

Miedź i ołów - zanieczyszczenia historyczne na Rynku Głównym w Krakowie

A. Garbacz-Klempka ^{a*}, M. Wardas-Lasoń ^b, S. Rządkosz ^a

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

^b AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: agarbacz@agh.edu.pl

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

Streszczenie

Zanieczyszczenie środowiska pierwiastkami metalicznymi związane jest z historyczną aktywnością człowieka, szczególnie tą o charakterze produkcyjnym, ale ma także genezę w handlu, przetwórstwie i wykorzystywaniu w codziennym życiu przedmiotów metalowych. W czasie badań archeologicznych, prowadzonych w latach 2005 - 2010 w obrębie Rynku Głównego w Krakowie, pozyskano liczne zabytki metalowe, świadczące o obecności surowców metali, głównie miedzi i ołowiu. Równocześnie zarejestrowano szereg zjawisk, potwierdzających obecność w gruncie obszarów o ponadnormatywnej koncentracji pierwiastków metalicznych. Najwyższe kumulacje miedzi i ołowiu obecne są w warstwach gruntu w rejonach związanych z funkcjonowaniem w średniowieczu urzędu Wielkiej Wagi. Zastosowano zarówno metody makro- i mikroskopowych obserwacji artefaktów, badania ich składu chemicznego metodami spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej w mikroobszarach (SEM EDS), jak i oznaczanie zawartości metali wyekstrahowanych z próbek gruntów za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS). Efekty przeprowadzonych badań z zakresu metaloznawstwa i geochemii przyniosły potwierdzenie faktu historycznej obróbki metali na Rynku Głównym w Krakowie, która stanowi główną przyczynę tak znacznego skażenia wielu komponentów środowiska ówczesnego miasta.

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, miedź, ołów, zanieczyszczenia gruntu, historia techniki.

1. Wprowadzenie

Badania obecności zabytków metalowych i zanieczyszczeń środowiska, w postaci związanych z nimi pierwiastków metalicznych w glebie, podjęto w wyniku prac archeologicznych przeprowadzonych w latach 2005-2010 w obrębie Rynku Głównego w Krakowie. Szczególnie ważne dla badaczy okazały się nawarstwienia średniowieczne, zlokalizowane w południowo-wschodnim rejonie Rynku, związanym z działalnością urzędu zw. Wagą Wielką [1, 2]. Instytucja krakowskiej wagi miejskiej łączyła wiele zagadnień historycznych i metalurgicznych [3, 4]. Była dowodem ważnego udziału metali w rozwoju gospodarczym średniowiecznego Krakowa. Wyniki przeprowadzonych prac terenowych, w nawiązaniu do analiz źródeł archiwalnych i prac naukowych oraz efekty specjalistycznych badań metaloznawczych i geochemicznych, stworzyły obraz zanieczyszczeń historycznych miasta, związany z jego dziejami gospodarczymi.

Kraków końca średniowiecza zaliczany był do kręgu ważnych europejskich metropolii [5]. Posiadał liczne przywileje zapewniające jego rozwój oraz zaplecze gospodarcze w postaci górnictwa i hutnictwa kruszcowego. Znaczenie Krakowa na gospodarczej mapie średniowiecznej Europy związane było z handlem. Obok kupiectwa regionalnego, prowadzono głównie sprzedaż tranzytową na dużą skalę, od Flandrii po Morze Czarne. W Krakowie krzyżowały się główne kierunki handlu metalami z zachodu na wschód i z południa na północ. Dużą rolę w tym względzie miało prawo składu. Głównym przedmiotem handlu Krakowa była miedź węgierska, zwana też miedzią krakowską, która za pośrednictwem kupców krakowskich trafiała do portów europejskich. W handlu ołowiem Kraków również pełnił rolę ośrodka centralnego, w którym zbiegały się drogi z Olkusza, Sławkowa, Trzebini i wielu innych rejonów wydobywczych oraz hutniczych Małopolski i Śląska. Krakowski handel ołowiem sankcjonowały akty prawne, zapewniające miastu przywileje i monopole. Pieczę nad dystrybucją sprawował urząd Wagi Wielkiej, pobierający podatki, a zarazem gwarantujący rzetelność dokonywanego

pomiaru i jakości towaru. W wadze dokonywano konfekcjonowania surowca [6,7]. Dopelnieniem rynku obrotu ołowiem i miedzią były działające przy Wadze Wielkiej: topnie i składy metalu [8].

