

ANALIZA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W NAWARSTWIENIACH HISTORYCZNYCH KRAKOWA I ICH ROLA WSKAŹNIKOWA W BADANIACH ARCHEOLOGICZNYCH

Analysis of the content of heavy metals within historical sequence layers of Krakow and their role as indicators in archaeological research

Marta WARDAS & Joanna SUCH

*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: mw@geol.agh.edu.pl, joan_22@interia.pl*

Treść: Stanowiska archeologiczne w Krakowie od paru lat analizowano pod kątem występowania metali ciężkich w nawarstwieniach osadów, korelowano ich zawartość z obecnością faz mineralnych bądź antropogenicznych, a także artefaktów i ekofaktów. Wykonywano zdjęcia geochemiczne wydzielonych przez archeologów warstw szukając dróg przemieszczania się zanieczyszczeń i barier uniemożliwiających ich migrację. Stwierdzona obecność silnej anomalii ołowiu i miedzi pochodzenia antropogenicznego, w warstwach średniowiecznych Starego Krakowa, na głębokości kilku metrów poniżej poziomu terenu, stworzyła dla badaczy zupełnie wyjątkową sytuację, porównywalną do wprowadzenia do środowiska tzw. znacznika chemicznego/markera. Dzięki temu można śledzić procesy wiązania/uwalniania zanieczyszczeń, a nawet szukać genezy różnic w stratygrafii poziomów użytkowych nawarstwień historycznych. Zbadanie zmienności składu chemicznego i mineralnego w profilach osadów wodnych (mających związek z istnieniem w przeszłości fosy otaczającej średniowieczne mury obronne) umożliwia odtworzenie aktywności mieszkańców Krakowa związanej z wykorzystywaniem metali.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, ekofakty, nawarstwienia historyczne, Kraków, wskaźniki zanieczyszczenia, historyczne poziomy użytkowe

Abstract: The archaeological post in Krakow has been examined, for several years, for the presence of heavy metals within the sequence sediment layers. Their concentration has been correlated with the presence of mineral – or anthropogenic phases, as well as artifacts and ecofacts. For the layers, distinguished by archaeologists, the geochemical photos have been done to trace the routs of contaminants' movement, and barriers preventing their migration. A strong anomaly of Pb and Cu concentration of anthropogenic origin, within mediaeval layers of Krakow Old Town, on the depth of several meters below the ground surface, caused an extraordinary situation for the scientists. It can be compared to the situation after introducing to the environment of the, so called, chemical marker. Due to this, the contaminant combining/releasing process may be observed, and even some, genetically conditioned, differences in stratigraphy of historical usage levels may be traced. The presence of a moat, surrounding the mediaeval defensive walls of Krakow, makes possible a reconstruction of the Krakow inhabitants' activity, associated with metal usage. It may be done by the investigation of variability in chemical and mineralogical composition, within profiles of water sediments.

Key words: heavy metals, ecofacts, historical sequence layers, Krakow, pollutant indicators, historical usage levels

WSTĘP

Geochemiczne anomalie metali w środowisku przyrodniczym powstają w wyniku procesów naturalnych bądź antropogenicznych. W pierwszym przypadku dzieje się tak wówczas, gdy w podłożu obecne jest okruszcowanie lub koncentracja złożowa związków metali, w drugim wyższe stężenia w glebie lub ziemi wynikają z aktywności człowieka związanej zwłaszcza z wytopem lub wykorzystywaniem metali. Od dawna znane i opisane są zjawiska występowania aureoli hydro-, bio- i geochemicznych w rejonach górnictwa i hutnictwa metali (Galkiewicz 1976, Lis & Pasieczna 1995).

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 faz trwałych 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 czy też przemieszczania, z udziałem człowieka, całych mas zanieczyszczonych gruntów. Większość metali ciężkich w środowiskach pozbawionych ich źródeł występuje w śladowych stężeniach. Gdy ma miejsce kontakt z zanieczyszczonymi ściekami lub przedmiotami metalowymi, uruchamiany jest proces wylapywania metali w efekcie różnych procesów fizycznych i chemicznych, co powoduje, że zaczyna dochodzić do ich kumulacji w ośrodku, do którego je wprowadzono. Wszystkie zatem wartości stężeń 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, gruntów czy osadów wodnych (osadów wytworzonych przez naturalne lub sztuczne ciekły bądź zgromadzonych w różnego rodzaju zagłębieniach terenu).

WSKAŹNIKOWA ROLA ANALIZ METALI CIĘŻKICH I CZYNNIKÓW DETERMINUJĄCYCH ICH KONCENTRACJE W BADANIACH ARCHEOLOGICZNYCH

Na obecnym, początkowym etapie badań zmienne zawartości metali ciężkich w nawarstwieniach historycznych Krakowa posłużyły za wskaźnik określający stopień metalogeniczności działalności wytwórczej bądź handlowej mieszkańców i kupców pracujących w przeszłości na jego terenie. Analiza przyczyn zmiennych koncentracji, głębokości występowania najmocniej skażonych warstw, a także położenia zanieczyszczonej warstwy w stosunku to pierwotnej morfologii terenu, interpretowane w kontekście wyników badań archeologicznych, być może ujawnią nowe fakty z dziejów miasta. Szczególnie istotne wydają się badania osadów historycznych cieków, fos, rynsztoków i rurmusów, w których mogą kumulować się, tak jak i obecnie, największe ilości metali przemieszczających się wraz z wodą i ściekami w inne, nawet dalekie od źródła, miejsca. Stąd zawartość metali ciężkich w tego typu komponentach może być traktowana jako wskaźnik geochronologiczny, zapisujący się najwyraźniej w osadach wodnych w okresach wzmożonej antropopresji. W Krakowie, jak pokazują dotychczasowe badania, może on okazać się bardzo pomocny w ustaleniu przebiegu historycznych cieków i okresów ich funkcjonowania.

