

Geochemiczny zapis diagenety szczątków kostnych z Jaskini Deszczowej (Wyżyna Częstochowska)

Maciej Krajcarz¹



Geochemical record of diagenesis of bone remains from Deszczowa Cave (Częstochowa Upland). *Prz. Geol.*, 58: 163–172.

A b s t r a c t. The paper presents results of geochemical analysis of vertebrate bone remains from Deszczowa Cave. The cave is an archaeological and palaeontological site of Upper Pleistocene and Holocene sediments, located in Kroczyce Rocks, in middle part of the Polish Jura (Kraków–Częstochowa Upland). The cave filling is composed of eleven layers (I–XI) interbedded with six culture horizons. The analyses covered bones from layers III–X were and comprised determinations of chemical and mineral composition of these remains and mineral precipitates at their surface. The obtained results made it possible to reconstruct diagenesis of bone remains. Four distinctive diagenesis types were recognized: (1) diagenesis under low pH and low Eh conditions; with solution of bone apatite and precipitation of manganese-barium oxides; connected with high content of organic substances in sediment; found in layers III, IV and V; (2) diagenesis under low pH and high Eh conditions; with Mn and Fe substitution in bone apatite, disintegration of collagen and mineralization with iron and manganese oxides, connected with infiltration of acidic waters; found in layers IV and VI; (3) diagenesis under high pH and low Eh conditions; with calcite mineralization, connected with stagnation or slow flow of karstic waters; found in layer VII; and (4) diagenesis under high pH and high Eh conditions; with calcite and goethite mineralization, connected with loess sediment or rapid flow of karstic waters; found in VII, VIII, IX and X.

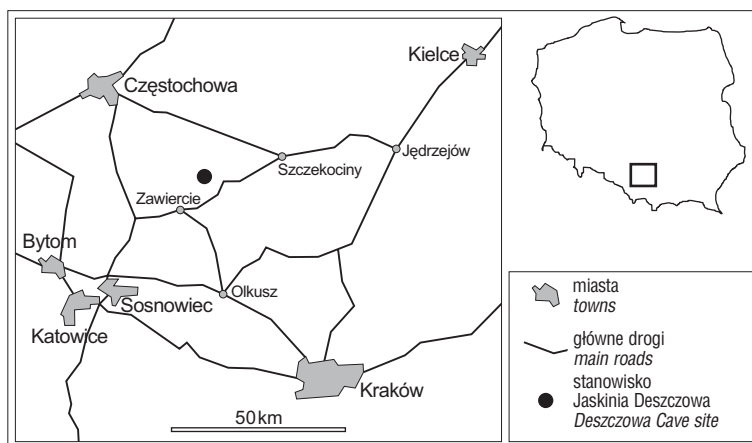
Keywords: bone diagenesis, cave sediments, Quaternary, Poland, Deszczowa Cave

Leżąca w paśmie Skał Kroczyckich, w środkowej części Wyżyny Częstochowskiej, Jaskinia Deszczowa jest ważnym stanowiskiem archeologicznym i paleontologicznym (ryc. 1). Stanowisko to było badane przez zespół pod kierownictwem K. Cyreka z Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi (Cyrek i in., 2000, tam także Cyrek, 2000; Madeyska, 2000; Nadachowski i in., 2000) i zostało opisane w aspekcie wyników badań archeologicznych (Cyrek, 1996, 1997, 2004), geologicznych (Madeyska & Cyrek, 2002) oraz paleontologicznych (Lorenc, 2006; Wojtał, 2007).

W niniejszym artykule przedstawiono rezultaty badań geochemicznych szczątków kostnych plejstoceńskich ssaków, znalezionych w Jaskini Deszczowej. Celem tych badań była rekonstrukcja procesów fosylizacji kości, a zwłaszcza prześledzenie zmian ich składu chemicznego i mineralnego. Uzyskane wyniki umożliwiły odtworzenie warunków diagenety oraz ustalenie charakterystycznych cech geochemicznych szczątków z poszczególnych warstw osadów jaskiniowych. Warto zaznaczyć, że dotychczas w Polsce badania nad procesami diagenety (fosylizacji) plejstoceńskich kości nie były podejmowane. Zatem prezentowane wyniki są osiągnięciem nowatorskim w skali kraju i być może wyznaczą nowy nurt w badaniach osadów jaskiniowych Polski.

Stratygrafia namuliska w Jaskini Deszczowej

W namulisku jaskini, o miąższości ok. 5 m, wyróżniono jedenaście warstw (ryc. 2), przeważnie piaszczystych (warstwy I, VI, VII, IX i X) lub piaszczysto-pyłowych (II, III, IV, V, VIII i XI), w tym jedną warstwę gliny piaszczysto-pyłastej (IV), jedną warstwę lessu (VIII) i jedną war-



Ryc. 1. Szkic lokalizacyjny stanowiska Jaskinia Deszczowa (koordynaty GPS: 50°35'15" N, 19°32'34" E)

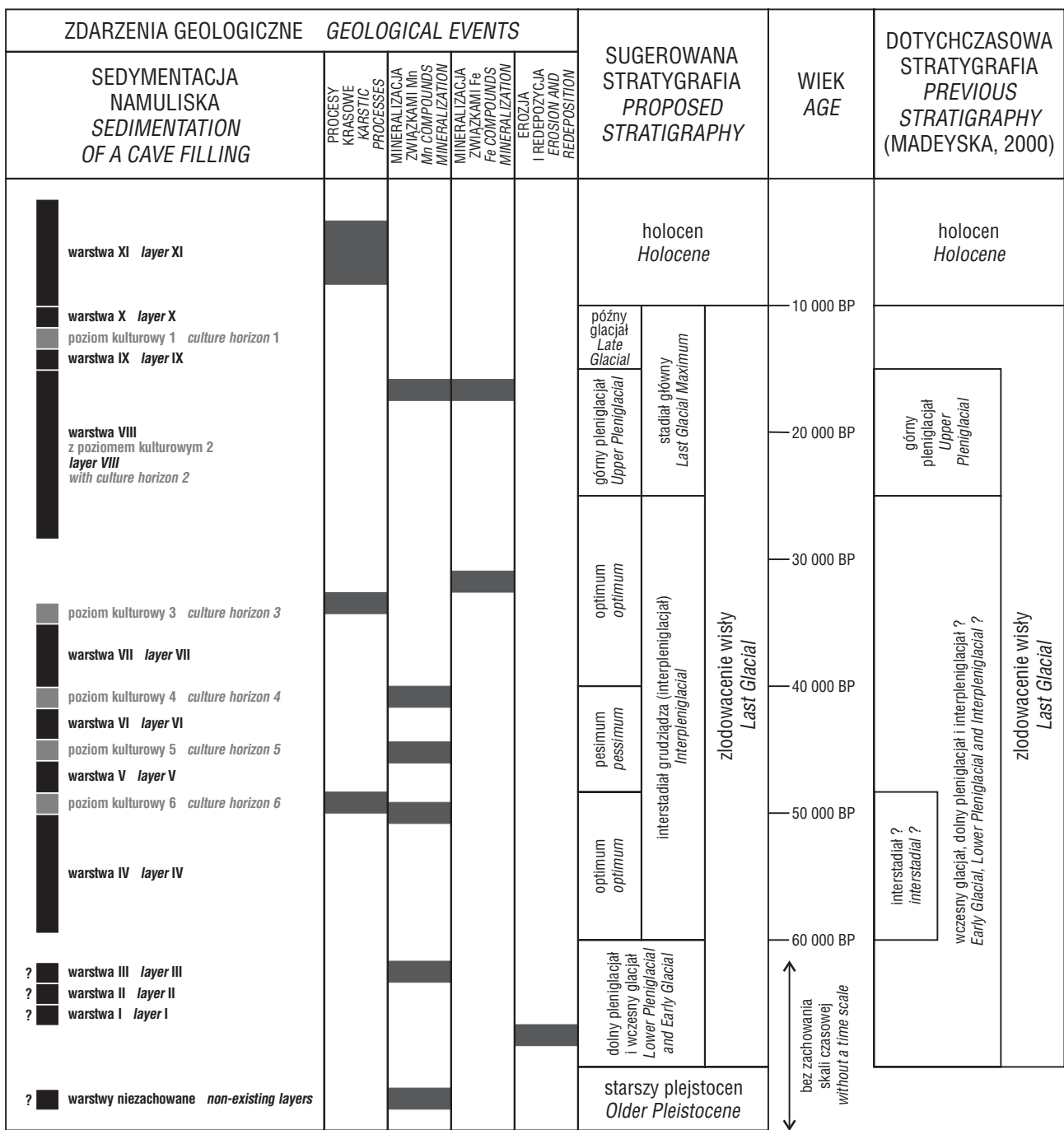
Fig. 1. Location map of the Deszczowa Cave site (GPS coordinates: 50°35'15" N, 19°32'34" E)

stwę próchnicy (XI) (Madeyska, 2000). W obrębie warstw lub między nimi występują poziomy kulturowe, wyrażone paleniskami oraz zabytkami kamiennymi i kościanymi. Poziomy środkowopaleolityczne są związane z warstwami IV, V i VI, poziomy górnopaleolityczne z warstwami VII i VIII, a poziom schyłkowopaleolityczny z warstwą IX (Cyrek, 2000).