2. Badania metali z Wielkiej Wagi

Do głównych celów pracy należało opisanie badanego materiału archeologicznego z Wielkiej Wagi i zwrócenie uwagi na wpływ funkcji obiektu na zanieczyszczenia środowiska w rejonie Rynku Głównego w Krakowie. Kolejne etapy pracy realizowane były poprzez dokonywanie szczegółowych analiz materialnych śladów hutnictwa miedzi i ołowiu w obrębie Wielkiej Wagi oraz badania obecności pierwiastków metalicznych w warstwach gruntu w rejonach związanych z funkcjonowaniem obiektu w średniowieczu.

Dla materiału historycznego, pozyskanego na drodze wykopalisk archeologicznych, przeprowadzono ilościowe i jakościowe analizy chemiczne i mikrostrukturalne. Obiekty charakteryzowano pod względem budowy struktury i składu chemicznego. Wykonano m.in.: metalograficzne badania makro- i mikroskopowe w zakresie mikroskopii optycznej i skaningowej, badania defektoskopowe metodą radiograficzną, badania składu chemicznego metodami fluorescencyjnej rentgenowskiej analizy w mikroobszarze (SEM-EDS), metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i spektrometrii emisyjnej oraz oznaczanie za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) zawartości metali wyekstrahowanych z próbek gruntów. Poniżej przedstawiono charakterystykę badawczą, przeprowadzoną dla wybranych artefaktów metalowych z rejonu Rynku Głównego w Krakowie, bochna ołowiu i plastra miedzi, a także próbek gruntów analizowanych pod kątem skażenia tymi pierwiastkami, dostającymi się do podłoża w skutek funkcjonowania Wielkiej Wagi.

2.1. Bochen ołowiu

Blok ołowiu z XIV w., o wadze 693 kg, zwany historycznie *bochnem*, został pozyskany na drodze wykopalisk w rejonie Wielkiej Wagi i Sukiennic (rys. 1). Krakowski bochen jest dziś jedynym zachowanym tego typu zabytkiem średniowiecznego hutnictwa ołowiu, wyprodukowanym zapewne ze złóż tzw. śląsko-krakowskich, eksploatowanych efektywnie m.in. w ramach kopalni olkuskich. W czasie badań na Rynku odnaleziono także liczne ścinki i blachy ołowiu.

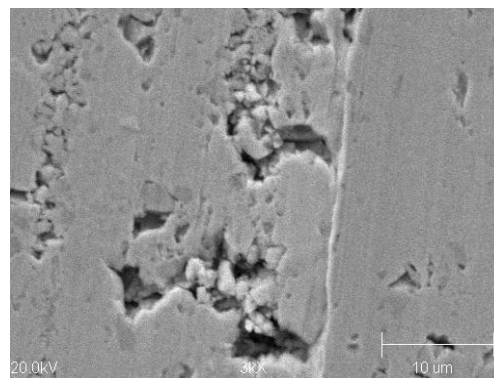
Ołów w średniowieczu wykorzystywany był wszechstronnie do produkcji ozdób oraz przedmiotów użytkowych, jak odważniki, ciężarki, okucia, wyrobu sprzętów kościelnych, płyt dachowych, witraży, framug i rur, a także szklwienia płytek posadzkowych, cegieł,

dachówek, ceramicznych naczyń i wielu innych. Ważną rolę pełnił jako składnik stopów miedzi i cyny.



Rys. 1. Blok historycznego ołowiu zw. bochnem, XIV w.
Fot. T. Kalarus

Analizy składu chemicznego w mikroobszarach wykazały w przestrzeniach rzadzisz obecność tlenków ołowiu (rys. 2). Lita struktura składała się z ołowiu o bardzo wysokim stężeniu. Wśród innych pierwiastków obecnych w strukturze, mających tu charakter wtrąceń, zidentyfikowano żelazo, cynk i srebro. Badania składu chemicznego powtórzono metodą spektrometrii emisyjnej (tab. 1).



