

**Marta Wardas\***

## **Analiza zawartości metali ciężkich w nawarstwieńiach historycznych Krakowa i ich rola wskaźnikowa w badaniach archeologicznych**

\*/ Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Anomalie geochemiczne metali w środowisku związane są z procesami naturalnymi, bądź antropogenicznymi. W pierwszym przypadku dzieje się tak wówczas, gdy w podłożu obecne jest okruszczenie lub koncentracja złożowa związków metali, w drugim wyższe stężenia w glebie lub ziemi wynikają z aktywności człowieka. Znane są zjawiska występowania aureoli hydrochemicznych, biochemicznych i geochemicznych w rejonach górnictwa i hutnictwa metali. Metale ciężkie zalicza się do grupy zanieczyszczeń refrakcyjnych, czyli zanieczyszczeń chemicznych, które w niewielkim stopniu podlegają rozkładowi biologicznemu. W środowisku depozycji może dochodzić do ich wytrącania w formie trwałych związków lub słabiej związanych z cząstkami stałymi i wówczas metale łatwiej mogą ulegać procesom migracji. Wynoszenie ich może następować w wyniku dyfuzji, rozpuszczania lub przemieszczania się z najdrobniejszą frakcją, podczas spływów powierzchniowych lub wywiewania. Drobną, zasobną w minerały ilaste i detrytus organiczny frakcja, charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną, przez co w momencie kontaktu z metalami ciężkimi wiąże je na tyle trwale, że wykazuje cechy sorbentów zanieczyszczeń a przez to może spełniać funkcję swoistych detektorów skażeń.

Większość metali ciężkich w środowiskach pozbawionych ich źródeł występuje w śladowych stężeniach, gdy dochodzi do kontaktu z zanieczyszczonymi ściekami lub przedmiotami metalowymi, uruchamiany jest proces wyłapywania metali, na drodze różnych procesów fizycznych i chemicznych, co powoduje, że zaczyna dochodzić do ich kumulacji w ośrodku, do którego je wprowadzono. Wszystkie zatem wartości wyższe od tzw. lokalnego tła geochemicznego muszą świadczyć o zaistnieniu zdarzenia, podczas którego miała miejsce emisja metali. Z tego względu obecność metali ciężkich z powodzeniem może pełnić rolę wskaźników

jakości różnych komponentów środowiska, często wykorzystywanych w badaniach gleb i gruntów. Tło geochemiczne dla metali ciężkich dla większości rejonów Polski oszacowano odpowiednio w granicach następujących wartości stężeń (mg/kg); Cd 0,1 - 0,6, Co 1 - 3, Cr 1 - 7, Ni 1 - 6, Cu 2 - 30, Pb 8 - 25, Zn 32 - 40, Mn 10 - 250, Fe %) 0,01 - 0,77. Określono także wartości graniczne dla gleb, powyżej których określa się je mianem zanieczyszczonych (mg/kg); Cd - 4, Co - 6, Cr - 12, Ni - 40, Cu - 7, Pb - 100, Zn - 300, Mn - 2000, Fe - 1,90%.

Badanie zmian zawartości metali w profilach nawarstwień, bądź osadów w pewnym sensie może być pomocne w odtwarzaniu dziejów miejsca, zapisanych w składnikach osadów warstwa po warstwie. Zmienność stężeń zależy nie tylko od wielkości źródła emisji metali. Zmiany zawartości wynikać mogą m.in. z uziarnienia, składu mineralnego, obecności faz antropogenicznych, zwłaszcza metalogenicznych, zasolenia, odczynu pH czy obecności substancji organicznej. Z tego względu koncentracje metali ciężkich, jako wskaźniki zanieczyszczenia poziomów użytkowych nawarstwień, wymagają bardzo wnikliwej analizy. Oprócz wyżej wymienionych czynników, które mogą wpływać na wiązanie/uwalnianie metali w obrębie nawarstwień powstających z udziałem człowieka, zarówno dzisiaj, jak i w przeszłości szczególnie istotnym aspektem są zagadnienia; czy do zanieczyszczenia osadów doszło współcześnie z ich wytworzeniem, czy metale dotarły, jako zanieczyszczenia wtórne do warstwy, z nadległych utworów młodszych, na drodze przesiąkania zanieczyszczeń, czy doszło do wnikięcia metali po powierzchniach jakichś elementów konstrukcyjnych, czy też warstwa uległa zanieczyszczeniu na drodze mechanicznego wprowadzenia metali przez człowieka, celowego lub mimowolnego, podczas jego przemieszczania się, wykonywania robót ziemnych, eksploracji zanieczyszczonych warstw starszych i redepozycji nawet na warstwy dużo młodsze. Kolejnym czynnikiem wpływającym na kumulację metali w rejonach intensywnie wykorzystywanych przez ludzi jest morfologia powierzchni i zawodnienie utworów, co mogło wymuszać w niektórych miejscach ciągłe nadsypywanie warstw, podczas gdy w rozważanym czasie w innej części osady/miasta nie musiała zaistnieć taka konieczność. W tym samym momencie dziejów niektóre poziomy użytkowe mogły ulegać kilkakrotnemu zanieczyszczeniu a inne, wielokrotnie przesypywane piaskami rzecznyymi w celach sanitacji poziomu zdeptania, będą przez to mniej skażone. Tego typu rozcieńczanie materiału ówczesnego innym, niezanieczyszczonym, nie musi świadczyć o tym, że aktywność człowieka związana z wykorzystywaniem metali zmniejszyła się. Do jeszcze innych zdarzeń wpływających na zachowanie się metali w nawarstwieńiach dochodzić mogło w trakcie nadzwyczajnych zdarzeń, jak powodzie i pożary, pierwsze mogą albo wypłukiwać metale przez ich wymywanie lub wynoszenie razem z frakcją spławianą, albo nanosić razem z wodami powodziowymi osady z innych rejonów (o innym stopniu zanieczyszczenia), podczas gdy drugi typ zdarzeń, jak spopielenie próbki, prowadzi zwykle do podkoncentrowania metali. Dodatkowo warstwa zawierająca węgiel drzewny zwiększa swoje zdolności sorpcyjne.