Osady wypełniające jaskinię datowano metodą radiowęglową (Cyrek, 2000; Lorenc, 2006; Wojtał, 2007) i uranowo-torową (Madeyska, 2000). Za pomocą metody uranowo-torowej wiek nacieków pobranych ze skalnego dna jaskini oceniono na interglacjał eemski. Zatem namulisko powstało po tym interglacjał. Pozycja stratygraficzna warstw, ustalona przez Madeyską (2000) na podstawie morfologii gruzu wapiennego (ryc. 2), jest następująca:

- warstwy I–VII — zlodowacenie wisły, część przed górnym pleniglacjał (w tym warstwa IV — ocieplenie być może rangi interstadiału);
- warstwa VIII — górny pleniglacjał zlodowacenia wisły,

¹Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, maciej.krajcarz@uw.edu.pl



Ryc. 2. Powstanie mineralizacji Mn i Fe (na podstawie badań ICP-MS oraz mikrosondowych) w szczątkach kostnych z badanych warstw stanowiska Jaskinia Deszczowa na tle procesów sedymentacyjnych i postsedymentacyjnych oraz ich pozycji stratygraficznej
Fig. 2. Origin of Mn and Fe mineralization (in accordance to ICP-MS and microprobe analysis) in bone remains from the analyzed layers in the Deszczowa Cave, in the light of ICP-MS and microprobe data and sedimentational and postsedimentational processes and their stratigraphic succession

- warstwy IX i X — późny glacjał złodowacenia wisty,
- warstwa XI — holocen.

Materiały i metody badań

Do badań użyto próbek szczątków kostnych z Jaskini Deszczowej, pobranych podczas badań archeologicznych w latach 1989–1997 i zdeponowanych w magazynach Instytutu Nauk Geologicznych PAN w Warszawie oraz Instytutu Systematyki i Ewolucji Zwierząt PAN w Krakowie. Składały się one z fragmentów nieoznaczalnych systematycznie kości długich i płaskich należących do ssaków, nie noszących śladów działalności człowieka ani drapież-

ników, przechowywanych w stanie powietrznosuchym. Autor miał do dyspozycji próbki z warstw III–X.

Wybrane do badań szczątki kostne zostały oczyszczone w wodzie redestylowanej w myjce ultradźwiękowej w temperaturze 30°C, a następnie podzielone na fragmenty i skierowane do badań różnymi metodami. Skład mineralny określono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze *Bruker axs D5005*. Skład chemiczny kości i wytrażeń mineralnych na ich powierzchni określono w mikroobszarze za pomocą mikrosondy elektronowej *Cameca SX 100*. Skład chemiczny szczątków analizowano metodą ICP-MS na spektrometrze *Optima 5300DV PerkinElmer*. Morfologię powierzchni szczątków

kostnych i wytrąceń mineralnych zbadano pod mikroskopem skaningowym JEOL JSM-6380LA (SEM). Stopień zniszczenia struktury tkanki oznaczono w szlifach w obrazie SEM, stosując metodykę opisaną przez Hedgesa i Millarda (1995), tzn. określając wartości wskaźnika tkankowego w skali 0–5 (0 — całkowicie zniszczona struktura tkanki, 5 — pierwotna struktura zachowana bez zmian, por. tab. 1).

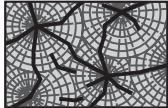
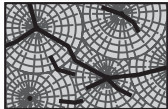

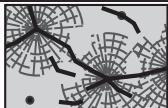
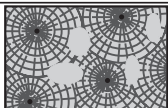
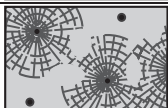

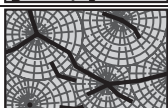
Badaniom ilościowych składu chemicznego (ICP-MS) poddano po co najmniej 10 próbek kości z każdej badanej

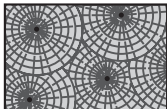
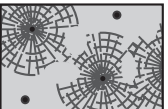

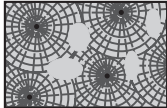
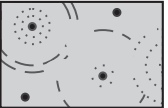

warstwy (z wyjątkiem warstw IV i VIII, z których przebadano po 8 próbek). Te same próbki, które były użyte do badań ICP-MS, oraz dodatkowo kilka innych, poddano badaniom XRD i SEM, by uzyskać po 15 przebadanych szczytków z każdej warstwy.

W celu znalezienia powiązań między występowaniem pierwiastków w kościach z poszczególnych warstw wyniki analiz ilościowych (ICP-MS) poddano obróbce statystycznej. Zastosowano metodę korelacji liniowej Pearsona (dla

Tab. 1. Zestawienie cech związanych ze zmianami diagenetycznymi tkanki kostnej, w tym z powstawaniem nowych faz mineralnych na powierzchni tkanki kości z Jaskini Deszczowej; wartości wskaźnika tkankowego obliczone wg Hedgesa i Millarda (1995)

Table 1. Comparison of features related to diagenetic changes of bone tissue, with the crystallization of new mineral phases on tissue surface of bones from Deszczowa Cave; The values of histological index calculated according to Hedges & Millard (1995)

WARSTWA LAYER	SCHEMATYCZNY OBRAZ MIKROSKOPOWY SCHEMATIC MICROSCOPIC IMAGE	WSKAŹNIK TKANKOWY HISTOLOGICAL INDEX	ZAWARTOŚĆ C ORG.* C ORG. CONTENT	UBYTEK KOLAGENU LOST OF COLLAGENE	UBYTEK APATYTU LOST OF APATITE	SPEKANIA RADIALNE RADIAL CRACKS	ZWIĄZKI Fe Fe COMPOUNDS	ZWIĄZKI Mn Mn COMPOUNDS	ZWIĄZKI Fe i Mn Fe & Mn COMPOUNDS	KALCYT CALCITE	WTÓRNY APATYT SECONDARY APATITE
X		5	28%	—	—	+	—	—	+	+	+
IX		5	25%	—	—	+	—	—	+	+	+
VIII		4	19%	—	—	—	—	—	+	—	+
VII		3	10%	+	—	+	+	—	—	+	—
VI		4	15%	+	+	—	+	+	—	—	+
V		3	15%	+	+	—	—	+	—	—	+
IV		1	12%	+	+	+	—	+	—	+	—
III		5	20%	—	—	+	—	+	—	—	—

	struktura tkanki doskonale zachowana <i>excellent preservation of histological structure</i>		zachowane nieliczne osteony <i>small areas with preserved osteons</i>		liczne radialne spękania <i>major amounts of radial cracks</i>
	struktura tkanki miejscami zatarta <i>minor amounts of destructive foci</i>		struktura tkanki zupełnie zniszczona <i>totally destruction of histological structure</i>		nieliczne radialne spękania <i>minor amounts of radial cracks</i>