Rys. 2. Obraz SE, topografia powierzchni próbki bochna ołowiu (BO1). Widoczne nieciągłości (rzadziszny) na tle jednolitej struktury. Pow. 3000 x.

W wyniku obserwacji i analiz stwierdzono, że osnowę badanego materiału stanowi praktycznie czysty ołów (o stężeniu 99,9%), z niewielkimi dodatkami żelaza, srebra i cynku, mającymi charakter zanieczyszczeń.

Tabela 1. Skład chemiczny bochna ołowiu. Wyniki badania na podstawie analizy metodą spektrometrii emisyjnej (wt. %).

Próba	Skład chemiczny (wt.%)										
Bo1	Pb	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Cd	Ag	Bi	As
	99,9613	0,0162	0,0009	0,0022	0,0009	0,0001	0,0052	0,0001	0,0103	0,002	0,0004

2.2. Wycinek plastra miedzi

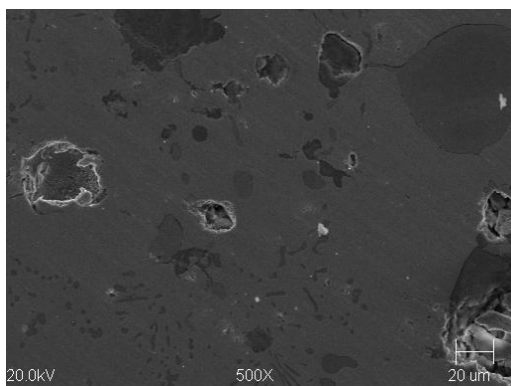
Ćwiartka plastra miedzi z XIV w. odnaleziona została podczas wykopalisk w jednym z pomieszczeń wewnątrz dawnego budynku Wielkiej Wagi (rys. 3). W średniowieczu miedź produkowano w hutach i transportowano w formie płaskich blach i plastrów (wlewków), jak ten znaleziony w Krakowie. Przywieziona do Krakowa miedź trafiała do Wielkiej Wagi, gdzie w razie potrzeby ważono i dzielono plastry na połówki i ćwiartki. W czasie badań pozyskano także wiele drobnych fragmentów okruszków miedzi, związanych z działalnością wagi.

Miedź w średniowieczu była jednym z najpowszechniej używanych metali. Wykorzystywano ją przy wykonywaniu wyrobów codziennego użytku oraz dekoracji i wyposażenia kościołów, odlewano bramy, płyty nagrobne, dzwony, chrzcielnice i naczynia. Miedź używana także była w budownictwie i produkcji broni. Zastosowanie miedzi, zarówno w postaci czystej, jak i stopów miedzi, potwierdza m.in. działalność licznych krakowskich cechów, związanych z rzemiosłami metalowymi. Miedź miała swoje znaczenie także w innych branżach produkcyjnych np. przy produkcji szkła i ceramiki. W średniowieczu rozróżniano już różne gatunki miedzi, związane z miejscem produkcji i składem (czystością surowca).



Rys. 3. Fragment wlewka historycznej miedzi zw. plastrem, XIV w. Fot. T. Kalarus

W badanym fragmencie plastra miedzi wykazano liczne zanieczyszczenia metaliczne. W mikrostrukturze obecne są ponadto drobne wydzielenia siarczków miedzi i żelaza (rys. 4).



Rys. 4. Obraz SE, mikrostruktura plastra miedzi (P2). Pow. 500 x.

Wtrącenia obecne w plastrach są dowodem produkcji miedzi z polimetalicznych rud siarczkowych. W badanym materiale wykazano duże stężenie miedzi. Wśród istotnych zanieczyszczeń metalicznych zarejestrowano: żelazo, ołów, a także cynk, antymon, arsen i srebro (tab. 2).

Tabela 2. Skład chemiczny ćwiartki plastra miedzi. Wyniki badania stężenia pierwiastków metalicznych na podst. analizy metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (wt. %).

