec Świętokrzyski	krzemień pasiasty	KO-GS2	3,72	87,19	9,09
Borownia, pow. Ostrowiec Świętokrzyski	krzemień pasiasty	BOB2	11,24	2,25	86,52
Borownia, pow. Ostrowiec Świętokrzyski	krzemień pasiasty	BOB1	64,29	34,87	0,84
Świeciechów Lasek, pow. Kraśnik	krzemień święciechowski	SWLAS-1	5,88	5,88	88,24

Metoda pozwala również ustalić warunki, które panowały w osadzie po zdeponowaniu materii organicznej (tlenowe, beztlenowe) oraz wtórne przemiany materii organicznej (biodegradacja, wymywanie wodą, wietrzenie, wpływ temperatury).

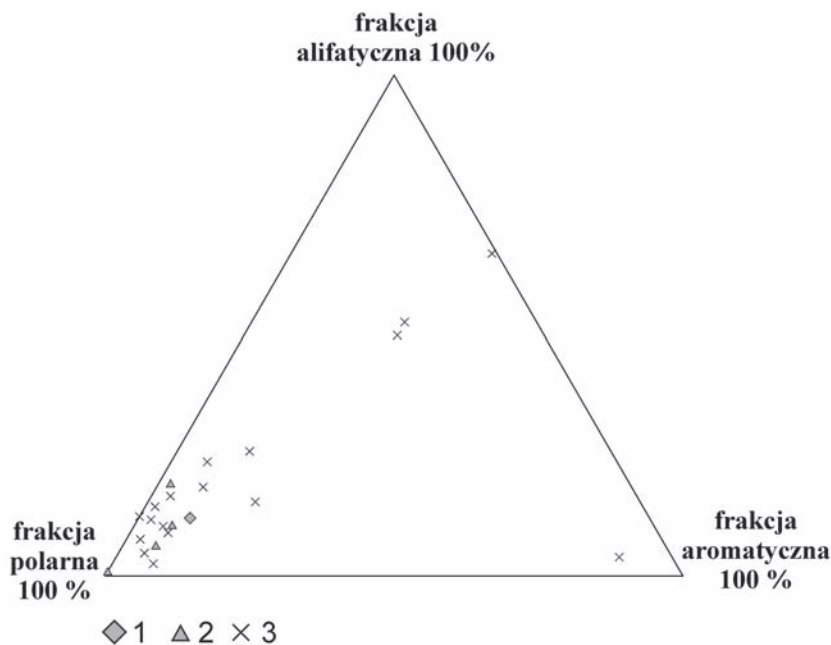
Badania palinologiczne umożliwiły oznaczenie cząstek materii organicznej po usunięciu szkieletu mineralnego skały (Gedl 1999). Próbki krzemieni poddane zostały standardowej procedurze maceracji (Traverse 2007). Po usunięciu węglanów przy pomocy kwasu solnego oraz krzemionki za pomocą kwasu fluorowodorowego, residuum organiczne w zawiesinie wodnej było przesiewane na sitach nylonowych o średnicy oczek 15 μm , a uzyskany koncentrat utrwalano na preparatach mikroskopowych. Dodatkowo, w celach porównawczych i uzupełniających, analizy prowadzono również na petrograficznych płytkach cienkich. Badania palinologiczne miały charakter wstępny i zasadniczo ograniczyły się do oceny zróżnicowania proporcji głównych typów cząstek materii organicznej (palinofacji) w próbach z poszczególnych stanowisk. Jednym z nielicznych przykładów wykorzystania metod palinologicznych w badaniach proveniencji artefaktów krzemiennych były badania prowadzone na Wyspach Brytyjskich przez Iana C. Hardinga, S. Trippier i James Steele (2004).

WYNIKI PRZEPROWADZONYCH ANALIZ I PIERWSZE WNIOSKI

Analizy geochemiczne

W analizowanych próbkach krzemienia głównym nośnikiem materii organicznej są węglowodory frakcji polarnej, które reprezentują najcięższe węglowodory (ryc. 2; tab. 1). Znaczny ich udział świadczy o tym, że materia ta uległa zawansowanym przemianom związanym z procesami wtórnymi (wietrzenie, biodegradacja, wymywanie wodą). W ich wyniku nastąpiło usunięcie lżejszych związków organicznych (frakcja alifatyczna i aromatyczna) i koncentracja cięższych węglowodorów (frakcja polarna; np. Killops, Killops 2005; Peters, Walters, Moldovan 2005; Marynowski, Kurkiewicz, Rakociński, Simoneit 2011; Marynowski, Szelaąg, Jędrysek, Simoneiu 2011). W następnych etapach badań analizuje się jedynie lżejsze związki organiczne.