*C org. — węgiel związany w kolagenie, *carbon bounded in collagen*

Tab. 2. Skład chemiczny szczątków kostnych z Jaskini Deszczowej — średnie dla poszczególnych warstw
 Table 2. The chemical content of bone remains from Deszczowa Cave — the means for individual layers

	warstwa, layer							
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
P (%)	15,52	12,6	13,807	15,027	13,943	14,6	12,496	12,256
As (ppm)	0	0	0	0,09	3,33	0	0	0
S (%)	0,071	—*	0,243	0,067	0,095	—	0,308	0,096
Ca (%)	33,31	31,01	32,371	33,051	33,854	31,1	31,429	30,706
Al (%)	0,089	—	0,149	0,185	0,059	—	0,169	0,089
Na (%)	0,235	—	0,237	0,255	0,298	—	0,345	0,324
K (%)	0,028	—	0,044	0,034	0,012	—	0,019	0,018
Mg (%)	0,051	—	0,067	0,057	0,075	—	0,106	0,079
Ba (%)	0,029	—	0,037	0,023	0,026	—	0,014	0,016
Sr (%)	0,016	—	0,02	0,021	0,032	—	0,02	0,017
Fe (%)	0,264	0,35	0,335	1,117	1,619	2,011	0,261	0,316
Mn (%)	0,477	0,102	0,436	0,118	0,094	0,101	0,039	0,026
Cu (ppm)	50,75	—	24,18	19,75	24,53	—	3,65	0,87
Co (ppm)	14,57	—	12,54	4,58	4,37	—	4,04	1,98
Ni (ppm)	13,51	—	22,76	11,61	15,24	—	4,3	3,55
Pb (ppm)	1,71	—	1,67	3,45	3,06	—	4,81	1,1
Zn (%)	0,05	—	0,028	0,117	0,077	—	0,016	0,015
Cd (ppm)	3,25	—	1,5	5,26	1,53	—	1,49	0,79

*nie uzyskano odpowiednio dużej liczby wyników analiz ilościowych, aby obliczyć średnią
 *obtained number of results of quantity analysis was not sufficient for computing the mean

populacji z warstw, z których przebadano co najmniej 10 próbek, to jest z warstw III, V, VI, VII i IX, oraz dla populacji wszystkich przebadanych szczątków ze stanowiska).

Wyniki

Syntetyczne wyniki badań stanu zachowania kości oraz ich składu mineralnego i chemicznego, uzyskane metodami XRD i mikrosondową, zestawiono w tabeli 1. Wyniki badań ilościowych składu chemicznego (ICP-MS) kości zostały przedstawione szczegółowo w tabeli 2. Dla warstw III, V, VI, VII, IX i X obliczono korelację pomiędzy zawartością pierwiastków w szczątkach kostnych (tab. 3). Wybrane fotografie powierzchni szczątków kostnych z wytrąceniami mineralnymi charakterystycznymi dla poszczególnych warstw są zebrane na rycinie 3. Szczegółowa charakterystyka procesów i warunków diagenety została przedstawiona dla każdej z warstw.

Warstwa III. Kanały Haversa w tkance kostnej są całkowicie wypełnione związkami manganu (ryc. 3A) o dużej zawartości Ba (powyżej 3% wag.) oraz wysokim współczynnikiem korelacji między zawartością Mn a Ba i Co a Ni (tab. 3). Wypełnienia te są masywne. Związki Mn występują jedynie na powierzchni kości — nie stwierdzono rozproszenia tych związków w tkance. W apatycie kostnym brak domieszek metali (Fe, Mn, Ba). Wokół kanałów są widoczne nieliczne spękania radialne. Szczątki kostne wykazują oznaki kruszenia. Połamane są zarówno same kości, jak i wypełnienia mineralne. Zniszczone powierzchnie kości oraz wypełnień są pokryte młodszymi wytrąceniami mineralnymi (kalcyt oraz tlenki manganu, ryc. 3A).

Warstwa IV. Na powierzchni kości występują rozległe, masywne powłoki tlenkowych związków manganu,

o miąższości dochodzącej do 100 μm . W powłokach są obecne Ca, Fe i Ba. W wielu miejscach związki Mn zastępują apatyt, zajmując jego miejsce w tkance kostnej. Na powierzchni tych powłok występują małe (do kilku mikrometrów) dendrytyczne kryształy młodszej generacji związków manganu oraz skupiska kalcytu (ryc. 3B). Charakterystyczna jest daleko posunięta destrukcja organicznej części tkanki, wyrażona bardzo niskimi zawartościami organicznego C i N, silnie rozwiniętymi spękaniami radialnymi wokół kanałów Haversa i niskim wskaźnikiem tkanekowym.

Warstwa V. Szczątki kostne wykazują mineralizację związkami manganu, podobną do mineralizacji z warstwy III. Charakterystyczne są wysokie dodatnie współczynniki korelacji Mn z Ba, Sr, Cu, Co, Ni, Cd i Pb (tab. 3). Analizy EDS potwierdziły podwyższoną zawartość Ba, Pb i U oraz ślady innych metali w powłokach manganowych. Mangan występuje nie tylko w powłokach na powierzchni szczątków (ryc. 3C), ale także zastępuje Ca w apatycie kostnym. Na ścianach kanałów tkanki kostnej występują wytrącenia wtórnego apatytu. Wytrącenia te są pokryte kryształami tlenków manganu i, występujących w mniejszej ilości, tlenków żelaza. Brak spękań radialnych tkanki, przy czym zawartość C organicznego jest niska, a struktura tkanki w dużym stopniu zatarta.

Warstwa VI. Szczątki kostne wykazują ślady mineralizacji związkami żelaza (m.in. goethytem). Żelazo występuje w przypowierzchniowych strefach kości, zwłaszcza przy brzegach kanałów Haversa, w obrębie tkanki kostnej. Mineralizacja manganowa w tej warstwie jest uboga. Badania EDS wskazują obecność Ca i Sr w wytrąceniach manganowych, co potwierdza wysoki współczynnik korelacji między zawartością Mn a Sr oraz znaczący Mn a Ca

Tab. 3. Macierz korelacji zawartości wybranych pierwiastków w szczątkach kostnych z warstw III, V, VI, VII i IX z Jaskini Deszczowej; korelacje obliczone metodą korelacji liniowej Pearsona; $n = 10$ dla warstw III i IX, $n = 12$ dla warstw V i VI, $n = 15$ dla warstwy VII; istotne korelacje dodatnie (współczynnik korelacji powyżej 0,8) zaznaczono zaciemnieniem

Table 3. The correlation matrix of content of selected elements in bone remains from layers III, V, VI, VII and IX of Deszczowa Cave; Correlations computed in accordance to Pearson's linear correlation method; $n = 10$ for layers III and IX, $n = 12$ for layers V and VI, $n = 15$ for layer VII; important positive correlations (correlation index above 0.8) are shaded

warstwa III, layer III											
	As	Ca	Ba	Sr	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
As	1,00	-0,69	-0,01	0,08	0,89	-0,31	-0,05	-0,28	-0,03	0,90	0,74
Ca	-0,69	1,00	-0,21	-0,41	-0,60	0,03	0,53	0,11	-0,02	-0,48	-0,63
Ba	-0,01	-0,21	1,00	0,59	-0,07	0,92	0,27	0,82	0,88	0,20	0,29
Sr	0,08	-0,41	0,59	1,00	0,18	0,41	-0,39	0,49	0,71	0,22	-0,03
Fe	0,89	-0,60	-0,07	0,18	1,00	-0,32	-0,04	-0,21	0,01	0,91	0,71
Mn	-0,31	0,03	0,92	0,41	-0,32	1,00	0,41	0,93	0,74	-0,08	0,18
Cu	-0,05	0,53	0,27	-0,39	-0,04	0,41	1,00	0,48	0,23	0,22	0,30
Co	-0,28	0,11	0,82	0,49	-0,21	0,93	0,48	1,00	0,72	0,02	0,16
Ni	-0,03	-0,02	0,88	0,71	0,01	0,74	0,23	0,72	1,00	0,28	0,06
Pb	0,90	-0,48	0,20	0,22	0,91	-0,08	0,22	0,02	0,28	1,00	0,74
Cd	0,74	-0,63	0,29	-0,03	0,71	0,18	0,30	0,16	0,06	0,74	1,00