Zarówno w nawarstwieniach historycznych gruntów, jak i osadach wodnych znaczny udział mają substancja organiczna i frakcja spławialna. Ta drobna, łatwo wymywalna frakcja, zasobna w detrytus organiczny i drobne cząstki minerałów (zwłaszcza ilastych), charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, będącą dla tych ostatnich sumą powierzchni zewnętrznej cząstek i wewnętrznej, międzypakietowej. Dodatkowo w momencie kontaktu z kationami metali ciężkich, ujemne ładunki na powierzchni cząstek minerałów ilastych, powodują wiązanie pierwiastków na tyle trwałe, że wykazują one cechy sorbentów zanieczyszczeń dzięki czemu mogą spełniać funkcję swoistych detektorów skażeń.

W odniesieniu do metali ciężkich tło geochemiczne gleb większości rejonów Polski oszacowane zostało 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 oraz Fe (%) 0.01–0.77. Wyznaczono także w odniesieniu do gleb wartości graniczne, których przekroczenie powoduje, że określa się je mianem zanieczyszczonych (mg/kg): Cd – 4, Co – 6, Cr – 12, Ni – 40, Cu – 7, Pb – 100, Zn – 300, Mn – 2000, oraz Fe – 1.90 (%) (Kabata-Pendias & Pendias 1993). W warstwach calcowych rejonu Krakowa, będących zwykle piaskami lub glinami zapiaszczonymi, uznawanych za osady naturalne, które pozbawione były kontaktu z antropopresją, metale ciężkie (oznaczane trzema metodami, weryfikowanymi powtórzeniami i analizą certyfikowanych materiałów referencyjnych, tj. AAS, ICP-AES i ICP-MS), nie przekraczają koncentracji (mg/kg), odpowiednio; Cd – 0.7, Co – 8.5, Cr – 35, Ni – 25.6, Cu – 15.2, Pb – 19.6, Zn – 97.8, Mn – 314.5 oraz Fe – 1.30 (%). Zmierzona metodą ICP-MS zawartość innych wskaźnikowych pierwiastków w osadach naturalnego pochodzenia wykazywała maksymalne zawartości (mg/kg) na poziomie: Ag – 0.80, As – 6.91, Ba – 79.25, Hg – 0.02, Mo – 0.52, Sn – 0.09, V – 27.56. Najwyższe koncentracje srebra, arsenu i cyny stwierdzono w materiale calcowym w rejonie klasztoru Reformatów, natomiast największe zawartości pozostałych pierwiastków każdorazowo odnotowywano w naturalnych (calcowych) osadach w rejonie klasztoru oo. Paulinów „Na Skałce”.

Badanie zmian zawartości metali w profilach nawarstwień w pewnym sensie może być pomocne w odtwarzaniu dziejów miejsca zapisanych nie tylko w zabytkach archeologicznych, ale także w składnikach gruntów/osadów warstwa po warstwie. Wytworzone z udziałem wielu pokoleń naszych przodków nasypy antropomorficzne maskują pierwotne ukształtowanie powierzchni terenu. Formowane były ze zmiennym tempem zarówno w średniowieczu, jak i w czasach nowożytnych i kryją w sobie relikty budowli, pozostałości klepisk, bruków, rumosów i rynsztoków, cementarzy, ślady zdarzeń o charakterze katastrof, jak powodzie czy pożary, pokrywane kolejnymi warstwami odpadkowymi i warstwami niwelacyjnymi, zasypującymi te ostatnie. Zarówno jedno, jak i drugie można za pomocą wnikliwych badań i analiz interpretować w aspekcie jakości życia i jakości środowiska czy też źródeł pozyskiwania materiału do prac budowlanych lub porządkowych.

PRZYCZYNY ZMIENNYCH ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W NAWARSTWIENIACH HISTORYCZNYCH

Zmienność stężeń w gruntach lub osadach zależy nie tylko od wielkości źródła emisji metali. Zmiany zawartości wynikać mogą m.in. z uziarnienia, składu mineralnego, obecności

faz antropogenicznych, zwłaszcza wytrąceń metali czy pyłów lub żużli metalonośnych, zasolenia, odczynu pH lub obecności substancji organicznej. Z tego względu koncentracje metali ciężkich, interpretowane jako wskaźniki zanieczyszczenia poziomów użytkowych nawarstwień, a więc konkretnych okresów historycznych, wymagają bardzo wnikliwej analizy i korelacji z ich historiografią oraz badaniami archeologicznymi dotyczącymi chronologii i przeznaczenia obiektu, w którego obrębie przeprowadzane są badania.

Oprócz wyżej wymienionych czynników, mogących wpływać na wiązanie/uwalnianie metali w obrębie nawarstwień powstających z udziałem człowieka, zarówno dzisiaj, jak i w przeszłości szczególnie istotnym aspektem są następujące zagadnienia:

- czy do zanieczyszczenia osadów doszło współcześnie z ich wytworzeniem;
- czy metale dotarły, jako zanieczyszczenia wtórne do warstwy, z nadległych utworów młodszych w wyniku przesiąkania zanieczyszczeń;
- czy (i kiedy) doszło do wniknięcia metali po powierzchniach jakichś elementów konstrukcyjnych;
- czy warstwa uległa zanieczyszczeniu w efekcie mechanicznego, celowego lub mimowolnego, wprowadzenia metali przez człowieka:
 - podczas wykonywania robót ziemnych;
 - podczas eksploracji zanieczyszczonych warstw starszych i redepozycji nawet na warstwy dużo młodsze;
 - podczas wynoszenia na butach lub środkach transportu;
 - w wyniku splotu powierzchniowego i wnikania zanieczyszczonych ścieków w grunt.

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 nawarstwienia tworzyły się znacznie wolniej. A zatem, w tym samym momencie dziejów miejsca, a nawet pojedynczego obiektu, niektóre poziomy użytkowe mogły ulegać kilkakrotnemu zanieczyszczeniu, a inne, wielokrotnie przesypane „czystymi” piaskami rzecznyymi w celach sanitacji poziomu zdeptania, mogą być przez to mniej skażone. Tego typu „rozcieńczanie” materiału ówczesnego innym, niezanieczyszczonym, nie musi więc świadczyć o tym, że aktywność człowieka związana z wykorzystaniem metali, w konkretnym okresie historycznym, zmniejszyła się.