Na chromatogramie całkowitym frakcji alifatycznej (nasyconej) wyraźnie widoczne jest podniesienie tła (oznaczone jako UCM – *unresolved complex mixture*; ryc. 3), co oznacza obecność niemożliwej do rozdzielania mieszaniny węglowodorów, stanowiącej jedną z przesłanek wskazujących na



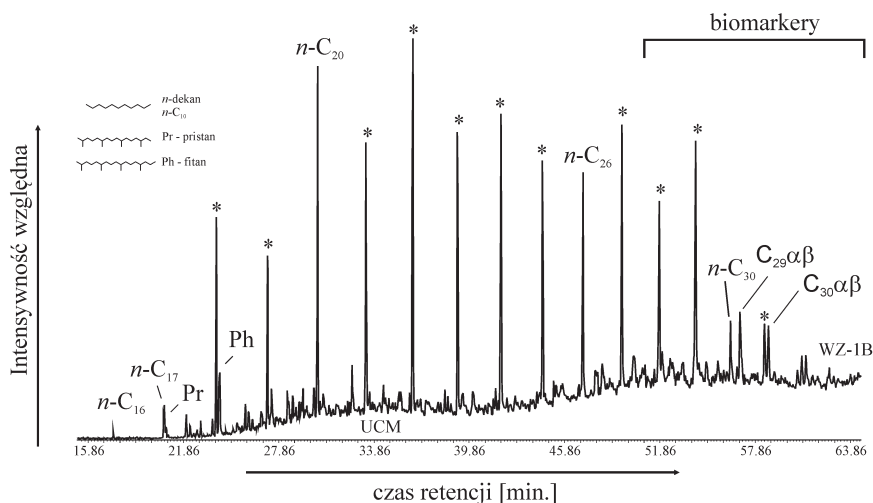
Ryc. 2. Procentowy udział poszczególnych frakcji (alifatyczna, aromatyczna, polarna) w ekstraktach uzyskanych z analizowanych krzemieni. W narożach 100% zawartości danej frakcji (por. tab. 1): 1 – Błaziny Górne, pow. Radom – kamieniołom; 2 – Wierzbica „Zełe”, pow. Radom; 3 – inne lokalizacje (oprac. O. Grafka)

Fig. 2. Percentage of each fraction (aliphatic, aromatic, polar) in the extract obtained from the analyzed flint. 100% of the fraction in the corners (see table 1): 1 – Błaziny Górne, Radom District – quarry; 2 – Wierzbica ‘Zełe’, Radom District; 3 – other localizations (prepared by O. Grafka)

zbiodegradowanie analizowanego materiału (Killops, Killops 2005; Peters, Walters, Moldowan 2005).

Ważnym składnikiem frakcji alifatycznej są *n*-alkany (ryc. 4); ich dystrybucja rozpoczyna się od węglowodoru o 16 węglach w łańcuchu (*n*-C₁₆) i przyjmuje monomodalny charakter. Maksimum relatywnego stężenia występowało w obrębie związków o krótkich łańcuchach węglowodorowych. W obrębie węglowodorów o długich łańcuchach stwierdzono dominację związków o nieparzystej liczbie węgli w łańcuchu. Ich przewaga może świadczyć o planktonicznym pochodzeniu materii organicznej w analizowanych krzemieniach (Killops, Killops 2005; Peters, Walters, Moldowan 2005).

Kolejną analizowaną grupą związków w obrębie frakcji alifatycznej są tri- i pentacykliczne triterpenoidy (ryc. 5; tab. 2, 3). Wszystkie próbki badanych krzemieni charakteryzują się podobną dystrybucją w obrębie tej grupy. Wskazuje to, że materia organiczna w nich obecna pochodziła z podobnego