warstwa V, layer V											
	As	Ca	Ba	Sr	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
As	1,00	0,08	0,43	0,43	-0,17	0,43	0,34	0,42	0,40	0,26	0,35
Ca	-0,69	1,00	0,22	0,20	0,83	0,23	0,75	0,31	0,51	0,90	0,70
Ba	-0,01	0,22	1,00	1,00	-0,36	1,00	0,81	1,00	0,95	0,63	0,85
Sr	0,08	0,20	1,00	1,00	-0,38	1,00	0,80	0,99	0,95	0,61	0,84
Fe	0,89	0,83	-0,36	-0,38	1,00	-0,36	0,25	-0,28	-0,06	0,50	0,18
Mn	-0,31	0,23	1,00	1,00	-0,36	1,00	0,82	1,00	0,95	0,63	0,85
Cu	-0,05	0,75	0,81	0,80	0,25	0,82	1,00	0,86	0,95	0,96	1,00
Co	-0,28	0,31	1,00	0,99	-0,28	1,00	0,86	1,00	0,98	0,69	0,89
Ni	-0,03	0,51	0,95	0,95	-0,06	0,95	0,95	0,98	1,00	0,84	0,97
Pb	0,90	0,90	0,63	0,61	0,50	0,63	0,96	0,69	0,84	1,00	0,94
Cd	0,74	0,70	0,85	0,84	0,18	0,85	1,00	0,89	0,97	0,94	1,00

warstwa VI, layer VI											
	As	Ca	Ba	Sr	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
As	1,00	-1,00	0,94	-0,26	0,88	-0,56	0,95	0,99	0,98	0,74	0,89
Ca	-1,00	1,00	-0,91	0,32	-0,85	0,60	-0,93	-0,98	-0,96	-0,70	-0,86
Ba	0,94	-0,91	1,00	0,09	0,99	-0,23	1,00	0,98	0,99	0,93	0,99
Sr	-0,26	0,32	0,09	1,00	0,23	0,95	0,05	-0,13	-0,04	0,45	0,22
Fe	0,88	-0,85	0,99	0,23	1,00	-0,09	0,98	0,93	0,96	0,97	1,00
Mn	-0,56	0,60	-0,23	0,95	-0,09	1,00	-0,27	-0,44	-0,36	0,14	-0,11
Cu	0,95	-0,93	1,00	0,05	0,98	-0,27	1,00	0,98	1,00	0,91	0,99
Co	0,99	-0,98	0,98	-0,13	0,93	-0,44	0,98	1,00	1,00	0,83	0,94
Ni	0,98	-0,96	0,99	-0,04	0,96	-0,36	1,00	1,00	1,00	0,87	0,97
Pb	0,74	-0,70	0,93	0,45	0,97	0,14	0,91	0,83	0,87	1,00	0,97
Cd	0,89	-0,86	0,99	0,22	1,00	-0,11	0,99	0,94	0,97	0,97	1,00

warstwa VII, layer VII											
	As	Ca	Ba	Sr	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
As	1,00	-0,89	-0,74	0,91	-0,87	-0,98	0,13	-0,44	0,51	-0,46	0,75
Ca	-0,89	1,00	0,35	-1,00	0,54	0,79	0,33	0,80	-0,06	0,01	-0,37
Ba	-0,74	0,35	1,00	-0,39	0,98	0,86	-0,76	-0,28	-0,96	0,94	-1,00
Sr	0,91	-1,00	-0,39	1,00	-0,58	-0,81	-0,30	-0,78	0,10	-0,04	0,40
Fe	-0,87	0,54	0,98	-0,58	1,00	0,95	-0,61	-0,06	-0,87	0,84	-0,98
Mn	-0,98	0,79	0,86	-0,81	0,95	1,00	-0,32	0,26	-0,67	0,62	-0,86
Cu	0,13	0,33	-0,76	-0,30	-0,61	-0,32	1,00	0,83	0,92	-0,94	0,75
Co	-0,44	0,80	-0,28	-0,78	-0,06	0,26	0,83	1,00	0,55	-0,59	0,26
Ni	0,51	-0,06	-0,96	0,10	-0,87	-0,67	0,92	0,55	1,00	-1,00	0,95
Pb	-0,46	0,01	0,94	-0,04	0,84	0,62	-0,94	-0,59	-1,00	1,00	-0,93
Cd	0,75	-0,37	-1,00	0,40	-0,98	-0,86	0,75	0,26	0,95	-0,93	1,00

warstwa IX, layer IX											
	As	Ca	Ba	Sr	Fe	Mn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd
As	1,00	-0,19	-0,31	-0,42	-0,23	-0,25	-0,58	-0,25	-0,43	-0,25	-0,25
Ca	-0,19	1,00	0,88	-0,26	-0,05	-0,03	0,59	0,02	0,25	-0,71	-0,01
Ba	-0,31	0,88	1,00	-0,31	0,43	0,45	0,56	0,50	0,68	-0,62	0,47
Sr	-0,42	-0,26	-0,31	1,00	-0,28	-0,26	0,60	-0,29	-0,08	0,86	-0,26
Fe	-0,23	-0,05	0,43	-0,28	1,00	1,00	-0,05	1,00	0,91	-0,07	1,00
Mn	-0,25	-0,03	0,45	-0,26	1,00	1,00	-0,02	1,00	0,92	-0,06	1,00
Cu	-0,58	0,59	0,56	0,60	-0,05	-0,02	1,00	0,00	0,36	0,16	0,00
Co	-0,25	0,02	0,50	-0,29	1,00	1,00	0,00	1,00	0,93	-0,11	1,00
Ni	-0,43	0,25	0,68	-0,08	0,91	0,92	0,36	0,93	1,00	-0,07	0,93
Pb	-0,25	-0,71	-0,62	0,86	-0,07	-0,06	0,16	-0,11	-0,07	1,00	-0,07
Cd	-0,25	-0,01	0,47	-0,26	1,00	1,00	0,00	1,00	0,93	-0,07	1,00

(tab. 3). Zawartość C organicznego w tkance jest niska (tab. 1). Niektóre szczątki z warstwy VI mają wytrącenia apatytu na ścianach kanałów tkanki kostnej, podobne do wytrąceń występujących w warstwie V.