Do jeszcze innych zdarzeń wpływających na „zachowanie się”, a więc formę chemiczną, metali w nawarstwieniach dochodzić mogło w trakcie nadzwyczajnych zdarzeń, jak powódzie 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 sporenie próbki, prowadzi zwykle do „podkoncentrowania”, czyli wzrostu koncentracji metali. Dodatkowo warstwa gruntów zawierająca węgiel drzewny zwiększa swoje zdolności sorpcyjne, szczególnie wobec związków organicznych nierozpuszczalnych w wodzie czy jonów kompleksowych, które mogą być wiązane na bardzo rozbudowanej powierzchni właściwej jego mocno porowatej struktury. Węgiel drzewny, podobnie jak substancja organiczna w formie detrytus, oraz minerały ilaste obecne i dzisiaj w codziennych resztkach i śmieciach, wchodząc w skład poziomów użytkowych, znakomicie odzwierciedlają jakość środowiska.

Pełniąc rolę bardzo wydajnych sorbentów, są czułymi detektorami skażeń. Mają też zdolność kolmatacji powierzchni w obrębie poziomów użytkowych, uniemożliwiając w pewnym zakresie stężeń przemieszczanie się zanieczyszczeń w głąb nawarstwień. Tym samym można uznać nawarstwienia gruntów za odpowiednio reprezentatywne komponenty środowiska, które w wyniku badań zawartych w nich składników stałych i rozpuszczonych (rozpuszczalnych) mogą wyjaśnić, jaki skład miały ówczesne pyły, woda czy ścieki, ziemia i gleba, żywność, odpady komunalne i ekskrementy. Badania kości ludzi i zwierząt, na tele wyników badania jakości środowiska, w jakim przyszło im żyć, mogą także dostarczyć informacji o wielkości kumulacji zanieczyszczeń, a w efekcie na temat stanu zdrowotności mieszkańców dawnego Krakowa.

TERENY OBJĘTE BADANIAMI METALI CIĘŻKICH I INNYCH WSKAŹNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W REJONIE KRAKOWA

Stanowiska archeologiczne (Zaitz 2004, 2006a, b, Zaitz & Zaitz 2007a, b, Kluj *et al.* 2006) w Krakowie od paru lat analizowano pod kątem występowania metali ciężkich, korelowano ich zawartość z obecnością faz antropogenicznych, mineralnych bądź syntetycznych czy zespołów artefaktów i ekofaktów. Wykonywano swoiste zdjęcia geochemiczne wydzielonych przez archeologów poziomów lub wyróżnionych metrycznie warstw, szukając z jednej strony dróg przemieszczania się zanieczyszczeń, a z drugiej barier uniemożliwiających ich migrację (Sokołowski *et al.* 2008, Wardas *et al.* 2006a, b, Wardas *et al.* 2007, Wardas *et al.* w druku).

Obecność już w warstwach średniowiecznych, na poziomach kilku metrów poniżej poziomu terenu (p.p.t.) silnej, wielokrotnie przekraczającej wartości tłowe, anomalii, rzędu procentowych zawartości, ołowiu i miedzi pochodzenia antropogenicznego stworzyła zupełnie wyjątkową sytuację, porównywalną do wprowadzenia do środowiska tzw. znacznika chemicznego/markera. Dzięki temu można śledzić szereg procesów, rozstrzygać przyczyny rozprzestrzeniania się w jednym miejscu zanieczyszczenia/mobilizacji, a w innym – immobilizacji, szukać przyczyn różnic charakteru („stratygrafii”) nawarstwień historycznych nasypów, w Krakowie szczególnych, tak pod względem miąższości, jak i zawartości artefaktów i ekofaktów (m.in. metale ciężkie, szczątki organiczne czy przesylenie solami).

Dzięki istnieniu w przeszłości w Krakowie fosy otaczającej mury obronne średnio-wiecznego Krakowa, stawów rybnych i środowisk bagiennych (Żaki 1974, Radwański 1975, Wyrozumski 1992) możliwe jest zbadanie zmienności składu chemicznego i mineralnego w profilu ich osadów, a co za tym – idzie pełne odtworzenie związanej z wykorzystaniem metali aktywności człowieka oraz presji na środowisko i zdrowie jego samego. Młynówka Królewska w tamtych czasach zasilala fosę okalająca miasto i doprowadzała siecią wodociagową do miasta czystą wodę do picia, była niezbędna do funkcjonowania wielu warsztatów rzemieślniczych (Borowiejska-Birkenmajerowa 1975, Jamka 1963, Jedlicz 1966, Kirk 1972). Wodociągi prowadziły czystą wodę, ale w okresach zawirowań historycznych i katastrof stawały się kolektorami zanieczyszczeń, dlatego osady w miejscu ich

biegu to wyjątkowo cenne do badań próbki środowiskowe. Przy możliwości skorelowania koncentracji metali w osadach wodnych z artefaktami nadającymi się do datowania osadów, zmiennościom stężeń będzie można przypisać konkretny okres w dziejach Krakowa i Kazimierza oraz ich przedmieść, oceniając przyczyny zmian stanu zanieczyszczenia środowiska w ujęciu zdarzeń historycznych.

Zgromadzone do badań próbki pobrane zostały w obrębie infrastruktury podziemnej, odsłanianej w związku z pracami prowadzonymi przy okazji systematycznych badań wykopaliskowych bądź realizacji nadzorowanych archeologicznie inwestycji budowlanych lub drogowych (badania ratownicze, badania planowe), typu: wkopy geotechniczne, przebudowywanie nawierzchni, inne prace ziemne (np. remonty systemów wodno-kanalizacyjnych). Wcześniej prowadzone badania archeologiczne pozwoliły na wstępne datowanie nawarstwień historycznych (Zaitz 2006a, b, Zaitz & Zaitz 2007a, b, 2008), natomiast geologiczne i geomorfologiczne obserwacje dały podstawy do ustalenia litologii, miąższości, rozprzestrzenienia i wieku osadów czwartorzędowych (Sokołowski *et al.* 2008).