Stanowiska archeologiczne w Krakowie od paru lat analizowano pod kątem występowania metali ciężkich, korelowano ich zawartość z obecnością faz antropogenicznych, mineralnych bądź syntetycznych. Wykonywano dla wydzielonych przez archeologów poziomów lub dla wyróżnionych metrycznie warstw swoiste zdjęcia geochemiczne, szukając z jednej strony dróg przemieszczania się zanieczyszczeń, a z drugiej barier uniemożliwiających ich migrację. Obecność już w warstwach średniowiecznych, na poziomach kilku metrów poniżej poziomu terenu (ppt) silnej, wielokrotnie przekraczającej wartości tłowe, anomalii ołowiu i miedzi pochodzenia antropogenicznego, stworzyła zupełnie wyjątkową sytuację, porównywalną do wprowadzenia tzw. znacznika chemicznego/markera. Dzięki temu można śledzić szereg procesów, rozstrzygać przyczyny w jednym miejscu rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia/mobilizacji w innym immobilizacji, a nawet szukać przyczyn różnic stratygrafii nawarstwień historycznych, w Krakowie szczególnych pod względem miąższości, jak i zawartości artefaktów i ekofaktów, m.in. metali ciężkich. Obecność w przeszłości w Krakowie fosy otaczającej mury obronne średniowiecznego Krakowa, stawów rybnych i środowisk bagiennych stwarza możliwości, poprzez zbadanie zmienności składu chemicznego i mineralnego w profilu ich osadów, odtworzenia aktywności człowieka, związanej z wykorzystywaniem metali. Młynówka Królewska w tamtych czasach doprowadzała do miasta czystą wodę do picia, zasilala fosę, była niezbędna do funkcjonowania wielu warsztatów rzemieślniczych/przemysłowych. Przy możliwości korelacji koncentracji metali w osadach wodnych z artefaktami nadającymi się do datowania osadów, zmienności stężeń będzie można przypisać konkretny okres w dziejach Krakowa, Kazimierza i ich przedmieść, oceniając zmiany stanu zanieczyszczenia środowiska w ujęciu historycznym.