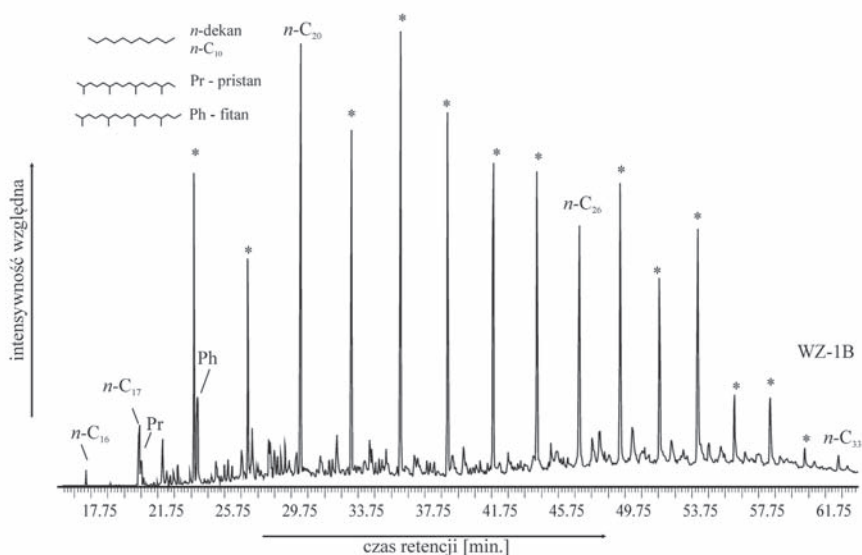


Ryc. 3. Przykładowy chromatogram (TIC – *total ion chromatogram*) frakcji alifatycznej: $n\text{-C}_{17}$ – n -heptadekan; * – kolejne n -alkany; Pr – pristan; Ph – fitan; UCM (*unresolved complex mixture*) – niemożliwa do rozdzielania mieszanina związków organicznych; biomarkery – związki z grupy izoprenoidów cyklicznych uważane za biomarkery, w tym sterany oraz tri- i pentacykliczne triterpenoidów (rozwinęcia nazw związków – por. tab. 2, 3). W lewym górnym rogu schematyczne przedstawienie związków z grupy n -alkanów oraz izoprenoidów liniowych (oprac. O. Grafka)

Fig. 3. Total ion chromatogram (TIC) of the aliphatic fraction: $n\text{-C}_{17}$ – n -heptadecane; * – further n -alkanes; Pr – pristane; Ph – phitane; UCM – unresolved complex mixture; biomarker – group of cyclic isoprenoids consider as biomarkers, with tri- and pentacyclic triterpenoids (more details – see table 2, 3). On the upper left side schematic structures of n -alkane and isoprenoids compounds (prepared by O. Grafka)

źródła i podlegała podobnym procesom postdiagenetycznym, na przykład wietrzeniu. W ekstraktach stwierdzono również występowanie tricyklicznych triterpenów, których obecność pozytywnie rokuje badaniom możliwości korelacji pomiędzy poszczególnymi miejscami występowania krzemienia. Grupa ta jest w literaturze geochemicznej stosowana do korelacji pomiędzy ekstraktami materii organicznej (np. Killips, Killips 2005; Peters, Walters, Moldovan 2005).

Związki organiczne należące do grupy steranów również wystąpiły we wszystkich próbkach i ich dystrybucja jest podobna w każdym z analizowanych ekstraktów. Dodatkowo stwierdzono obecność grupy diasteranów (niskie czasy retencji; por. ryc. 6), która wskazuje, że podczas przemian materii organicznej w środowisku znajdowały się minerały ilaste (np. Peters, Walters, Moldovan 2005).



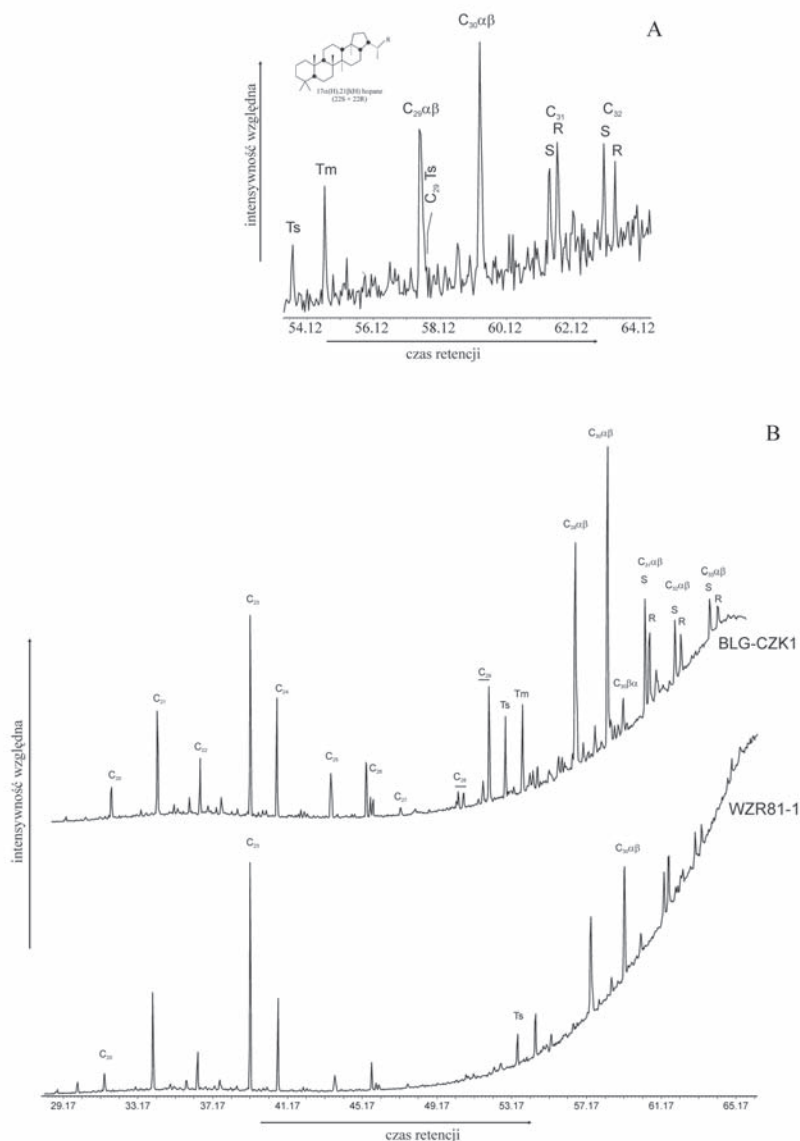
Ryc. 4. Przykładowa dystrybucja *n*-alkanów i izoprenoidów liniowych ($m/z=71$): *n*-C₁₆ – *n*-heptadekan; Pr – pristan; Ph – fitan; * – kolejne *n*-alkany. W lewym górnym rogu schematycznie przedstawienie związków z grupy *n*-alkanów oraz izoprenoidów liniowych (oprac. O. Grafka)