Próba	Skład chemiczny (wt. %)									
	P2	Cu	Fe	Zn	Pb	As	Sb	Ag	Bi	Sn
	94,98	2,97	0,35	0,46	0,18	0,26	0,18	0,02	0,14	

3. Badania zanieczyszczenia gruntów

W toku prac zmierzono poziom koncentracji pierwiastków metalicznych: miedzi i ołowiu w gruncie. Przy opróbowaniu i analizach stosowano się do zasady reprezentatywności w badaniach litologicznych, uwzględniając specyfikę gruntów nasypowych oraz organicznych, które często występują w profilach świadków archeologicznych [9, 10, 11]. Próbkę gruntu, z ponad 80 miejsc, pobierano przede wszystkim z tych samych rejonów, a zwłaszcza warstw archeologicznych, w których stwierdzono obecność opisywanych obiektów lub jedynie ich ślady, widoczne w postaci wytrąceń związków metali. W warstwach gruntów szczególnie w miejscu funkcjonowania Wielkiej Wagi dało się łatwo zauważyć ciemnoszare strefy wzbogacone ołowiem i zielone przesycone miedzią. Oznaczone w nich koncentracje miedzi występowały na poziomie ponad 10% (108610 mg Cu/kg), a ołowiu nawet 16% (165120 mg Pb/kg). W innych rejonach podłoża Rynku Głównego zawartości ołowiu i miedzi ulegają znacznemu zmniejszeniu, niemniej jednak przekraczają lub zbliżają się do wartości dopuszczalnej, traktowanej jako standard jakości gleby i ziemi. Dla terenów przemysłowych, użytków kopalnych i terenów komunikacyjnych, w przypadku obu pierwiastków, zgodnie z obowiązującym w Polsce prawodawstwem, wartość ta nie powinna przekraczać maksymalnie 1000 mg/kg, a w gruntach rejonów zurbanizowanych i zabudowanych 200 mg/kg. W badanych próbkach gruntów ich stopień zanieczyszczenia, jak pokazały analizy, jednoznacznie należy wiązać z istnieniem w tym rejonie Wielkiej Wagi, oraz z funkcją jaką spełniała. Metale bowiem w postaci surowców, odlewów, czy wreszcie produktów mając kontakt z ziemią powodowały powstawanie mniejszych lub większych anomalii geochemicznych. Przykładowo, w miejscu gdzie znaleziono *bochen* ołowiu, zawartości metali w podłożu występowały na poziomie 902 mg Cu/kg i 3872 mg Pb/kg.

Nawet w rejonach bardziej oddalonych od Wielkiej Wagi, w tzw. krzyżu Sukiennic stężenia obu pierwiastków w warstwach datowanych na średniowieczne oscylują w granicach 500 mg/kg, tj. 0,05%. Świadczy to o wyraźnym wynoszeniu zanieczyszczeń z rejonu Wielkiej Wagi. W tym samym jednak miejscu, w osadach pobranych z tzw. calca, wykazano wartości bardzo niskie, na poziomie 30 mg Cu/kg i 78mgPb/kg. Trudno jednoznacznie wytłumaczyć często obserwowany brak podwyższenia stężeń metali w calcu, wobec faktu obecności w nadległych warstwach antropogenicznych wyraźnych koncentracji zwłaszcza miedzi i ołowiu [12, 13, 14, 15].

Z jednej strony świadczyć to może o występowaniu mało mobilnych form chemicznych Cu i Pb, z drugiej o dobrych właściwościach sorpcyjnych warstw użytkowych zalegających nad calcem. Z kolei obecność znacznych koncentracji metali w osadach wodno-kanalizacyjnych, w rejonach spływu wód opadowych (miedzach), wskazuje, że istniało zjawisko wynoszenia tych pierwiastków, być może głównie z frakcją splawialną. Badania próbek gruntów pobieranych sekwencyjnie z przekrojów pionowych i poziomych jednoznacznie wskazują, że Wielka Waga musi być uznana za największy teren „źródłowy” zanieczyszczenia ołowiem i miedzią. W rejonie Wielkiej Wagi w próbkach z dna rynsztoku, z pomieszczenia WNZ-3, stwierdzono ponad 0,5% Cu i 1,7% Pb. Każdorazowo obecność w gruntach na terenie wykopalisk archeologicznych w Krakowie podwyższonych zawartości metali wskazuje, że musiała tam istnieć w przeszłości działalność rzemieślnicza oparta, lub związana z metalami.