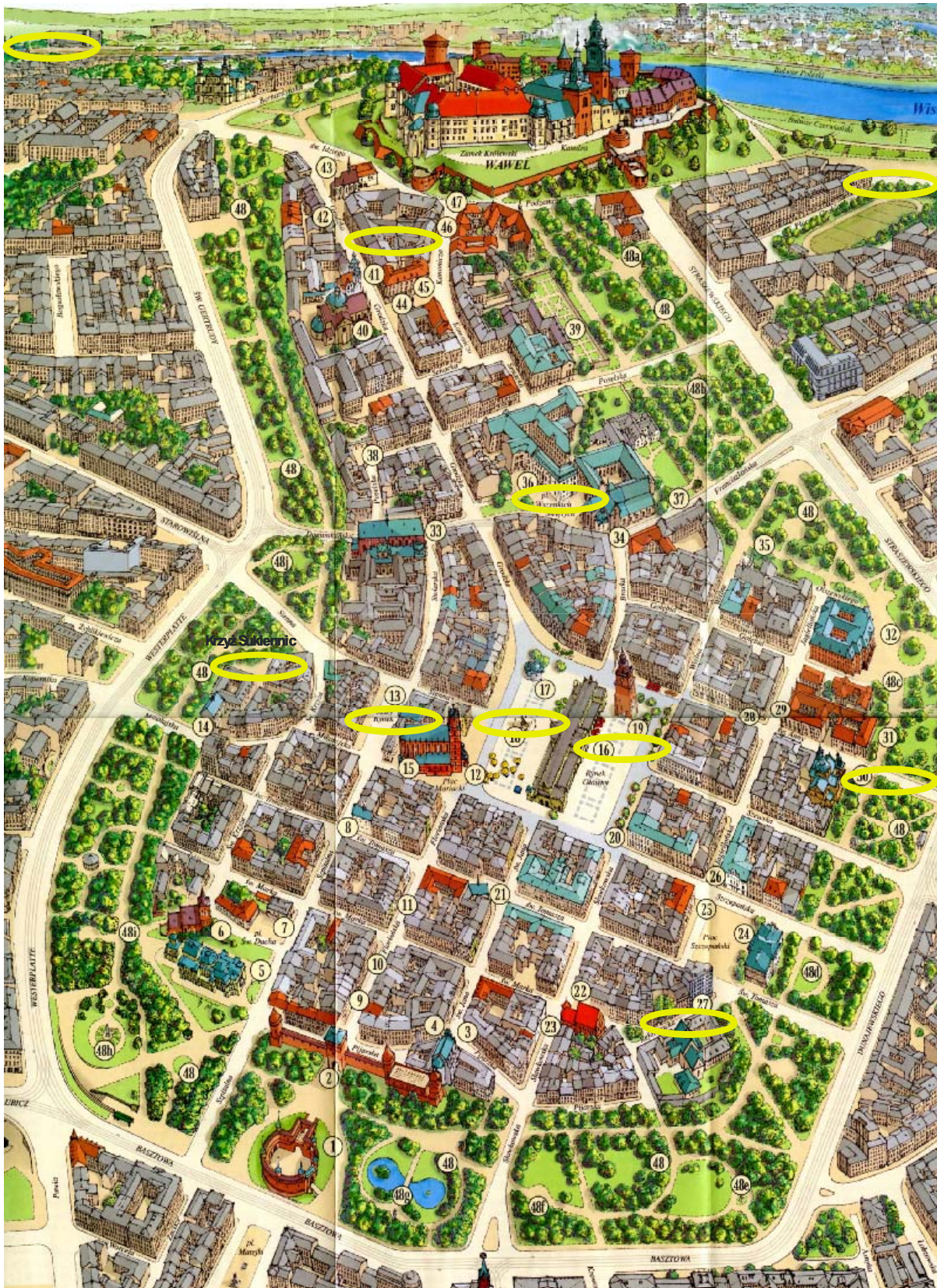
Zgromadzone próbki do badań, pobierane w trakcie różnego rodzaju prac archeologicznych, czy innych prowadzonych w obrębie infrastruktury podziemnej, pochodzą z następujących rejonów: nawarstwienia archeologiczne - kościół karmelitów, przy ul. Karmelickiej 19, Dom Józefa Mehoffera, ul. Krupnicza 26, kamienice i podwórka przy ul. Krupniczej 7 i 9, klasztor reformatów przy ul. Reformackiej 4, Rynek Główny, część wschodnia i zachodnia, krzyż Sukiennic, Mały Rynek, Plac Wszystkich Świętych, ul. Grodzka 65, Na Gródku, kościół św. Katarzyny przy ul. Paulińskiej 7, klasztor paulinów, przy ulicy Skalecznej 15, NFZ ul. Ciemna 6, ul. Szeroka, inwestycja budowlana ul. Królowej Jadwigi, grunty w obrębie infrastruktury podziemnej - ulice Sienna, Mikołajska, Jabłonowskich, Miodowa, Pawia, Powstania Warszawskiego, prace ziemne pod inwestycjami Galeria Kazimierz i Galeria Krakowska, Hotel Kościuszko (ul. Papiernicza), oraz sondy w rejonie Placu na Groblach. Większość miejsc opróbowania mieści się w ścisłym centrum Krakowa na przestrzeni około 2,8 km<sup>2</sup>. Nie zawsze było możliwe uzyskanie pełnego, aż do calca, profilu osadów, jednak w większości były to miąższości ponad 2 m. W niektórych rejonach w badaniach pomijano najmłodsze XIX-wieczne warstwy, w innych mimo braku poziomów użytkowych pobierano także warstwy najmłodsze, gdyż znajdowały się w rejonach sąsiadujących z

centrum anomalii, chcąc śledzić w nich zawartości metali. W skład XIX-wiecznych nawarstwień mogą także wchodzić starsze, być może skażone metalami utwory lub w wyniku migracji zanieczyszczeń z rejonu wyżej położonego mogło dojść do ich zanieczyszczenia, mającego swoje źródło w historycznych a nie współczesnych źródłach skażeń.