Fig. 4. Distribution of *n*-alkane and isoprenoids ($m/z=71$): *n*-C₁₆ – *n*-heptadecane; Pr – pristane; Ph – phytane; * – *n*-alkanes. On the upper left side schematic structures of *n*-alkane and isoprenoids compounds (prepared by O. Grafka)

Najbardziej wyraźne różnice zaznaczają się w obrębie dystrybucji tri- i pentacyklicznych triterpenoidów. Stwierdzone zostały pomiędzy próbkami pochodzącymi z kopalni krzemienia w Wierzbicy „Zełe” i z kamieniołomu w Błazinach Górnych (ryc. 5: B). W ekstraktach pochodzących z „Zela” związkiem o największym względnym stężeniu był C₂₃ tricykliczny triterpen, natomiast w ekstrakcie z Błazin Górnych C₃₀αβ hopan z grupy pentacyklicznych triterpenów. W tym ostatnim stwierdzono również obecność hopanów o konfiguracji βα. W obrębie ekstraktów z „Zela” nie stwierdzono tej grupy związków. Różnica ta prawdopodobnie wynika z mniejszej dojrzałości termicznej krzemienia³ z Błazin Górnych lub/i z mniejszego wpływu procesów wtórnych (np. Peters, Walters, Moldovan 2005).

Zaprezentowane powyżej wyniki analiz są pierwszymi dotychczas uzyskanymi dla materii organicznej krzemieni. Rezultaty są obiecujące, jednak do wysunięcia końcowych wniosków potrzebna jest większa liczba analiz.

³ Mniejsza dojrzałość termiczna oznacza, że skała została poddana niższym działaniom paleotemperatur, może to wskazywać na jej płytsze w stosunku do innych skał zaleganie w czasie procesów geologicznych.



Ryc. 5. Przykładowa dystrybucja (A) i porównanie (B) dystrybucji tri- i pentacyklicznych triterpenoidów ($m/z=191$) pomiędzy próbką z Wierzbicy „Zełe” i z Błazin Górnych (rozwinęcia nazw związków – por. tab. 2, 3). W lewym górnym rogu schematyczne przedstawienie związków z opisywanych grup (oprac. O. Grafka)

Fig. 5. Fragmentograms with distributions (A) and comparison of distributions of penta-cyclic triterpenoids ($m/z=191$) between flints from Wierzbica ‘Zełe’ and Błaziny Górne (more details – see table 2, 3). On the upper left side schematic structures of compounds from this group (prepared by O. Grafka)

Tabela 2. Rozwinięcie skrótów tri- i pentacyklicznych triterpenoidów użytych w tekście (por. ryc. 5 i 6)

Symbol związku	Nazwa związku
C ₂₀	C ₂₀ -tricykliczny terpen
C ₂₁	C ₂₁ -tricykliczny terpen
C ₂₂	C ₂₂ -tricykliczny terpen
C ₂₃	C ₂₃ -tricykliczny terpen
C ₂₄	C ₂₄ -tricykliczny terpen
C ₂₅	C ₂₅ -tricykliczny terpen
C ₂₆	C ₂₆ -tricykliczny terpen
C ₂₇	C ₂₇ -tricykliczny terpen
C ₂₈	C ₂₈ -tricykliczny terpen
C ₂₉	C ₂₉ -tricykliczny terpen
Ts	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopan
Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan
C ₂₉ $\alpha\beta$	C ₂₉ -17 α ,21 β -30-norhopan
C ₂₉ $\beta\alpha$	C ₂₉ -17 β 21 α -hopan
C ₃₀ $\alpha\beta$	C ₃₀ -17 α 21 β -hopan
C ₃₀ $\beta\alpha$	C ₃₀ -17 β 21 α -hopan
C ₃₁ $\alpha\beta$ 22S	C ₃₁ -17 α ,21 β -29-homohopan 22S
C ₃₁ $\alpha\beta$ 22R	C ₃₁ -17 α ,21 β -29-homohopan 22R
C ₃₂ $\alpha\beta$ 22S	C ₃₂ -17 α ,21 β -29-bishomohopan 22S
C ₃₂ $\alpha\beta$ 22R	C ₃₂ -17 α ,21 β -29-bishomohopan 22R
C ₃₃ $\alpha\beta$ 22S	C ₃₃ -17 α ,21 β -29-trishomohopan 22S
C ₃₃ $\alpha\beta$ 22R	C ₃₃ -17 α ,21 β -29-trishomohopan 22R