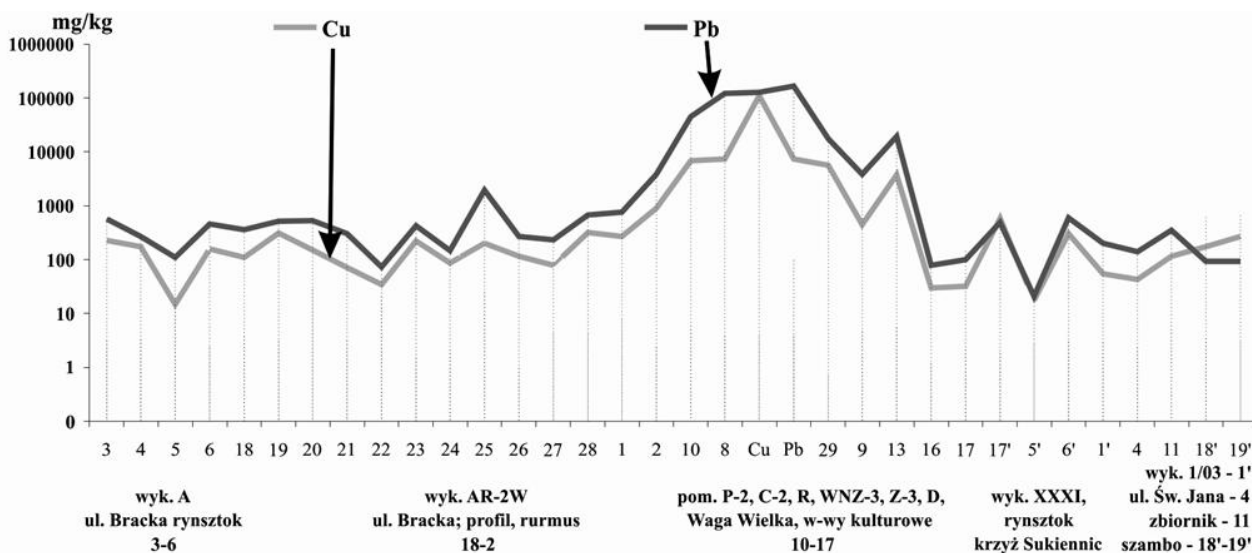
Warsztaty rzemieślnicze zajmujące się obróbką metali, kupcy handlujący nimi oraz mieszkańcy użytkujący te przedmioty, wszystko razem spowodowało, że w miejscu najczęściej odwiedzanym na Rynku, w rejonie Kramów Bogatych w ich podłożu stwierdza się także wyraźne zanieczyszczenie próbek gruntów ołowiem (średnio 528 mg/kg) i miedzią (średnio 285 mg/kg). Powszechność wykorzystywania stopów tych metali i nieprzestrzeganie zasad ochrony środowiska powodowało prawdopodobnie znaczne zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi mieszkających w najbliższym sąsiedztwie Rynku. Może o tym świadczyć m.in. podwyższenie zawartości metali w osadach pobieranych z historycznych szamb, zarówno tych z rejonu Placu Wszystkich Świętych, jak i tych z rejonu Na Gródku. Stwierdza się w tego rodzaju obiektach podwyższone stężenia tym razem szczególnie miedzi (ponad 250 mg/kg) ale i ołowiu (ok. 100 mg/kg). Przyczyny tych odwróconych tendencji stanowią przedmiot dalszych badań. Zbiorcze wyniki analiz przedstawione zostały w postaci wykresu (rys. 5) zawierającego wskazania skali zmian wartości badanych pierwiastków metalicznych w podłożu dzisiejszego Starego Krakowa.

Rejon Wielkiej Wagi wyraźnie odbiegający pod względem skażenia od innych miejsc wskazuje, że ewidentnie musiał być w przeszłości miejscem, które dzisiaj zyskałoby miano terenu przemysłowego. W pomieszczeniach wewnątrz budynku Wielkiej Wagi oraz w najbliższym jego sąsiedztwie wartości koncentracji ołowiu i miedzi w różnych pod względem chronologicznym warstwach użytkowych ukazują kolejne diagramy (rys. 6).