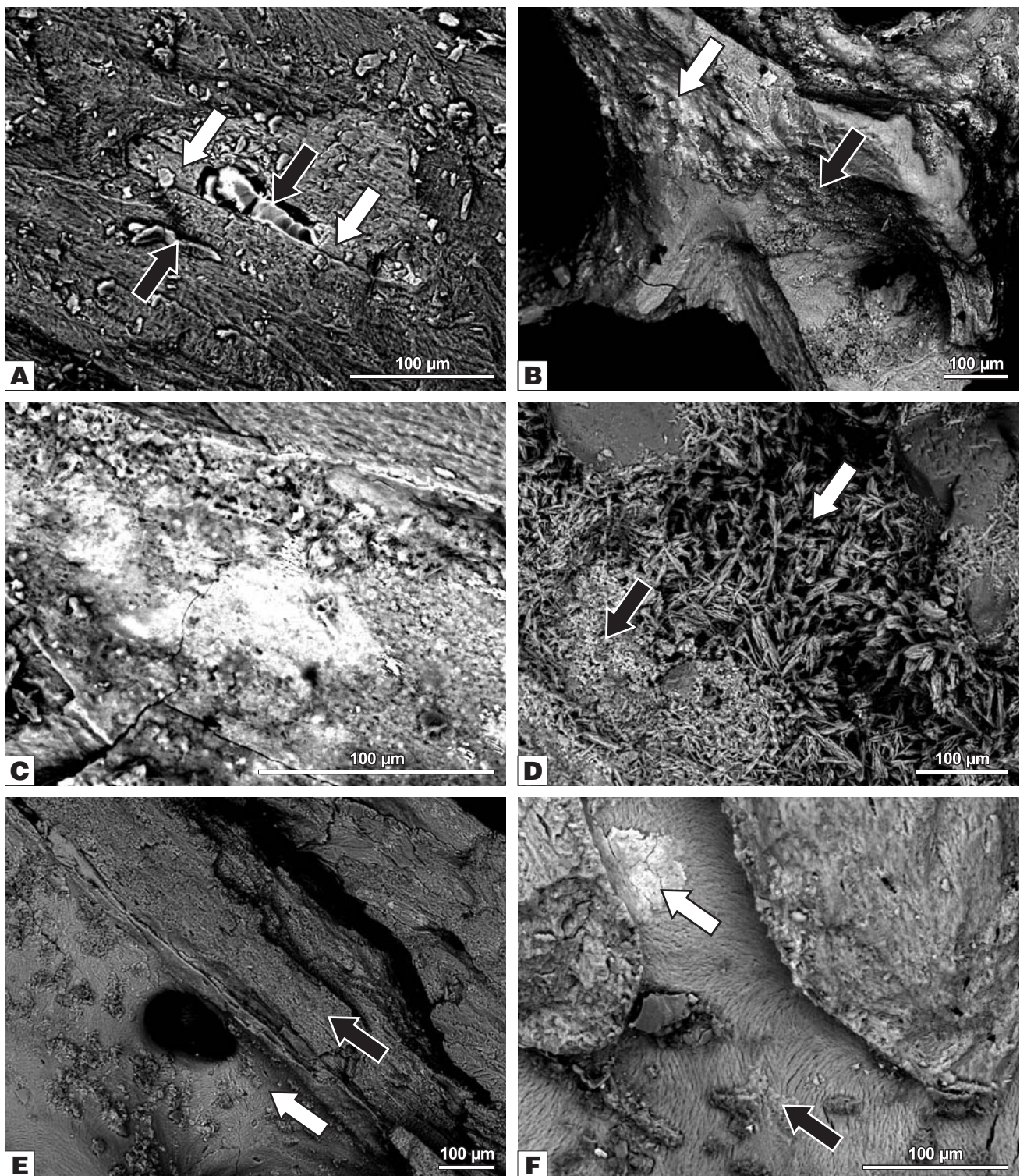
Warstwa VII. Na powierzchni szczątków oraz w kanałach tkanki występują liczne wytrącenia kalcytu w postaci słabo wykształconych szkieletowych kryształów. Wytrącenia kalcytu całkowicie wypełniają kanały w kości, występują także na zabytkach archeologicznych z poziomu kulturowego 3, leżącego w stropie warstwy VII. Na skupieniach kalcytu są narośnięte pokrywy zbudowane z tlenków Fe (ryc. 3D), znacznie słabiej rozwinięte, dochodzące do kilku mikrometrów miąższości. Głównym minerałem budującym pokrywy żelazowe jest goethyt (na wielu szczątkach z tej warstwy widać gołym okiem pomarańczowobrazowe przebarwienia). Zawartość Fe w warstwie VII wykazuje wysoki współczynnik korelacji z zawartością Mn (tab. 3), ponadto obecność domieszek Mn w pokrywach żelazowych potwierdziły badania EDS. Charakterystyczna jest, podwyższona w stosunku do innych warstw, zawartość arsenu w szczątkach (tab. 2).

Warstwa VIII. Szczątki kostne z tej warstwy charakteryzują się występowaniem wytrąceń wtórnego apatytu, wzbogaconego w Fe i Mn (odpowiednio do 4 i 3%). Wtórny apatyt tworzy wytrącenia w postaci szklanych powłok na powierzchniach szczątków (ryc. 3E). Powłoki te są

pokryte młodszą generacją słabo rozwiniętych faz żelazo-manganowych. Struktura tkanki jest dobrze zachowana, a zawartość C organicznego utrzymuje się na średnim poziomie.

Warstwa IX. Szczątki z tej warstwy cechuje bardzo słaba mineralizacja związkami Fe i Mn. Udział kolagenu w szczątkach jest wysoki (powyżej 20% węgla organicznego). Struktura tkanki jest bardzo dobrze zachowana, przy czym występują spękania radialne. Podobnie jak w warstwie VIII stwierdzono wytrącenia wtórnego apatytu (ryc. 3F). Szczątki kostne są pokryte kalcytem, który tworzy kilka generacji. Kalcyt występuje także w kanałach tkanki kostnej oraz tworzy spoiwo w osadzie, cementując ziarna i szczątki kostne. Mineralizacja związkami Fe i Mn jest związana z mineralizacją kalcytową (w obrazie BSE/EDS Fe i Mn występują w obrębie powłok kalcytowych). Zawartość Fe i Mn w tej warstwie dobrze się koreluje (tab. 3).

Warstwa X. Występuje słabo wyrażona mineralizacja związkami Fe i Mn. Zawartość C organicznego jest najwyższa spośród wszystkich warstw (do 28%). Stan zachowania tkanki jest taki sam jak w przypadku kości z warstwy IX. Występują wytrącenia drobnych kryształów kalcytu układających się linearnie we wzory o kształcie krzyży, a także masywne pokrywy kalcytowe na powierzchni kości, na ogół cementujące przyległe ziarna osadu. Charakterystyczna jest bardzo niska zawartość metali w kościach (Ba, Cr, Co, Ni, Cu, Zn).



Ryc. 3. Mikrofotografie szczątków kostnych z Jaskini Deszczowej, z wytrąceniami mineralnymi charakterystycznymi dla różnych warstw: **A** — warstwa III, pierwotne wypełnienia kanału minerałami Mn z domieszkami Fe (białe strzałki) i wtórne mikrobialne wytrącenia minerałów tlenkowych i wodorotlenkowych Mn z domieszkami Ba (czarne strzałki); **B** — warstwa IV, młodsze pokrywy kalcytowe (biała strzałka) i starsze pokrywy manganowe (czarna strzałka); **C** — warstwa V, wytrącenia minerałów tlenkowych i wodorotlenkowych Mn i Ba, z domieszkami Fe, Pb i U; **D** — warstwa VII, starsze nacieki kalcytowe (biała strzałka) i młodsze naskorupienia minerałów tlenkowych i wodorotlenkowych Fe z domieszkami Mn (czarna strzałka); **E** — warstwa VIII, pokrywa wtórnego apatytu (biała strzałka) na pierwotnym apatycie kości (czarna strzałka); **F** — warstwa IX, wtórny apatyt (biała strzałka) i mikrobialne wytrącenia związków Fe z domieszkami Mn (czarna strzałka)

Fig. 3. Microphotographs of bone remains from Deszczowa Cave, with mineral precipitates typical for different layers: **A** — layer III, primary fillings of Mn minerals with Fe admixtures in channel (white arrows) and secondary microbial precipitates of Mn oxide and hydroxide minerals with admixtures of Ba (black arrows); **B** — layer IV, the younger calcite covers (white arrow) and older manganese covers (black arrow); **C** — layer V, precipitates of Mn and Ba oxides and hydroxides minerals, with admixtures of Fe, Pb and U; **D** — layer VII, the older calcite speleothemes (white arrow) and younger incrustations of Fe oxides and hydroxides minerals with admixtures of Mn (black arrow); **E** — layer VIII, the cover made of secondary apatite (white arrow) on primary bone bioapatite (black arrow); **F** — layer IX, secondary apatite (white arrow) and microbial precipitates of Fe compounds with admixtures of Mn (black arrow)

Dyskusja wyników

Położenie Jaskini Deszczowej wskazuje, że w trakcie całego zlodowacenia wisły znajdowała się ona powyżej zwierciadła wód krasowych. Wszystkie warstwy badane przez autora były deponowane i ulegały diagenезie w warunkach subaeralnych, tylko okresowo i epizodycznie związanych z przepływem wód przez jaskinię. W dalszej części artykułu przedstawiono interpretację wyników badań geochemicznych i rekonstrukcję procesów diagenезy kości. Litologię warstw podano na podstawie pracy Madeyskiej (2000).

Warstwa I (szary piasek z gruzem wapiennym) i **warstwa II** (żółty piasek z przewarstwieniami mułku, warstwowany). Autor nie dysponował próbkami z tych warstw, ze względu na niewielką ilość znalezionych w nich szczątków. Biorąc pod uwagę procesy opisane dla warstwy III oraz podobny skład faunistyczny warstw I, II i III (Nadachowski i in., 2000) można sądzić, że warstwy I i II powstały w tych samych warunkach co warstwa III.