Analizy palinologiczne

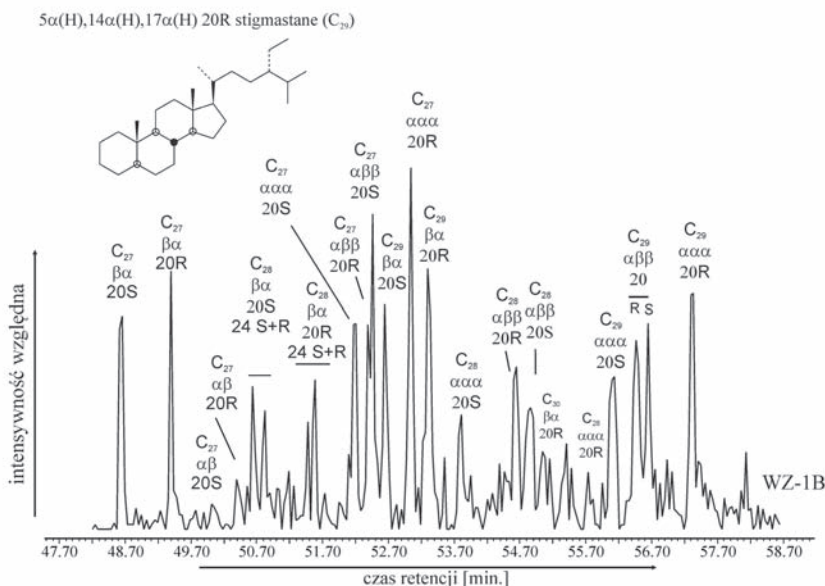
Wstępne analizy palinologiczne wykazały wyraźne zróżnicowanie palinofacji w badanych próbach krzemieni. Stwierdzono występowanie dwóch charakterystycznych zespołów cząstek: pierwszy, zdominowany przez palinomorfy morskie, w tym głównie dinocysty (cysty kopalnych bruzdnic *Dinoflagellata*) oraz wylinki otwornic, przy podrzędnym udziale szczątków drewna (fitoklastów), materii amorficznej i sporomorf. Drugi, znacznie uboższy, zespół złożony był niemal wyłącznie z fitoklastów. Pierwszy typ palinofacji został stwierdzony w próbach ze stanowisk Wierzbica „Zełe” (ryc. 7: a), Polany II oraz Iłża „Krzemieniec” II, pow. Radom (ryc. 1: 8, 17, 22), drugi zaś w próbach ze stanowisk Seredzice (ryc. 7: b) i Brzeziny Górne, pow. Radom (ryc. 1: 19, 24). Różne próby krzemieni, reprezentujące to samo stanowisko, były bardzo zbliżone pod względem palinofacji. Taki rozkład zróżnicowania

Tabela 3. Rozwinięcie skrótów związków z grupy steroidów używanych w tekście (por. ryc. 5 i 6)

Nazwa związku	Symbol związku
C ₂₇ 13β,17α-diasteran 20S	C ₂₇ βα 20S
C ₂₇ 13β,17α-diasteran 20R	C ₂₇ βα 20R
C ₂₇ 13α,17β-diasteran 20S	C ₂₇ αβ 20S
C ₂₇ 13α,17β-diasteran 20R	C ₂₇ αβ 20R
C ₂₈ 13β,17α-diasteran 20S (24S+R)	C ₂₈ βα 20S (24S+R)
C ₂₈ 13β,17α-diasteran 20R (24S+R)	C ₂₈ βα (24S+R)
C ₂₇ 5α,14α,17α -steran 20S	C ₂₇ ααα 20S
C ₂₈ 13α,17β-diasteran 20S	C ₂₈ αβ 20S
C ₂₇ 5α,14β,17β-steran 20R	C ₂₇ αββ 20R
C ₂₉ 13β,17α-diasteran 20S	C ₂₉ βα 20S
C ₂₇ 5α,14β,17β-steran 20S	C ₂₇ αββ 20S
C ₂₇ 5α,14α,17α -steran 20R	C ₂₇ ααα 20R
C ₂₉ 13β,17α -diasteran 20S	C ₂₉ βα 20S
C ₂₉ 13β,17α -diasteran 20R	C ₂₉ βα 20R
C ₂₈ 5α,14α,17α-steran 20S	C ₂₈ ααα 20S
C ₂₈ 5α,14β,17β-steran 20R	C ₂₈ αββ 20R
C ₂₈ 5α,14β,17β-steran 20S	C ₂₈ αββ 20S
C ₃₀ 13β,17α-diasteran 20R	C ₃₀ βα 20R
C ₂₉ 13α,17β-diasteran 20R i S	C ₂₉ αβ 20R i S
C ₂₈ 5α,14α,17α-steran 20R	C ₂₈ ααα 20R
C ₂₉ 5α,14α,17α-steran 20S	C ₂₉ ααα 20S
C ₂₉ 5α,14β,17β-steran 20R	C ₂₉ αββ 20R
C ₂₉ 5α,14β,17β-steran 20S	C ₂₉ αββ 20S
C ₂₉ 5α,14α,17α-steran 20R	C ₂₉ ααα 20R
C ₃₀ 5α,14β,17β-steran 20R+S	C ₃₀ αββ 20R+S
C ₃₀ 5α,14α,17α-steran 20R	C ₃₀ ααα 20R