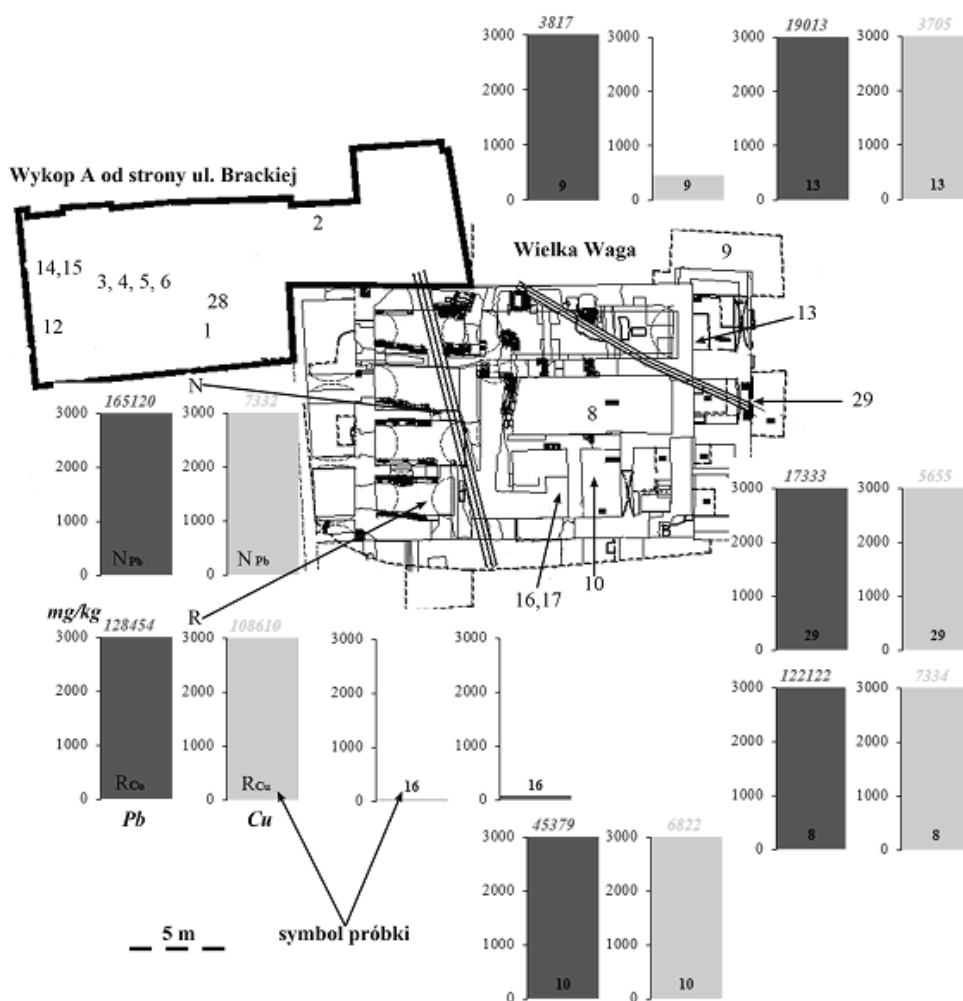
Chociaż trudno wyobrazić sobie, żeby funkcjonowała w tym miejscu obok straganów z produktami spożywczymi huta, jednak poziom skażenia środowiska i jego wielkość muszą potwierdzać fakt, że w tym miejscu metale nie tylko były mechanicznie obrabiane ale także zajmowano się ich przeróbką termiczną. Okres takiego wykorzystywania terenu także musiał być stosunkowo długi, gdyż nawet w warstwach przedlokacyjnych, około 1,5- 2 m pod podłogą ówczesnych Kramów Bogatych, w wielu próbkach gruntów stwierdza się podwyższenia stężeń, zarówno miedzi, jak i ołowiu.

4. Wnioski

Badania Rynku Głównego w Krakowie, przeprowadzone w latach 2005-2010, przyniosły dużo ważnych odkryć, w tym także w zakresie obecności zabytków metalowych z ołowiu i miedzi, w wielu rejonach przestrzeni historycznego rynku. Są one na pewno świadectwem poziomu średniowiecznej metalurgii ołowiu i miedzi. Szczególnie liczną grupę metali i stopów, związaną z funkcjonowaniem w średniowieczu obiektu wagi miejskiej zw. Wielką Wagą, odkryto w południowo-wschodnim rejonie Rynku. Potwierdza to ważną funkcję obiektu w zakresie rozwoju gospodarczego miasta, opartego na handlu kruszcami, a jednocześnie zwraca uwagę na płynące stąd skutki zanieczyszczenia środowiska w obrębie rynku, już w okresie prawdopodobnie średniowiecza, ale i w czasach nowożytnych.