Warstwa III (ciemnobrązowy piasek pylasty, ze zwietrzałym gruzem wapiennym i szczątkami kostnymi). W szczątkach kostnych z tej warstwy jest zapisany najbardziej urozmaicony obraz zdarzeń geologicznych. Najwcześniejsze procesy diagenetyczne są dokumentowane przez wypełnienia kanałów Haversa związkami manganu. Jednolity, masywny typ wypełnień oraz brak oznak hydrolizy kolagenu (brak splekań radialnych wokół kanałów, opisywanych przez Pfretzschnera, 2004) dowodzi długotrwałego utrzymywania się warunków niskiego pH i Eh w tkance, sprzyjającego mobilizacji manganu. Brak domieszek metali (Fe, Mn, Ba) w apatycie kostnym oraz brak wtórnych wytrąceń apatytu wskazuje z kolei na warunki niesprzyjające rekrytalizacji apatytu i długotrwałe utrzymywanie się stosunkowo wysokiego odczynu wewnątrz tkanki kostnej. Oba fakty świadczą o utrzymywaniu się pH na poziomie ok. 6, sprzyjającym zarówno zachowaniu apatytu jak i, przy niskim Eh, mobilizacji Mn. Jedynie powierzchniowe występowanie minerałów Mn należy tłumaczyć ich krystalizacją poza tkanką kostną, w strefie objętej wpływem osadu (Pfretzschnera, 2004), w którym utrzymywało się stosunkowo wysokie pH.

Szczałki kostne z warstwy III wykazują oznaki kruszenia, co należy wiązać z transportem w środowisku przepływowym. Zniszczone powierzchnie kości oraz wypełnień mineralnych są pokryte młodszymi wytrąceniami mineralnymi (kalcyt oraz tlenki manganu, ryc. 3), o morfologii wskazującej na ich związek z działalnością mikroorganizmów (mikrosferolity wskazane czarnymi strzałkami na ryc. 3A, por. Jans i in., 2004). Biogeniczne fazy manganowe (krystalizujące najpierw jako cytryniany i szczawiany Mn, bądź jako enzymatycznie wytrącany MnO_2) są związane m.in. z działalnością grzybów i bakterii żyjących na powierzchni gleby (Ehrlich, 1996, 1998; Acharya i in., 2003). Wtórne fazy biogeniczne na szczątkach z warstwy III mogą świadczyć o znaczącej zmianie geochemii środowiska, związanej z wydostaniem się szczątków na powierzchnię osadów wskutek redepozycji.

Fakty te wskazują, że cały osad warstwy III tworzył pierwotnie inne, dziś niezachowane, warstwy, w których panowały opisane warunki, a następnie uległ erozji i redepozycji jako warstwa III (być może również jako warstwy I i II, których autor nie miał możliwości badać). Taki sche-

mat wyjaśnia niezrozumiałą inaczej obecność gatunków z różnych okresów klimatycznych w tej warstwie — gatunków typowych dla wczesnego zlodowacenia wisły obok środkowoplejstocenijskich (Nadachowski i in., 2000). Zapewne szczątki złożone pierwotnie w różnych warstwach zostały po wyerodowaniu wspólnie osadzone w warstwie III.

Warstwa IV (brązowoszara glina piaszczysto-pylasta ze zwietrzałym gruzem wapiennym i szczątkami kostnymi). Szczałki pochodzące z tej warstwy i związanej z nią poziomu kulturowego 6 wykazują ślady dwóch zdarzeń geochemicznych. Starsze z nich dokumentują masywne pokrywy minerałów manganu. Można przypuszczać, że związki manganu wytrącały się jako tlenki lub wodorotlenki Mn^{2+} , tzw. amorficzne HMO (*hydrous manganese oxide* — uwodnione tlenki manganu, Boonfueng i in., 2005). W wielu miejscach związki te zastępują apatyt, co wskazuje na jego rozpuszczanie, zachodzące w warunkach obniżonego pH. Powstające jony fosforanowe musiały być odprowadzane i mogły rekrytalizować w obrębie osadów jako wtórny apatyt, co jest potwierdzone wysoką zawartością fosforanów w osadzie warstwy IV (Madeyska, 2000). Punktowe rozpuszczanie apatytu skutkowało lokalnym podwyższaniem pH i umożliwiało krystalizację związków manganu mimo kwaśnego odczynu całej warstwy. Bardzo niska zawartość organicznego C i N w tkance wskazuje, że stopień rozłożenia kolagenu jest największy spośród wszystkich warstw stanowiska. Fakty te sugerują zaawansowane procesy pierwszego etapu wczesnej diagenезy, związane z rozkładem tkanek miękkich i bardzo niskim pH.

Obecność dwóch generacji pokryw manganowych — starszej (masywnej) i młodszej (dendrytycznej) — wskazuje na początkowe długotrwałe utrzymywanie się pH i Eh na stabilnym poziomie (krystalizacja pokryw masywnych), a następnie szybką zmianę warunków w stronę podwyższenia pH i Eh (krystalizacja faz dendrytycznych). Powstanie generacji dendrytycznej jest związane z drugim zdarzeniem geochemicznym, dokumentowanym także obecnością pokryw kalcytowych. Pierwsze zdarzenie wskazuje na znaczne zakwaszenie osadu oraz szybkie tempo akumulacji szczątków zwierzęcych. W świetle badań archeologicznych daje się to wytłumaczyć kulturowym pochodzeniem warstwy. Dowodzi tego także skład osadów — duża ilość fosforanów i węgla organicznego (Madeyska, 2000). Drugie zdarzenie jest związane z dopływem bardziej alkalicznych wód meteoryczno-krasowych.

Charakter mineralizacji, w szczególności obecność pokryw kalcytowych, wskazuje na ciepłe warunki klimatyczne podczas diagenезy warstwy, o czym świadczą także badania morfologii gruzu wapiennego (Madeyska, 2000). Duży udział gatunków leśnych w materiale paleontologicznym warstwy IV (Nadachowski i in., 2000) sugeruje, że ciepły klimat panował już w trakcie akumulacji warstwy.

Warstwa V (szarobrązowy piasek pylasty i mułek piaszczysty, ze zwietrzałym gruzem wapiennym i szczątkami kostnymi). Mineralizacja manganowa nie jest tak dobrze rozwinięta jak w szczątkach kostnych z warstwy niższej, ale ma bardziej złożony charakter. Występują tutaj wytrącenia tlenków Mn, obecne na ścianach kanałów tkanki i na powierzchniach szczątków, a także mangan rozproszony w tkance, wbudowany w apatyt. Wskazuje to, że mineralizacja manganowa zachodziła zarówno na wcze-

snym, jak i późnym etapie diagenety (Pfretzschner, 2004). Wytrącenia wtórnego apatytu i podwyższona zawartość fosforanów w osadzie (Madeyska, 2000) wskazują na warunki rozpuszczania apatytu kostnego, jego odprowadzanie i rekrytalizację w strefach o wyższym pH. Wytrącenia wtórnego apatytu są pokryte kryształami tlenków manganu i, występujących w mniejszej ilości, tlenków żelaza. W starszych warstwach nie występują wytrącenia wtórnego apatytu na szczątkach kostnych. Sugeruje to, że w starszych warstwach panował bardziej kwaśny odczyn podczas wczesnego etapu diagenety. Umożliwiło to migrację jonów fosforanowych na dalsze odległości (poza kość) i wytrącanie w osadach.

Warstwa VI (brązowy piasek warstwowany, z ostrokrawędzistym gruzem wapiennym i szczątkami kostnymi). Charakterystyczne w tej warstwie są nagromadzenia tlenków Fe w przypowierzchniowych partiach tkanki, zastępujące apatyt, który uległ rozpuszczeniu. Wskazuje to na dopływ wód o obniżonym pH, wzbogaconych w rozpuszczone Fe, do warstwy ze szczątkami o odczynie alkalicznym. Miało to miejsce już po pogrzebaniu szczątków w osadzie, najprawdopodobniej już po okresie sedimentacji warstwy VII. Niska zawartość kolagenu w szczątkach (tab. 1) świadczy o utleniającym środowisku sedimentacji warstwy i może sugerować ciepłe warunki klimatyczne.