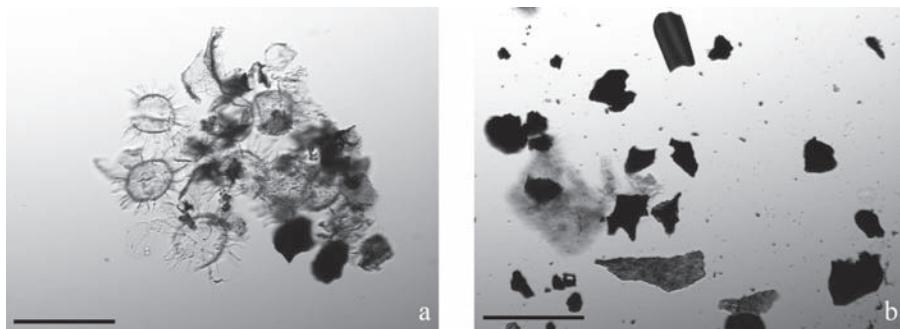
badanych cech wskazuje na potencjał metod palinologicznych jako narzędzia przy badaniach proveniencji i dystrybucji surowca oraz wytworów krzemiennych w pradziejach.

Oprócz ogólnej analizy palinofacjalnej prowadzone były badania składu taksonomicznego dinocyst. Wstępne wyniki w przypadku materiału krzemienego ze stanowisk Wierzbica „Zełe”, Polany II oraz Iłża „Krzemieniec” II wskazują na duże podobieństwo w składzie taksonomicznym zespołów, co sugeruje bardzo zbliżoną pozycję chronostratygraficzną eksploatowanych pokładów. Wartościowego materiału porównawczego dostarczyły krzemienie pobrane w ścianie kamieniołomu wapieni w Wierzbicy (dawnej cementowni „Przyjaźń”), położonego w pobliżu „Zela”. Wyniki te są obecnie korelowane z wynikami ze stanowisk pradziejowych, co pozwoli po raz pierwszy na



Ryc. 6. Przykładowa dystrybucja steranów i diasteranów ($m/z=217+259$) dla próbki krzemienia z kopalni Wierzbica „Zełe” (rozwinęcia nazw związków – por. tab. 2, 3). W lewym górnym rogu schematyczne przedstawienie związków z opisywanych grup (oprac. O. Grafka)

Fig. 6. Steranes and diasterans ($m/z=217+259$) distribution for a flint from mine Wierzbica ‘Zełe’ (more details – see table 2, 3). On the upper left side schematic structures of compounds from this group (prepared by O. Grafka)



Ryc. 7. Przykład zróżnicowania palinofacji w krzemieniach „czekoladowych” z różnych stanowisk: a – palinofacie zdominowane przez palinomorfy morskie (cysty kopalnych Dinoflagellata), Wierzbica „Zełe”, próba WZ-2; b – palinofacie zdominowane przez fitoklasty, Sereczice, próba SER-2 (skala 100 μ m; fot. T. Segit)

Fig. 7. Diverse palynofacies in the ‘chocolate’ flints (examples): a – palynofacies dominated by marine palynomorphs (mainly dinoflagellate cysts), Wierzbica ‘Zełe’, sample WZ-2; b – palynofacies dominated by phytoclasts, Sereczice, sample SER-2 (scale 100 μ m; photo T. Segit)

badanym obszarze odnieść precyzyjną chronostratygrafię poziomów z krzemieniami *in situ* do krzemieni eksploatowanych w pradziejach.

PODSUMOWANIE

Wstępne wyniki charakteryzujące pod względem geochemicznym i palinologicznym surowiec z prehistorycznej kopalni Wierzbica „Zełe”, w odniesieniu do innych krzemieni „czekoladowych”, pozwalają na wysunięcie kilku postulatów:

1. Uzyskana zawartość poszczególnych grup związków organicznych wskazuje na potencjał analizy składu molekularnego związków organicznych (tab. 1). Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że warunki w których powstawały krzemienie były różne w poszczególnych częściach basenu sedymentacyjnego możliwe będzie określenie jakie kryteria wpłynęły na powstanie poszczególnych ich rodzajów. Planowane jest przeprowadzenie większej serii analiz, co umożliwi powiązanie poszczególnych typów krzemienia „czekoladowego” z konkretnymi obszarami eksploatacji.