Badania nawarstwień historycznych Krakowa pod względem geochemicznym prowadzone są od niedawna. W niektórych rejonach już wstępnie rozpoznano skalę zanieczyszczenia metalami, w wielu innych badania są na etapie prac przygotowawczych, jak wydzielanie frakcji analitycznych i określanie składu ziarnowego i fazowego, wykonywane są pomiary w standaryzowanych zawiesinach wodnych (o gęstości 1: 3) wskaźników fizykochemicznych. Te ostatnie wykonywane są w warunkach laboratoryjnych w celu eliminacji czynników mających zaburzający wpływ na wartość indykatorów (np. zmienny stan uwodnienia próbek *in situ*). Próbkę do badań pobierano bezpośrednio z odsłoneń nawarstwień archeologicznych lub uzyskiwane były w wyniku zastosowania sondy – odwiertów. Pobrane próbki zwykle o masie ok. 500 g, suszy się w temperaturze pokojowej, kwartuje i przesiewa przez sита nylonowe o średnicach oczek 2 mm, 1 mm, 0,5 mm i 0,18 mm. Niekiedy także wykorzystywano sита o mniejszych oczkach, w celu uzyskania i określenia udziałów %-owych frakcji spławialnej, 0,063 mm i 0,020 mm. Próbkę ekstrahowano stężonym kwasem azotowym, w temperaturze 130 °C, w ciągu 2 godzin. W próbkach pomiary zawartości Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe wykonano metodą absorpcji atomowej (AAS). Kontrolę jakości zapewniono przez analizy z powtórzeniami, wykonywanie dublowanych ekstraktów, stosowanie certyfikowanych materiałów referencyjnych, oraz interkalibrację międzylaboratoryjną, przez porównania metod AAS, ICP-AES i ICP-MS, zwłaszcza próbek pobieranych z tzw. calca, najmniej zanieczyszczonych.

Zawartość metali ciężkich oznaczono w wybranych próbkach nawarstwień z ul. Krupniczej 7 i 9, ul. Reformackiej 4, Rynku Głównego, części wschodniej i zachodniej, Małego Rynku, Placu Wszystkich Świętych, ul. Skalecznej, ul. Jabłonowskich i Miodowej, ul. Pawiej i Powstania Warszawskiego, z rejonów inwestycji Galerii Kazimierz i Galerii Krakowskiej. Zróżnicowanie zawartości jest znaczne i będzie poddane szczegółowej analizie genezy, przyczyn a także form związania metali, które są zależne przede wszystkim od składu ziarnowego i mineralnego, zawartości substancji organicznej oraz wskaźników fizykochemicznych tych gruntów. Na podstawie 105 próbek pobranych z warstw wyliczono średnie zawartości metali, które kształtują się odpowiednio na poziomach (mg/kg): Cd 1,7, Cr 12,2, Ni 17,0, Cu 223,2, Pb 3085,1, Zn 147,2, Mn 441,7 i Fe (%) 0, 70. Dla porównania w rejonach zurbanizowanych i uprzemysłowionych Górnego Śląska, w rejonie Sławkowa, gdzie mamy do czynienia z eksploatacją i przeróbką rud Zn i Pb, gleby trawników zanieczyszczone są metalami ciężkimi odpowiednio (mg/kg) Cd – 5,5, Cr – 7, Ni – 7, Cu – 15, Pb – 235, Zn – 788, Mn – 350, Fe (%) – 0,83. Zestawienie wyników pokazuje, że nawarstwienia historyczne Krakowa zostały zanieczyszczone w przeszłości w stopniu większym niż obecnie

stwierdzone są w gruntach, szczególnie w przypadku Pb i Cu. Tego typu szczegółowe badania geochemiczne nawarstwień historycznych, zwłaszcza w obrębie warstw archeologicznych pozwalają na określenie miejsc i genezy występowania anomalii, przyczyn wyznaczonego badaniami zasięgu anomalii oraz ocenę zmienności wraz z głębokością stężeń pierwiastków w ich obrębie.



Rys. 1. Miejsca opróbowania nawarstwień archeologicznych – zaznaczone elipsami (Stary Kraków, 2003. Plan Panoramiczny, Mini Przewodnik, Kraków 2003)