Warstwa VI jest ostatnią, licząc od dołu, w której występuje mineralizacja manganowa (tab. 1, por. także tab. 2 oraz ryc. 2), przy czym jest ona wyraźnie słabiej rozwinięta niż w starszych osadach. Problem występowania w niższych warstwach jaskini bogatej mineralizacji manganowej, przy prawie zupełnym braku minerałów żelaza, jest trudny do wyjaśnienia. Współczynniki korelacji zawartości Mn i Fe w szczątkach są dla warstw VI i starszych bardzo niskie, w odróżnieniu od szczątków z warstw młodszych, w których dodatnia korelacja Mn i Fe jest silna (tab. 3). Z pewnością w starszych osadach dochodziło do geochemicznego rozdzielania Mn i Fe, kontrolowanego warunkami pH i Eh. Wskazówką mogą być eksperymenty gleboznawcze (Atta i in., 1996), które pokazały, że w przedziale pH = 6–7 obecność substancji organicznej zwiększa rozpuszczalność związków Fe, a zmniejsza — związków Mn. Badania Madeyskiej (2000) pokazały dużą zawartość węgla organicznego w warstwach I–V i mniejszą w warstwach młodszych. Cechą charakterystyczną kości z tej warstwy oraz młodszej warstwy VII jest wyraźnie podwyższona zawartość Zn i Pb oraz, mniej wyraźnie, pierwiastków stowarzyszonych z nimi geochemicznie (Cd, U, lantanowce). Pierwiastki te nie tworzą własnych faz, lecz są rozproszone w całej tkance. Wskazuje to na późnodiagenetyczne wzbogacenie warstwy w te metale.

Warstwa VII (brązowy piasek warstwowany z ostrokrawędzistym gruzem wapiennym i szczątkami kostnymi). Szczątki z tej warstwy dokumentują dwa zdarzenia geochemiczne. Pierwszym z nich były procesy wytrącania węglanów. Kalcyt tworzy słabo wykształcone, szkieletowe kryształy (ryc. 3), wskazujące na dość szybką krystalizację i raczej epizodyczne przepływy wód alkalicznych. Wytrącenia kalcytu występują także na zabytkach archeologicznych z poziomu kulturowego 3, leżącego w stropie warstwy VII. Zatem krystalizacja kalcytu nastąpiła po powstaniu poziomu kulturowego. Drugie zdarzenie dokumentują pokrywy ze związków Fe, rozwinięte na kryształach kalcytu, a więc młodsze od mineralizacji kalcytowej

(ryc. 3). Proces wytrącania związków Fe nie był jednoczesny z wytrącaniem kalcytu, co oznacza, że mimo wysokiego pH wód potencjał oksydoredukcyjny był zbyt niski, by umożliwić wytrącanie związków Fe. Proces krystalizacji tych związków musiał być kontrolowany przede wszystkim warunkami Eh i należy wiązać go z ustaniem przepływu i podwyższeniem potencjału Eh wskutek osuszenia osadu. Domieszki Mn w wytrąceniach związków żelaza wskazują na jednoczesną krystalizację minerałów Mn i Fe, co również sugeruje warunki wysokiego Eh, a więc późny etap diagenety szczątków. Mineralizacja związkami Fe objęła warstwy VI i VII, wraz z poziomami kulturowymi 3 i 4.

Warstwa VIII (jasnobrązowy less ze szczątkami kostnymi). Charakterystyczną cechą szczątków kostnych z tej warstwy są powłoki wtórnego apatytu (ryc. 3). Powłoki te występują tylko na zewnętrznych powierzchniach kości, które miały bezpośredni kontakt z osadem. Wskazuje to na warunki kwaśnego odczynu wewnątrz tkanki, który sprzyjał mobilizacji jonów fosforanowych oraz kationów żelaza i manganu. Silnie alkaliczny odczyn osadu (warstwa lessowa) wymuszał krystalizację apatytu w miejscach kontaktu szczątków z osadem. W warstwie VIII zawartość fosforanów jest znacznie mniejsza niż w starszych warstwach (Madeyska, 2000). To również wskazuje na istnienie geochemicznej granicy dla migracji fosforanów, położonej w miejscu kontaktu kości z alkalicznym osadem.

Warstwa IX (żółtobrązowy piasek warstwowany, ze szczątkami kostnymi). Duży udział kolagenu w szczątkach oraz dobrze zachowana struktura tkanki świadczą o zimnych warunkach klimatycznych podczas akumulacji. Wytrącenia wtórnego apatytu (ryc. 3) należy tłumaczyć długotrwałym obniżeniem pH tkanki w chłodnych warunkach klimatycznych i utrzymywaniem się wyższego pH w otaczającym osadzie, w sposób analogiczny do procesów diagenety szczątków w warstwie VIII. Współwystępowanie Mn i Fe wskazuje na jednoczesną krystalizację związków obu tych metali. Sugeruje to długotrwałe utrzymywanie się niskiego pH i Eh, związane zapewne z powolnym rozkładem szczątków zwierzęcych w zimnym klimacie. Mineralizacja kalcytowa świadczy o intensyfikacji procesów krasowych i ciepłym klimacie podczas późnego etapu diagenety warstwy.

Warstwa X (żółtobrązowy piasek ze szczątkami kostnymi). Charakter geochemiczny przypomina warstwę IX. Najważniejszą różnicą są układające się linearnie wytrącenia kalcytu. Taka morfologia wytrąceń może wskazywać na udział mikroorganizmów w ich powstaniu (Jans i in., 2004). Procesy krasowe, których ślady w postaci stref cementacji kalcytem są utrwalone w osadach warstw IX i X, zachodziły zapewne po ustaniu akumulacji warstwy X w holocenie. Mała zawartość metali w kościach z warstw IX i X, opisywanych w literaturze jako sorbowane przez kość w trakcie diagenety (Pawlikowski & Niedźwiedzki, 2002; Pfretzschner, 2004), świadczy o małym zaawansowaniu procesów diagenety i młodym wieku szczątków. Stawia to pod znakiem zapytania datowanie radiowęglowe tych warstw ($24\ 150 \pm 200$ lat temu, $22\ 400 \pm 200$ lat temu; Lorenc, 2006). Mogą być one błędne, o czym pośrednio świadczy również niezgodność między nimi a datami użytymi dla starszych warstw (por. Cyrek, 2000; Lorenc, 2006; Wojtal, 2007).

Podsumowanie

Procesy diagenety szczątków kostnych z Jaskini Deszczowej można pogrupować w kategorie:

1. Diagenety w warunkach kwaśnych i redukcyjnych. Apatyt kostny ulega częściowemu rozpuszczaniu i odprowadzeniu z kości, zastępowany jest minerałami manganowymi; powstaje mineralizacja manganowa typu HMO oraz stymulowane mikrobialnie biogeniczne fazy manganowe; ten typ diagenety jest związany z osadem próchnicznym i obserwowany w warstwach III, IV i V.

2. Diagenety w warunkach kwaśnych i utleniających. Występuje mineralizacja związkami Fe i Mn; w apatycie kostnym Ca ulega podstawieniu kationami Mn i Fe, następuje szybki ubytek kolagenu. Ten typ diagenety wiąże się z infiltracją kwaśnych wód z nadległych warstw i występuje w warstwach IV i VI.

3. Diagenety w warunkach alkalicznych i redukcyjnych. W szczątkach i osadzie zachodzi cementacja kalcytem. Diagenety tego typu związana jest ze stagnowaniem lub powolnym przepływem wód krasowych w słabo przepuszczalnym pyłowym osadzie i jest obserwowana w warstwie VII.

4. Diagenety w warunkach alkalicznych i utleniających. Następuje cementacja szczątków i osadu kalcytem i mineralizacja goethytem, a także zachodzi rekryształizacja apatytu. Jest to typ diagenety związany z osadem lessowym lub szybkim przepływem wód, obserwowany w warstwach VII, VIII, IX i X.