2. Obecność w badanej grupie krzemieni związków tricyklicznych triterpenów, stosunkowo odpornych na procesy wtórne (np. biodegradację, wietrzenie), pozwoli w dalszym etapie identyfikacji skał krzemionkowych na korelację pomiędzy analizowanym materiałem a źródłem jego pochodzenia.

3. Z przeprowadzonych kilkudziesięciu analiz wynika, że mimo pozornej geochemicznej homogeniczności krzemienia „czekoladowego” próbki charakteryzują się pewnym zróżnicowaniem (tab. 1). Spowodowane jest to nałożeniem się szeregu czynników, takich jak: zróżnicowanie składu chemicznego obecnej w nich macierzystej materii organicznej, odmienna historia diagenety konkretacji surowca oraz zróżnicowany przebieg późniejszych procesów wietrzenia i biodegradacji.

4. Rozpoznanie zmienności palinofacji w próbkach krzemieni (Wierzbica „Zełe”, Polany II, Iłża „Krzemieniec” II, Seredzice, Błaziny Górne) wskazuje na możliwość wykorzystania metody palinologicznej w badaniu dystrybucji skał krzemionkowych.

5. Analiza składu taksonomicznego dinocyst pozwoli na sprecyzowanie chronostratygrafii poziomów krzemienionośnych (Wierzbica „Zełe”, Polany II, Iłży „Krzemieniec” II).

6. Przeprowadzone badania wskazują, że na opisywanym obszarze mogło występować kilka nieciągłych poziomów krzemienia „czekoladowego”,

odróżniających się od eksploatowanych z kopalni „Zełe”. Postulat ten będzie weryfikowany w toku dalszych analiz.

Wyniki pierwszych, wstępnych analiz zostaną poddane weryfikacji w toku dalszych badań. Uzyskane dotychczas dane wskazują na możliwość dokonania istotnego postępu w identyfikacji krzemieni w stosunku do prac wcześniejszych (Schild 1971; Lech 1980).

LITERATURA

Wykaz skrótów

AAC – Acta Archaeologica Carpathica. Kraków

Balcer B.

1976 *Position and stratigraphy of flint deposits, development of exploitation and importance of the świciechów flint in prehistory*, AAC, t. 16, s. 179–199.

Bastow T. P., Aarssen van B. G. K., Lang D.

2007 *Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum*, Organic Geochemistry, t. 38, s. 1235–1250.

Budziszewski J.

2008 *Stan badań nad występowaniem i pradziejową eksploatacją krzemieni czekoladowych*, [w:] *Krzemień czekoladowy w pradziejach*, red. W. Borkowski i in., *Studia nad gospodarką surowcami krzemieniami w pradziejach 7*, Warszawa–Lublin, s. 33–106.

Budziszewski J., Grużdź W., Jakubczak M., Szubski M.

2015 *Chalcolithic raw material economy in light of new data from the „Przyjaźń” mining field in Rzekowo (Central Poland)*, [w:] *International Symposium on Knappable Materials „On the Rocks”, 7–11 September 2015, Barcelona, Abstracts*, red. X. Mangado i in., Barcelona, s. 56.

Gedl P.

1999 *Granica kreda-trzeciorzęd w zapisie dinocystowym*, *Przegląd Geologiczny*, t. 47, z. 4, s. 391–394.

Gutowski J.

2004 *Early Kimmeridgian oolitic sedimentary cycle in the Wierzbica quarry, NE margin of the Holy Cross Mts., Poland*, *Volumina Jurassica*, t. 2, s. 37–48.

Harding I. C., Trippier S., Steele J.

2004 *The provenancing of flint artefacts using palynological techniques*, [w:] *Lithics in action: proceedings of Lithic Studies Society Conference*