Próbki pochodzą z historycznych rejonów miasta, przedmieść i wsi na obszarze krakowskiego Starego Miasta i Kazimierza (Fig. 1). Poniżej podano zgrubny opis wprowadzony przez nadzorujących badania archeologów oraz wstępną charakterystykę geochemiczną nawarstwień, wykonaną na podstawie analizy występowania maksymalnych koncentracji Cu i Pb. Z uwagi na pracochłonny etap wydzielania próbek analitycznych oraz opróbowanie niekiedy kilku profili na jednym stanowisku stan zaawansowania badań jest zróżnicowany, dlatego jeszcze nie we wszystkich punktach i nie dla całego zbioru pobranego materiału zostały określone zawartości metali. Próbki pochodzące z poziomów uformowanych w czasach nowożytnych i młodszych pobierane były tylko w kilku rejonach w celu określenia współczesnych źródeł, poziomów dopływu i stopnia wnikania metali ciężkich do nawarstwień.

Obszar podgrodzia Okół, jego przedpole i miasto lokacyjne *Nova Civitas in Okol*

- a) ul. Grodzka 65 – podwórze, osadnictwo ze schyłku okresu lateńskiego i wczesnego okresu wpływów rzymskich (?) – najstarsze warstwy, nawarstwienia i obiekty kulturowe pochodzące z piasku calcowego, ze starszych faz wczesnego średniowiecza i z nasypów nowożytnych, maksymalna miąższość opróbowanego profilu 440 cm;
- b) ul. Grodzka 19 – pl. Wszystkich Świętych, teren budowy Pawilonu Wyspiański 2000, wypełniska średniowiecznych i nowożytnych dołów kloacnych (wykop III, VI i VII), a także utwory zalegające nad dnem wczesnośredniowiecznej fosy Okołu, miąższość 480 cm;
- c) pl. Wszystkich Świętych, skwer, wiercenia geologiczne w rejonie pomnika Zyblikiewicza (otw. 6), miąższość 315 cm, calej i nawarstwienia zalegające na cmentarzu przy dawnym kościele Wszystkich Świętych (otw. 2), miąższość 480 cm;
- d) pl. Wszystkich Świętych – parking, utwory calcowe i nawarstwienia późnośredniowieczne i nowożytne poza murami cmentarza, miąższość 230 cm.

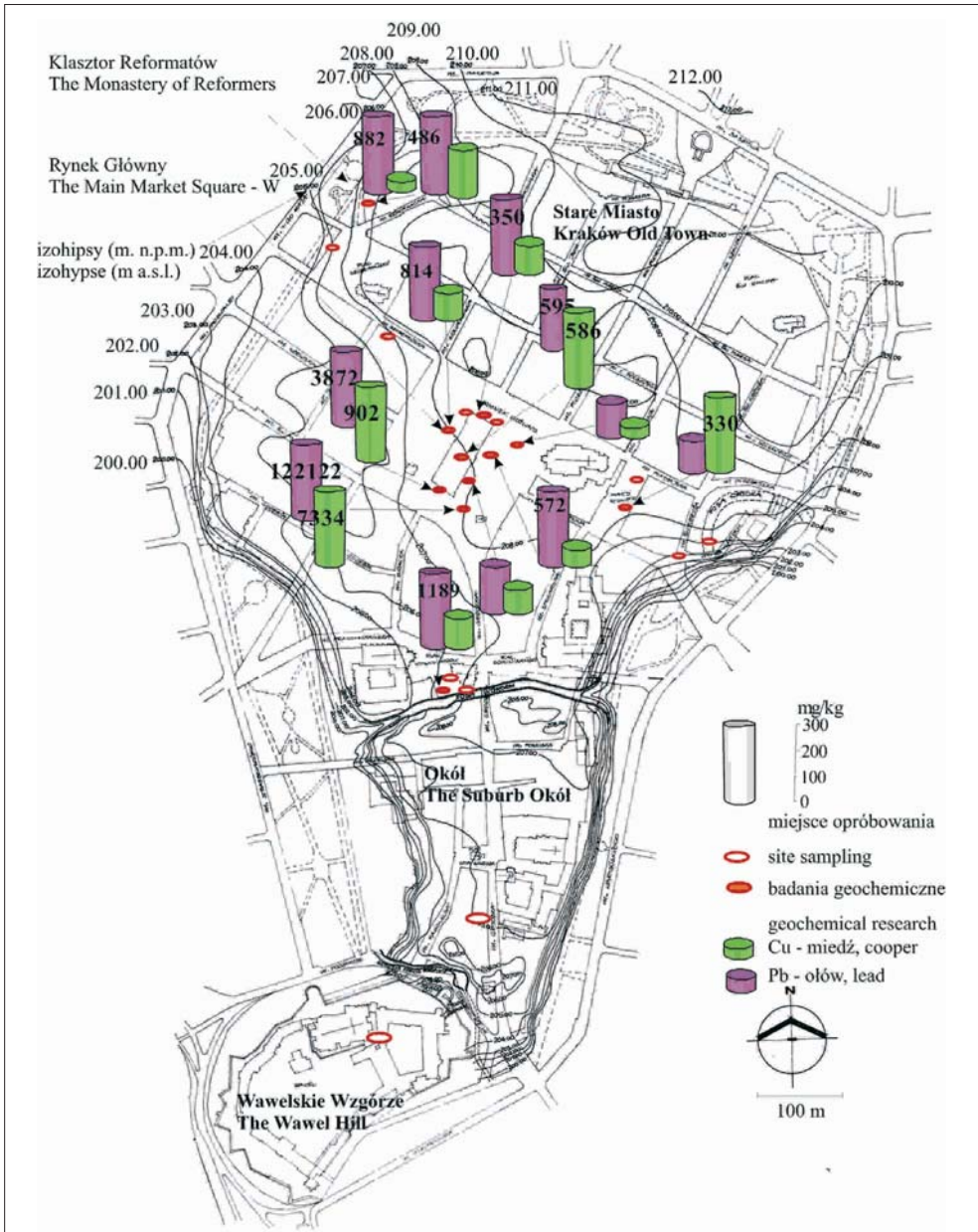


Fig. 1. Miejsca opróbowania i rejony badań geochemicznych nawarstwień historycznych – Kraków – Śródmieście, rekonstrukcja morfologiczna we wczesnym średniowieczu (poziom zalegania calca) (wg Radwańskiego 1974)