Niektóre z cech geochemicznych szczątków kostnych mogą być wskaźnikami stratygrafii. Do najważniejszych wskaźników pozycji stratygraficznej (klimatostratygraficznej) spośród cech badanych przez autora można niewątpliwie zaliczyć:

□ wartości wskaźnika tkankowego, wskazujące na ciepły (niskie wartości) lub chłodny (wysokie wartości) klimat (por. Hedges & Millard, 1995; Pfretzschner, 2004);

□ zawartość C organicznego, wskazująca na ciepły (niskie zawartości) lub chłodny (wysokie zawartości) klimat (por. Hedges & Millard, 1995; Pfretzschner, 2004);

□ obecność wytrąceń kalcytu, mogąca wskazywać na procesy krasowe typu krystalizacji nacieków jaskiniowych i ciepłe warunki klimatyczne (por. Hercman, 2000; Hercman i in., 2001).

Dane zebrane za pomocą różnych metod dają podobny obraz klimatostratygrafii warstw stanowiska. Biorąc pod uwagę wczesnodiagenetyczne cechy (pojawiające się w krótkim czasie po depozycji szczątku) można odnieść warunki diagenety do okresu akumulacji warstwy. Diagenety wczesnego etapu szczątków z warstwy IV reprezentuje najcieplejsze warunki klimatyczne. O ciepłym klimacie świadczą także cechy wczesnych przeobrażeń kości z warstwy VII. Diagenety w najzimniejszych warunkach zachodziła w przypadku kości z warstw III, IX i X. Wnioski te są zgodne z ustaleniami Madeyskiej (2000).

Badania były finansowane w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 0766/P01/200631 pt. *Zmiany składu chemicznego i mineralnego szczątków kostnych w wyniku procesów fosylizacji w Jaskini Deszczowej i Nietoperzowej (Jura Polska)*. Autor pragnie podziękować prof. dr hab. T. Madeyskiej (ING PAN, Warszawa) i dr hab. P. Wojtalowi (ISEZ PAN, Kraków), od których otrzymał próbki do badań, oraz prof. dr hab. L. Lindnerowi (IGP UW), prof. dr hab. J. Parafiniukowi (IGMP UW) i mgr. Ł. Kruszewskiemu (IGMP UW) za cenne uwagi i sugestie. Autor składa także podziękowania laborato-

riom, które umożliwiły przeprowadzenie badań: Laboratorium Chemii Wód, Gleb i Skał Wydziału Geologii UW, Międzywydziałowemu Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych UW, Międzyinstytutowemu Laboratorium Badań Właściwości i Mikrostruktur Geomateriałów UW i Pracowni Rentgenowskiej Katedry Nauk o Środowisku Glebowym SGGW.

Literatura

- ACHARYA C., KAR R.N. & SUKLA L.B. 2003 — Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore. *Miner. Eng.*, 16: 1027–1030.
- ATTA S.K., MOHAMMED S.A., VAN CLEEMPUT O. & ZAYED A. 1996 — Transformations of iron and manganese under controlled Eh, Eh–pH conditions and addition of organic matter. *Soil Tech.*, 9 (40): 223–237.
- BOONFUENG T., AXE L. & XU Y. 2005 — Properties and structure of manganese oxide-coated clay. *J. Colloid Interface Sci.*, 281: 80–92.
- CYREK K. 1996 — Wstępne wyniki badań wykopaliskowych w jaskini Deszczowej w Kostkowicach, woj. częstochowskie w 1994 r. *Łódzkie Sprawozdania Archeologiczne*, 2: 5–21.
- CYREK K. 1997 — Wyniki dotychczasowych badań wykopaliskowych w Jaskini Deszczowej w Kostkowicach, woj. częstochowskie. [W:] Tomczak E. (red.) *Badania archeologiczne na Górnym Śląsku i ziemiach pogranicznych w roku 1994*. Centrum Dziedzictwa Kulturowego Górnego Śląska, Katowice: 36–46.
- CYREK K. 2000 — Archaeological materials. [In:] Cyrek K. et al. *Excavation in the Deszczowa Cave (Kroczyckie Rocks, Częstochowa Upland, Central Poland)*. *Fol. Quatern.*, 71: 56–75.
- CYREK K. 2004 — Początki zasiedlenia środkowej części Jury Polskiej na tle zmian środowiska przyrodniczego (od zlodowacenia odrzańskie po interglacjał eemski). [W:] Partyka J. (red.) *Zróżnicowanie i zmiany środowiska przyrodniczo-kulturowego Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej*. T. 2 *Kultura*. Wyd. Ojcowski PN, Ojców: 11–18.
- CYREK K., NADACHOWSKI A., MADEYSKA T., BOCHENSKI Z., TOMEK T., WOJTAL P., MIĘKINA B., LIPECKI G., GARAPICH A., RZEBIK-KOWALSKA B., STWORZEWICZ E., WOLSAN M., GODAWA J., KOŚCIÓW R., FOSTOWICZ-FRELİK L. & SZYNDLAR Z. 2000 — Excavation in the Deszczowa Cave (Kroczyckie Rocks, Częstochowa Upland, Central Poland). *Fol. Quatern.*, 71: 5–84.
- EHRlich H.L. 1996 — How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chem. Geol.*, 132: 5–9.
- EHRlich H.L. 1998 — Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth Sci. Rev.*, 45: 45–60.
- HEDGES R.E.M. & MILLARD A.R. 1995 — Measurements and Relationships of Diagenetic Alteration of Bone from Three Archaeological Sites. *J. Archaeol. Sci.*, 22: 201–209.
- HERCMAN H. 2000 — Reconstruction of palaeoclimatic changes in Central Europe between 10 and 200 thousand years BP, based on analysis of growth frequency of speleothems. *Stud. Quatern.*, 17: 35–70.
- HERCMAN H., MIROSLAW-GRABOWSKA J. & MADEYSKA T. 2001 — Zapis zmian środowiska ostatnich 150 000 lat w osadach jaskiń Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. [W:] Partyka J. (red.) *Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo-kulturowego Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej*. T. 1 *Przyroda*. Wyd. Ojcowski PN, Ojców: 83–88.
- JANS M.M.E., NIELSEN-MARSH C.M., SMITH C.I., COLLINS M.J. & KARS H. 2004 — Characterisation of microbial attack on archaeological bone. *J. Archaeol. Sci.*, 31: 87–95.
- LORENC M. 2006 — Radiocarbon dating of some Late Pleistocene faunal assemblages in caves in Poland. *Acta Zool. Cracov.*, 49A (1-2): 41–61.
- MADEYSKA T. 2000 — Sediments and stratigraphy. [In:] Cyrek K. et al. *Excavation in the Deszczowa Cave (Kroczyckie Rocks, Częstochowa Upland, Central Poland)*. *Fol. Quatern.*, 71: 11–17.
- MADEYSKA T. & CYREK K. 2002 — Cave fillings — a chronicle of the past. An outline of the Younger Pleistocene cave sediments study in Poland. *Acta Geol. Pol.*, 52 (1): 75–95.
- NADACHOWSKI A., BOCHENSKI Z., TOMEK T., WOJTAL P., MIĘKINA B., LIPECKI G., STWORZEWICZ E., GARAPICH A., RZEBIK-KOWALSKA B., WOLSAN M., GODAWA J., KOŚCIÓW R., FOSTOWICZ-FRELİK L. & SZYNDLAR Z. 2000 — Fauna. [In:] Cyrek K. et al. *Excavation in the Deszczowa Cave (Kroczyckie Rocks, Częstochowa Upland, Central Poland)*. *Fol. Quatern.*, 71: 18–56.
- PAWLIKOWSKI M. & NIEDŹWIEDZKI T. 2002 — Mineralogia kości. *Wyd. PAN Oddział w Krakowie, Kraków*.
- PFRETZSCHNER H.U. 2004 — Fossilization of Haversian bone in aquatic environments. *C.R. Palevol.*, 3: 605–616.
- WOJTAL P. 2007 — Zooarchaeological studies of the Late Pleistocene sites in Poland. *Institute of Systematic and Evolution of Animals, Polish Academy of Science, Kraków*.

Praca wpłynęła do redakcji 01.08.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 10.11.2009 r.