- Held in Cardiff, September 2000, red. E. A. Walker, F. Wenban-Smith, F. Healy, Lithic Studies Society Occasional Paper 8, Oxford, s. 78–88.
- Killops S., Killops V.
2005 *Introduction to Organic Geochemistry*, wyd. 2, Cornwall.
- Krajcarz M. T., Krajcarz M.
2009 *The outcrops of jurassic flint raw materials from south-western margin of the Holy Cross Mountains*, AAC, t. 44, s. 183–195.
- Krukowski S.
1920 *Pierwociny krzemieniarskie górnictwa, transportu i handlu w holoceenie Polski. Wnioski z właściwości surowców i wyrobów*, Wiadomości Archeologiczne, t. 5, s. 185–205.
- Lech J.
1980 *Geologia krzemienia jurajskiego-podkrakowskiego na tle innych skal krzemionkowych. Wprowadzenie do badań z perspektywy archeologicznej*, AAC, t. 20, s. 163–228.
1987 *Z badań nad górnictwem krzemienia społeczności rolniczych Europy Środkowej. Relacje przestrzenne kopalń i osad*, AAC, t. 26, s. 93–137.
- Lech H., Lech J.
1984 *The prehistoric flint mine at Wierzbica ‘Zełe’: a case study from Poland*, World Archaeology, t. 16, z. 2, s. 186–203.
1995 *PL 3 Wierzbica ‘Zełe’, Radom province*, Archaeologia Polona, t. 33, s. 465–480.
1997 *Górnictwo krzemienia w epoce brązu i wczesnej epoce żelaza. Badania uroczyska „Zełe” w Wierzbicy, woj. radomskie*, [w:] *Z badań nad krzemieniarstwem epoki brązu i wczesnej epoki żelaza*, red. J. Lech, D. Piotrowska, Warszawa, s. 95–113.
- Lech H., Lech J., Adamczak K., Werra D.
2011 *Extraction methods in the Bronze Age at the Wierzbica „Zełe” flint mine site (Central Poland): a model*, [w:] *Proceedings of the 2nd International Conference of the UISPP Commission on Flint Mining in Pre- and Protohistoric Times (Madrid, 14–17 October 2009)*, red. M. Capote i in., British Archaeological Reports, International Series 2260, Oxford, s. 109–116.
- Mapa geologiczna Polski
2000 *Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku, skala 1: 1 000 000*, red. R. Dadlez, S. Marek, J. Pokarski, Warszawa.
- Marynowski L., Kurkiewicz S., Rakociński M., Simoneit B. R. T.
2011 *Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale*, Chemical Geology, t. 285, s. 144–156.

- Marynowski L., Narkiewicz M., Grelowski C.
2000 *Biomarkers as environmental indicators in carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian Holy Cross Mountains, Poland*, *Sedimentary Geology*, t. 137, s. 187–212.
- Marynowski L., Szełęg E., Jędrysek O. M., Simoneit B. R. T.
2011 *Effects of weathering on organic matter part II: Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies*, *Organic Geochemistry*, t. 42, s. 1076–1088.
- Młynarczyk H.
1983 *Wstępne wyniki badań kopalni krzemienia „czokoladowego” Wierzbi- ca „Zełe”*, *Sprawozdania Archeologiczne*, t. 35, s. 87–115.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldovan J. M.
2005 *The Biomarker Guide*, t. 2, Cambridge.
- Schild R.
1971 *Lokalizacja prahistorycznych punktów eksploatacji krzemienia „czoko- ladowego” na północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich*, *Folia Quaternaria*, t. 39, s. 1–60.
1976 *Flint mining and trade in polish prehistory as seen from the perspective of chocolate flint of central Poland. A second approach*, *AAC*, t. 16, s. 147–177.
1980 *PL 3 Wierzbiica, Fundplatz Zele, Wojew. Radom, [w:] 5000 Jahre Feuersteinbergbau*, red. G. Weisgerber, R. Slotta, J. Weiner, Bochum, s. 581.
- Traverse A.
2007 *Paleopalynology*, wyd. 2, Dordrecht.

*THE FIRST ATTEMPTS TO CARRY OUT A GEOCHEMICAL AND PALY-
NOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ‘CHOCOLATE’ FLINT
FROM THE WIERZBICA ‘ZELE’ MINE*

Summary

One of the more important aspects of research in the case of Stone Age studies concerns the mechanisms of widespread distribution of siliceous rocks. There is also a need to develop methods which would allow for more precise differentiation of such rocks.

The results presented here are the first achieved as part of our project (The project is financed by the Polish National Science Centre, DEC-2011/03/N/HS3/03973). The first results, geochemical and palynological analyzes, rest primarily on charac-

terization of 'chocolate' flint from the prehistoric mine of chocolate flint Wierzbica 'Zełe'. The obtained results allow us to eject the following conclusions:

- 1) the content of individual groups of organic compounds allows you to specify the conditions for the formation of flint containing organic matter;
- 2) diagnose variations of taxonomic composition of dinocyst, will allow in the future to clarify chronostratigraphy of flint levels;
- 3) distinction of several discrete levels of chocolate flint, which are differing from the those that have been explored by prehistoric communities on 'Zełe'.

Translated by Alicja Petrus-Zagroba

Adres do korespondencji:

*Dagmara H. Werra
Samodzielna Pracownia Prehistorycznego Górnictwa Krzemienia
Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk
Aleja Solidarności, 00-140 Warszawa
werra@iaepan.edu.pl*

*Rafał Siuda, Oliwia Grafka
Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii
Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski
ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa
rsiuda@uw.edu.pl, oliwia.grafka@uw.edu.pl*

*Tomasz Segit
Instytut Geologii Podstawowej, Zakład Geologii Dynamicznej
Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski
ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa
t.segit@uw.edu.pl*