Fig. 1. Site sampling and areas of geochemical research of historical layers – Krakow Centre, morphological reconstruction in the Early Middle Ages (the level of the primary soil) (acc. to Radwański 1974)

Obszar miasta lokacyjnego

- a) Rynek Główny, część zachodnia – bardzo bogate nawarstwienia późnośredniowieczne uformowane w sąsiedztwie drewnianych kramów z XIV w., a także innych obiektów (głównie kanalizacyjnych) wkopanych w nawarstwienia średniowieczne, miąższość maksymalna 275 cm;
- b) Rynek Główny – Sukiennice, tzw. krzyż – bardzo bogate nawarstwienia późnośredniowieczne uformowane w obrębie przejścia krzyżowego łączącego wschodnią i zachodnią połowę Rynku, a także innych obiektów (m.in. betonowy kanał blokowy) wkopanych w nawarstwienia nowożytnie i średniowieczne, miąższość maksymalna opróbowanych profili to 275 i 170 cm;
- c) Rynek Główny, część wschodnia – bardzo bogate nawarstwienia późnośredniowieczne i nowożytnie, także wodociąg i kanalizacja wkopane w nawarstwienia nowożytnie i średniowieczne, miąższość maksymalna 400 cm;
- d) Mały Rynek – nawarstwienia późnośredniowieczne, rów kanalizacyjny i rury wodociągowe, a także funkcjonująca w średniowieczu na placu handlowym zabudowa drewniana wkopane w nawarstwienia, miąższość maksymalna 400 cm;
- e) ul. Mikołajska, między Małym Rynkiem a ul. św. Krzyża – nawarstwienia nowożytnie zalegające w miejscu poziomów użytkowych ze średniowiecza i czasów nowożytnych, miąższość maksymalna 150 cm;
- f) ul. Sienna, między Małym Rynkiem a ul. św. Krzyża – próbki pobrano z zasypisk nowożytnych przekopów kanalizacyjnych, które zalegały w miejscu poziomów użytkowych ze średniowiecza i czasów nowożytnych, miąższość maksymalna 150 cm;
- g) ul. Reformacka 4, klasztor oo. Reformatów – wiercenia geotechniczne – podwórza gospodarcze i krypta ze zмумifikowanymi zwłokami, krużganki z domniemanymi zasypiskami XIII wiecznej fosy, miąższość maksymalna 390 cm;
- h) ul. Na Gródku, teren fosy i umocnień otaczających gródek możnowładcy z XIII wieku.

Miejsca opróbowania, na północ od wawelskiego wzgórze oraz fosa w rejonie placu Wszystkich Świętych – to obszar terasy średniej, położonej na wysokości 206–210 m n.p.m., pochodzącej ze zlodowacenia Wisły. Miąższość osadów czwartorzędowych jest zmienna, do 3–4 metrów, nad pogrzebanymi mezozoicznymi ostańcami i do blisko 10 metrów w obniżeniach pomiędzy nimi. Podczas rozwoju miasta utworzyły się w tym miejscu rozbudowane, miejscami do miąższości przekraczającej 4.5 m, nawarstwienia, szczególnie w rejonie zasypanej fosy i lokalnych kilkumetrowych obniżeniach wytworzonych prawdopodobnie przez przepływy Rudawy lub młynówki, datowane na okres późnośredniowieczny (Sokołowski *et al.* 2008).

Piasek – teren przedmieścia po zachodniej stronie Krakowa

- a) ul. Karmelicka, klasztor oo. Karmelitów, zaplecze gospodarcze (rejon oficyny) – calec, humusowa warstwa nadcalcowa stanowiąca poziom użytkowy do XVIII wieku, nowożytnie nasypy niwelacyjne, miąższość maksymalna 150 cm;
- b) ul. Krupnicza 26, Muzeum Narodowe dom Józefa Mehoffera, podwórce – nawarstwienia zawierające relikty osadnictwa z wczesnego i późnego średniowiecza oraz nawarstwienia nowożytnie o zróżnicowanym charakterze, miąższość maksymalna 350 cm;

- c) ul. Krupnicza 7, podwórze – nawarstwienia nowożytnie, osady z nieckowatego zagłębienia, w miejscu przebiegu cieku wodnego z okresu przed lokacją i po lokacji Krakowa (?), miąższość maksymalna 260 cm;
- d) ul. Krupnicza 9, fundamenty i podwórze sąsiadujące z posesją przy ul. Krupniczej 7, miąższość maksymalna 200 cm;
- e) ul. Jabłonowskich, remont przyłączy kanalizacyjnych, miąższość maksymalna 220 cm.

Ten obszar Krakowa ulokowany jest na niższym stopniu terasy średniej, o stropie położonym na wysokości około 204–208 m n.p.m. Miąższość osadów, głównie piaszczystych i rzadziej piaszczysto-żwirowych, miejscami nadbudowanych charakterystyczną dla zachodniej części Krakowa czarną, pobagienną glebą, zwykle wynosi kilka metrów i wielokrotnie można je powiązać z późnym glaciałem vistulianu. Miąższość nadległych nasypów zwykle nie przekracza 3.5 m (Sokołowski *et al.* 2008).