Rys. 5. Porównanie zmian koncentracji (mg/kg) ołowiu i miedzi w gruntach (osadach) z wykopów z rejonu Rynku Głównego w Krakowie



Rys. 6. Zmiany koncentracji (mg/kg) ołowiu i miedzi w gruntach (poziomach użytkowych) z wykopu w rejonie Wielkiej Wagi

Zanieczyszczenie metalami gruntów infrastruktury podziemnej Rynku Głównego w Krakowie jest jedną z przyczyn skażenia także historycznych osadów wodno-kanalizacyjnych. Badane nawarstwienia (grunty i osady) antropogeniczne mają charakter bardzo zróżnicowany, co wiązać należy z przeznaczeniem i wykorzystywaniem obiektów, z których pochodzą próbki. Pierwiastki metali mogły być wynoszone fizycznie na kołach, butach, koszach i innych przedmiotach codziennego użytku lub migrowały w postaci zawiesiny i błota razem z wodami opadowymi oraz ściekami. Z tego względu znajdujemy ich podwyższone koncentracje zarówno w rejonie ul. św. Jana, jak i po drugiej stronie Sukiennic. To z tej przyczyny także obserwowane jest podniesienie ich zawartości, zarówno w nawarstwiach zalegających w „krzyżu” Sukiennic, jak i w utworach pochodzących z obszaru sąsiadującego z Ratuszem, czy kościołem Mariackim. Przypuszczalnie z tego również względu obserwuje się podniesienie koncentracji ołowiu w obecnych osadach kanalizacyjnych w centrum Krakowa, zwłaszcza wówczas, kiedy prowadzone są prace w obrębie infrastruktury podziemnej w rejonie Rynku Głównego, co narusza strukturę

nawarstwień, uruchamiając zanieczyszczenia wygenerowane już w średniowieczu, a związane z działalnością dystrybucji metali w Wielkiej Wadze.

Podziękowania

Podziękowania dla Zespołu Badań Rynku Głównego w Krakowie pod kierunkiem dr. C. Buśko, a także mgr. E. Zaitza za udostępnienie materiału i umożliwienie badań w terenie.

Literatura

- [1] Komorowski, W. (2006). Krakow Great Scales in the middle ages. *Rocznik Krakowski, Towarzystwo Miłośników Historii i Zabytków Krakowa*, t. LXXII, 3. 33-44. (Krakowska Waga Wielka w średniowieczu).

- [2] Schejbal-Dereń, K., Dereń, M. (2011). Baulks as Witnesses to History: On the Significance of Archeological Investigation for Learning About the History of the Great Scales and the Past of South-Eastern Section of Rynek Główny in Krakow. *Krzysztofory: zeszyty naukowe Muzeum Historycznego Miasta Krakowa*. zeszyt 29, s.61-94. (Świadki ziemne świadkami historii. Znaczenie badań archeologicznych dla poznania dziejów Wielkiej Wagi i przeszłości południowo-wschodniego rejonu Rynku Głównego w Krakowie).
- [3] Rzadkosz, S., Garbacz-Klempka, A. (2006). Metal archeological relicts witnesses of a Cracow history. *Archives of Foundry*. R. 6 nr 18 (2/2) s. 365–372. (Metalowe zabytki archeologiczne świadkami historii Krakowa).
- [4] Schejbal-Dereń, K., Garbacz-Klempka, A. (2010). The function of the Great Scales in Kraków in the context of metal science. *Krzysztofory : zeszyty naukowe Muzeum Historycznego Miasta Krakowa*. zeszyt 28 cz. 2, s. 31–50. (Działalność krakowskiej Wielkiej Wagi w kontekście badań metaloznawczych).
- [5] Wyrozumski, J. (1992). A history of Krakow. Krakow up to the close of the middle ages. Kraków: Wydawnictwo Literackie. (Dzieje Krakowa. Kraków do schyłku wieków średnich).
- [6] Molenda, D. (2001). Polish lead on the Middle European markets in the XIII-XVII century. Warszawa: Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk. (Polski ołów na rynkach Europy Środkowej w XIII-XVII wieku).
- [7] Buśko, C., Dereń, M., Garbacz-Klempka A. (2010). Processing of raw lead and copper to ready-to-use forms for commercial purposes in the Krakow Big Scales. *Archaeologia historica Polona XVIII*, 2-6. (Konfekcjonowanie ołowiu i miedzi w krakowskiej Wielkiej Wadze).
- [8] Garbacz-Klempka, A. (2012). Characteristics of archaeological metallurgical and foundry artifacts based on metal science and corrosion research methods. Unpublished doctoral dissertation, AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland. (Charakterystyka archeologicznych zabytków metalurgicznych i odlewniczych w oparciu o badania metaloznawcze i korozyjne).
- [9] Rutkowski, J. (1995). About sampling and the representativeness of lithological research results. W E. Mycielska-Dowgiałło & Rutkowski J. (Red.), *Badania osadów czwartorzędowych, Wybrane metody i interpretacja wyników* (ss. 115-132). UW Warszawa (O opróbowaniu i reprezentatywności wyników w badaniach litologicznych).
- [10] Myślińska, E. (2001). *Organic soils and laboratory methods for testing them*. Warszawa: PWN. (Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich badania).
- [11] Pisarczyk, St. (2004). *Man-made fills, geotechnical properties and methods of their investigation*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. (Grunty nasypowe, Właściwości geotechniczne i metody ich badania).
- [12] Wardas, M.& Biel A., (2009). The impact of human activities on the physicochemical changes in the soil in cultural strata in the area of northern part of the Mały Rynek Square in Krakow. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych = Environmental Protection and Natural Resources*. nr 40, 130–136. (Wpływ aktywności człowieka na zmiany właściwości fizykochemicznych gruntów w nawarstwieniach kulturowych w rejonie północnej części Małego Rynku w Krakowie).
- [13] Wardas, M.& Such, J. (2009.) Analysis of the content of heavy metals within historical sequence layers of Krakow and their role as indicators in archaeological research. *Geologia: kwartalnik Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie ; t. 35 zeszyt. 1: Nawarstwienia historyczne Krakowa*, 101–115. (Analiza zawartości metali ciężkich w nawarstwieniach historycznych Krakowa i ich rola wskaźnikowa w badaniach archeologicznych).
- [14] Sokołowski, T., Wacnik, A, Wardas, M., Pawlikowski, M., Pazdur, A., Madeja, J., Woronko, B. & Madej, P. (2008). Changes of natural environment in Kraków downtown – its chronology and directions: case geoarchaeological studies of Krupnicza Street site. *Geochronometria: Journal on Methods and Applications of Absolute Chronology*. vol. 31, 7–19. (Zmiany środowiska naturalnego w centrum Krakowa – jego chronologia i kierunki, przypadek geoarcheologicznych badań przy ulicy Krupniczej).
- [15] Czop, M., Motyka, J., Wardas-Lasoń M. & Tabaszewski, W. (2010). Hydrogeological situation in the area of Main Market Square in Kraków. *Krzysztofory: zeszyty naukowe Muzeum Historycznego Miasta Krakowa*. zeszyt 28 cz. 2, 163–176. (Warunki hydrogeologiczne rejonu Rynku Głównego w Krakowie).

Copper and lead – the historical origin of the base soils contamination of the Market Square in Krakow

Abstract

Metallic elements contamination of the environment is associated with historical human activities, particularly with production, but it also comes from trade, processing, and the everyday use of metal products. A large number of historical metal items collected in the Krakow Market Square area during archeological investigation carried out in 2005-2010 signify the presence of crude metals, mainly copper and lead. At the same time a number of phenomena were recorded that confirm the presence of areas with the metallic elements above-standard concentration in the soil. The highest accumulations of copper and lead appeared in soil layers in the area where Wielka Waga (Great Scales building) was located in the Middle Ages. Both macro- and microscopy methods were employed for observation of artifacts and for their chemical analysis using X-ray fluorescence (XRF) methods and Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM EDS) methods; the content of metals extracted from soil samples was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). The results of geochemical and metal science investigations confirm the fact of historical metal processing being the main reason for such a significant pollution level of many environmental components in the town at that time.