Wesoła – teren przedmieścia po wschodniej stronie Krakowa

- a) ul. Pawia, rozległy wykop budowlany pod obiekty Galerii Krakowskiej – dawniej zaplecze rolnicze krakowskich mieszczan, obszar pozbawiony śladów stałego osadnictwa ze średniowiecza i czasów nowożytnych, miąższość maksymalna 2500 cm;
- b) ul. Pawia, w sąsiedztwie Dworca Głównego, remont ciągów kanalizacyjnych, miąższość maksymalna 170 cm;
- c) ul. Powstania Warszawskiego, rejon przyległy do Ogrodu Botanicznego, remont przyłączy kanalizacyjnych, miąższość maksymalna 400 cm.

Z geologicznego punktu widzenia rejon ten występuje na wyższym stopniu terasy średniej, o wysokości przekraczającej 212 m n.p.m. Budują go osady wykształcone jako piaski, rzadziej piaski żwirowe z wkładkami mułków i torfów, interglacjału eemskiego i starszego glaciału zlodowacenia wisły. Łączna ich miąższość może lokalnie przekraczać 25 metrów. Miąższość nasypów antropogenicznych jest zmienna i miejscami może przekraczać 3 metry (Sokołowski *et al.* 2008).

Nowy Świat, przedmieście u podnóża Wawelu po zachodniej stronie Starego Miasta

- a) pl. Na Groblach, próbki pochodzące z wierceń geologicznych, miąższość maksymalna 450 cm. Nawarstwienia nasypowe oraz utwory geologiczne uformowane na dnie doliny Wisły w sąsiedztwie Bagien Żabiego Kruka.

Grzegórzki, średniowieczna wieś po wschodniej stronie Kazimierza

- a) ul. Rzeźnicza, teren Galerii Kazimierz, próbki pobrano z namulów rzecznych zalegających w obrębie dawnych koryt Wisły, miąższość maksymalna 950 cm.

Kazimierz (miasto lokacyjne „Casimir”)

- a) ul. Augustiańska, klasztor oo. Augustianów, przy kaplicy – poziomy użytkowe i budowlane związane z okresem poprzedzającym budowę klasztoru, z okresu jego funkcjonowania, a także z grobu i nawarstwień niwelacyjnych, miąższość maksymalna 235 cm;

- b) ul. Skałeczna 15, klasztor oo. Paulinów – ogród, w pobliżu murów barokowej sadzawki św. Stanisława, miąższość maksymalna 400 cm;
- c) ul. Ciemna 6 – chodnik przy budynku Narodowego Funduszu Zdrowia, miąższość maksymalna 340 cm;
- d) ul. Ciemna 8 – inwestycja budowlana, calej i nadcalcowa warstwa humusowa funkcjonująca w średniowieczu, nawarstwienia nowożytnie, miąższość maksymalna 340 cm;
- e) ul. Szeroka – teren przedlokacyjnej osady Bawół, miąższość maksymalna 440 cm;
- f) ul. Miodowa 24 – przedpole fortyfikacji Kazimierza, nowożytnie nasypy niwelacyjne na południowym obrzeżu koryta Starej Wisły, miąższość maksymalna 150 cm.

Omawiane rejony opróbowania znajdują się na wyższym stopniu holocenińskiej równi zalewowej, której strop leży na wysokości około 200–202 m n.p.m., wapienny ostaniec Skałki sięga około 206 m n.p.m. Strop osadów czwartorzędowych, których miąższość przekracza miejscami 10 metrów, tworzą 3–4-metrowej grubości warstwy mad (pylaste osady facji powodziowej). Miąższość nasypów rzadko przekracza 3 m (Sokołowski *et al.* 2008).

Zwierzyniec, średniowieczna wieś po zachodniej stronie Krakowa

- a) ul. Królowej Jadwigi 97 – inwestycja budowy domów jednorodzinnych, utwory uformowane prawdopodobnie w obrębie lokalnego ciekłu płynącego u podnóża Góry św. Bronisławy, w sąsiedztwie obecnej ul. Królowej Jadwigi, miąższość maksymalna 120 cm.

Rejon opróbowania to terasa Rudawy z aluwialnymi żwirami i nadległymi lessowymi deluwiami z późnego vistulianu (Sokołowski *et al.* 2008).

STOPIEŃ SKAŻENIA NAWARSTWIEN HISTORYCZNYCH KRAKOWA METALAMI CIĘŻKIMI

Większość miejsc opróbowania mieści się w ścisłym centrum Krakowa, na przestrzeni obejmującej około 2.8 km². Nie zawsze było możliwe uzyskanie pełnego, aż do calca, profilu osadów, jednak w większości były to miąższości ponad 2-metrowe. 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 zmienność 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 mogły do nich 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 wskaźników fizykochemicznych w standaryzowanych (o gęstości zawiesiny 1:3, 1:10 odpowiednio w rejonach mniej i bardziej zanieczyszczonych) zawiesinach wodnych. Te ostatnie prowadzone są w warunkach laboratoryjnych w celu eliminacji czynników mających zaburzający wpływ na wartość indykatorów (np. zmienny stan uwodnienia/wilgotności próbek *in situ*). Próbki do badań pobierano bezpośrednio z odsłoneń nawarstwień archeologicznych lub uzyskiwane były w wyniku zastosowania sondy (odwiertu). Pobrane próbki, zwykle o masie ok. 500 g, suszono w temperaturze pokojowej, kwartowano i przesiewano przez sita plastikowe o średnicach oczek 2 mm, 1 mm, 0.5 mm i 0.18 mm. Niekiedy także wykorzystywane są sita o mniejszych oczkach, w celu uzyskania i określenia udziałów procentowych frakcji pylasto-ilastej < 0.063 mm i spławialnej < 0.020 mm. Próbki 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 absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Kontrolę jakości badań geochemicznych zapewniono przez wykonywanie dublowanych ekstrakcji, analizy z powtórzeniami, stosowanie certyfikowanych materiałów referencyjnych, oraz interkalibrację międzylaboratoryjną, z wykorzystaniem metod AAS, ICP-AES i ICP-MS, zwłaszcza w stosunku do próbek pobieranych z tzw. calca, najmniej zanieczyszczonych.

Zmienność zawartości metali ciężkich oznaczona w wybranych próbkach nawarstwień przedstawiono na diagramach słupkowych (*vide* Fig. 1). Stopień zanieczyszczenia próbek pochodzących ze ścisłego centrum i pokazany na mapie głównej można odnieść do innych rejonów, oddzielonych od miasta fosą, która niewątpliwie stanowiła barierę dla przemieszczania się metali z głównego źródła, za jakie należy uważać Wagę Wielką i rejon u wylotu ulicy Brackiej.

Zróźnicowanie 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 badanych 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, oraz Fe – 0.70 (%).

Najwyższe koncentracje miedzi i ołowiu stwierdzono w rejonie Wielkiej Wagi w miejscu występowania rozróżnialnych makroskopowo wytrąceń tych metali. Wydzielona z próbek frakcja ziarnowa drobniejsza od 0.18 mm zawierała procentowe zawartości Cu i Pb, szczególnie w miejscach makroskopowego wyróżnienia wytrąceń metalicznych tych pierwiastków. Warstwy w wielu innych miejscach zawierały omawiane metale ciężkie na poziomie 0.X i 0.OX%. Zaobserwowano wyraźnie większe koncentracje Cu i Pb w miejscu przebiegu fosy okalającej miasto (ul. Reformacka, pl. Wszystkich Świętych) bądź lokalnych rowów, kiedyś wypełnionych wodą (Mały Rynek), ale także w rejonach znajdujących się poza granicami ówczesnego miasta (ul. Krupnicza 7 i 9).

Dla porównania skali zanieczyszczenia warto wspomnieć, że w rejonach silnie zurbanizowanych i uprzemysłowionych dzisiejszego Górnego Śląska, a nawet w okolicach Sławkowa, gdzie prowadzona jest eksploatacja i przeróbka rud Zn i Pb, gleby trawników zanieczyszczone są metalami ciężkimi odpowiednio na poziomie (mg/kg): Cd – 5.5, Cr – 7, Ni – 7, Cu – 15, Pb – 235, Zn – 788, Mn – 350, oraz Fe – 0.83 (%).

Zestawienie wyników pokazuje, że nawarstwienia historyczne Krakowa zostały zanieczyszczone w przeszłości w stopniu większym niż przebadane grunty zanieczyszczone współcześnie, szczególnie dotyczyło Pb i Cu. Szczegółowe badania geochemiczne nawarstwień historycznych, zwłaszcza w obrębie warstw przebadanych i zinterpretowanych archeologicznie, pozwala na określenie miejsc i genezy występowania anomalii, przyczyn stwierdzonego zasięgu anomalii oraz ocenę czynników wpływających na znaczne zmienności kumulacji metali w profilach głębokościowych w ich obrębie.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 18.18.140.563.

LITERATURA

- Borowiejska-Birkenmajerowa M., 1975. Kształt średniowiecznego Krakowa. W: Pociach J. (red.), *Cracoviana, Seria I: Zabytki*, Kraków, 1–311.
- Gałkiewicz T., 1976. *Poszukiwanie i rozpoznawanie złóż kopalin stałych*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1–292.
- Jamka R., 1963. Kraków w pradziejach. W: Hensla W. (red.), *Biblioteka Archeologiczna*, 16, Wrocław – Warszawa – Kraków, 1–317.
- Jedlicz A., 1966. *Życie codzienne w średniowiecznym Krakowie*. Kraków, 1–204.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H., 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, 1–364.
- Kiryk F., 1972. *Cechowe rzemiosło metalowe. Zarys dziejów do 1939 r.* Kraków, 1–495.
- Kluj M., Pawlikowski M. & Zaitz E., 2006. Badania mineralogiczne osadów antropogenicznych oraz wybranych materiałów budowlanych odkrytych pod płytą Rynku Głównego w Krakowie. *Materiały Archeologiczne*, 36, 189–200.
- Lis J. & Pasieczna A., 1995b. *Atlas geochemiczny Krakowa i okolic*. Wyd. PiG, Warszawa.
- Radwański K., 1975. *Kraków przedlokacyjny, rozwój przestrzenny*. Polskie Towarzystwo Archeologiczne i Numizmatyczne, Kraków, 1–403.
- Sokołowski T., Wacnik A., Wardas M., Pawlikowski M., Pazdur A., Madeja J., Woronko B. & Madej P. 2008. Changes of natural environment in Kraków downtown – it's chronology and directions. Case geoarchaeological studies of Krupnicza Street site. *Geochronometria*, 31, 7–19.
- Wardas M., Pawlikowski M. & Zaitz E., 2006a. Systemy średniowiecznej kanalizacji Krakowa, jako ochrona przed antropogeniczną modyfikacją środowiska. W: Latocha A. & Traczyk A. (red.), *Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. Metody badań i studia przypadków*, Wyd. Gajt, Wrocław, 136–146.
- Wardas M., Pawlikowski M. & Zaitz E., 2006b. Zanieczyszczenie metalami gruntów infrastruktury podziemnej Rynku w Krakowie przyczyną skażenia historycznych osadów wodno-kanalizacyjnych. *VII Konferencja Naukowo-Techniczna „Inżynierskie problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych”*, Kraków 31.05– 2.06.2006, 2, 177–188.

- Wardas M., Pawlikowski M., Biel A., Zaitz E. & Zaitz M. Geneza zmiennych kumulacji ołowiu w historycznych nawarstwieniach Małego Rynku w Krakowie. *VIII Konferencja Naukowo-Techniczna „Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych”*, Kraków 28–30.05.2008 (w druku).
- Wardas M., Zaitz E. & Pawlikowski M., 2007. Rozpoznanie historycznych nawarstwień i podziemnej infrastruktury Krakowa, Kazimierza i ich przedmieść. *Roczniki Geomatyki, Polskie Towarzystwo Informacji Przestrzennej*, Warszawa, V, 8, 233–247.
- Wyrozumski J., 1992. *Dzieje Krakowa. Kraków do schyłku wieków średnich. Tom 1.* Kraków, 1–562.
- Zaitz E., 2004. Sprawozdanie z badań sondażowych prowadzonych na Rynku Głównym w Krakowie w 2003 roku. *VI Konferencja Naukowo-Techniczna „Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych”*, Kraków 24–27.11.2004, 263–296.
- Zaitz E., 2006a. Sprawozdanie z badań archeologicznych prowadzonych w Krakowie w 2004 roku przy przebudowie nawierzchni płyty Rynku Głównego po zachodniej stronie Sukiennic, *Materiały Archeologiczne*, 36, 79–142.
- Zaitz E., 2006b. Osadnictwo wczesnośredniowieczne na terenie Krakowa. W: Firlet E. & Zaitz E. (red.), *Katalog wystawy Kraków w chrześcijańskiej Europie X–XIII w.*, Muzeum Historyczne Miasta Krakowa, Kraków, 220–272.
- Zaitz E. & Zaitz M., 2007a. Badania archeologiczne na terenie zabudowań Urzędu Miasta Krakowa. *Siedziby władz Miasta Krakowa, Krakowska Teka Konserwatorska*, VI, 297–332.
- Zaitz E. & Zaitz M., 2007b. *Badania archeologiczne przy przebudowie nawierzchni Małego Rynku w 2007 roku.* Kraków (folder okolicznościowej wystawy z okazji „Nocy Muzeów” prezentowanej w gmachu MAK).
- Żaki A., 1974. *Archeologia Małopolski wczesnośredniowiecznej.* Wrocław, 1–654.

Summary

The article discusses issues of research and analyses of heavy metal contents in samples of soil and deposits in historical layers in Krakow. The paper lists historical towns, suburbs and villages situated in the areas of Old Krakow and Kazimierz where samples for geochemical analyses were collected and also the methods of their collection (Fig. 1). Due to the significant resistance of heavy metals to decay caused by biological factors, they may be regarded as indicative in archaeological research, because metallic geochemical anomalies in soil or earth usually and principally result from human activity. In the presented research, variables describing heavy metal contents were regarded as indicative of the level of metallogenic effects of manufacturing or trading activities of the inhabitants and merchants in the past. An analysis of reasons for varying concentrations, of the depth of the most contaminated layers and of the position of a contaminated layer as related to the original terrain morphology, interpreted in the context of results of an archaeological research, might reveal new facts in the history of the city and its functions. It seems that research of historical sediments in water currents, moats, gutters and water towers is of particular

importance. The largest quantities of metals accumulated in these place (just as they do today), and eventually were removed with water and wastewater to other places even far from the source. Therefore, the contents of heavy metals in these sediments may also be regarded as a geochronological indicator, most distinctively recorded in water sediments from the periods of increased anthropopressure. In Krakow, as shown by former research, this indicator may be very helpful in the determination of routes of historical water currents and periods of their use.

The concentrations of metals (samples extracted with concentrated nitric acid at 130°C, during 2 hours) determined with the use of three methods, i.e. AAS, ICP-AES and ICP-MS, verified by repetitions and by an analysis of certified reference materials, were compared to the geochemical background for the regions of Poland. 105 samples, collected from the researched layers were used to calculate average metal contents. This gave the following results (in mg/kg): Cd – 1.7, Cr – 12.2, Ni – 17.0, Cu – 223.2, Pb – 3085.1, Zn – 147.2, Mn – 441.7 and Fe (%) – 0.70. The following contents were calculated for sediments in natural subsoil not affected by human activity (or anthropopressure) in mg/kg, respectively; Cd – 0.7, Co – 8.5, Cr – 35, Ni – 25.6, Cu – 15.2, Pb – 19.6, Zn – 97.8, Mn – 314.5, Fe (%) – 1.30. The determined contents of other indicative elements in natural sediments did not exceed (in mg/kg): Ag – 0.80, As – 6.91, Ba – 79.25, Hg – 0.02, Mo – 0.52, Sn – 0.09, V – 27.56. A comparison of these results shows that the historical layers in Krakow were contaminated in the past to an extent that exceeds the values determined today for earth and soil. This applies in particular to Pb and Cu. The changes to metal contents in layer profiles were also examined. This may be helpful in the reconstruction of the site history which is recorded not only in archaeological relics but also in the contents of earth / sediments, layer by layer. Anthropomorphic earth structures constructed by many generations of our ancestors cover the original relief of the area. They were built with varying pace, both in the Middle Ages and in the modern period, and contain the relics of structures, remainders of clay floors and pavements, water towers and gutters, cemeteries, effects of disasters, such as floods or fires, covered in turn by waste layers and levelling layers that were meant to cover waste. Both the former and the latter may be interpreted by thorough research and analyses, in the context of living standards and environment quality or the sources used to obtain construction or cleansing materials. It has been demonstrated that the variations in contents may result e.g. from the grain size, mineral composition, presence of anthropogenic phases-in particular metal, dust or metalliferous slag precipitation-salinity, pH value or organic matter. Therefore, the concentration of heavy metals, interpreted as indicators of contamination of usable surface in the discovered layer, i.e. in the specific historical period, requires very thorough analyses and correlation with the period historiography and archaeological research, including the chronology and purpose of the examined structure. The accumulated earth layers may be considered as representative components of the environment and may be used to explain what was the historical composition of dust, water and wastewater, earth and soil, domestic waste and excrements, upon examination of their solid and dissolved (or soluble) components. An examination of human and animal bones, taking into account the quality of the environment in which they lived, may also shed light on the health, exposure and absorption of contaminants by the citizens of ancient Krakow. Due to the historical existence of a moat that encompassed

the medieval defensive walls of Krakow, fishponds and marsh areas, there is also an opportunity to examine the variations of chemical and mineral contents of the sediment profiles of these water currents and reservoirs, and thus to fully reconstruct those activities that involved the use of metals, human pressure on the natural environment and on the health of man. In this respect, a detailed geochemical research of historical layers, in particular those examined and interpreted by archaeologists, enables us to identify the places and sources of anomalies, to determine the reasons of their defined extent, and to assess the factors that caused significant variations in the accumulation of metals, as found in depth profiles within the anomalies.