BUDOWNICTWO
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
CIVIL ENGINEERING
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
2-B/2009
ZESZYT 9
ROK 106
ISSUE 9
YEAR 106

MARTA WARDAS*, MACIEJ PAWLIKOWSKI**, ALEKSANDER BIEL***
EMIL ZAITZ****, MICHAŁ ZAITZ****

GENEZA ZMIENNYCH POZIOMÓW KUMULACJI OŁOWIU W HISTORYCZNYCH NAWARSTWIENIACH MAŁEGO RYNKU W KRAKOWIE

THE ORIGIN OF VARIABLE LEVELS OF PB ACCUMULATION, WITHIN HISTORICAL SEQUENCE LAYERS OF SMALL MARKET SQUARE IN KRAKÓW

S t r e s z c z e n i e

Przeprowadzono analizę przyczyn zmiennych poziomów kumulacji ołowiu w nawarstwieniach historycznych Małego Rynku w Krakowie, dokonaną na podstawie badań fizyko-chemicznych próbek gruntu pochodzących z dwóch profili a pozyskanych w trakcie badań archeologicznych w 2007 roku. Badania ujawniły dużą zmienność składu fazowego i różny poziom zanieczyszczenia gruntów metalami. Korelacja wyników badań archeologicznych i geologiczno-geochemicznych umożliwi identyfikację źródeł metali i tras ich przenikania. Prace będą kontynuowane, co umożliwi sformułowanie głębszych wniosków co do genezy zmiennych poziomów ołowiu w nawarstwieniach Małego Rynku.

Słowa kluczowe: badania archeologiczne, zanieczyszczenia gruntu metalami, skład fazowy

A b s t r a c t

On the base of physic-chemical study of the ground samples, coming from two profiles of historical sequence layers, exposed within archaeological excavations conducted in 2007, the analysis of the reasons of Pb concentration variability, have been carried out. Analytical samples constitute grain fractions, obtained as a result of wet separation, on plastic sieves. Most of chemical investigations were carried out on fractions < 0,18 mm, while mineralogical ones on the fractions 0,5 – 1 mm. Additionally, inorganic anion concentrations, LOI, pH and SEC, have also been measured. For chosen samples, enriched in artefacts, scanning and X-ray investigations were conducted to identify anthropogenic phases. Correlation of the archaeological and geological-geochemical results of investigations, enabled the identification of metal sources and the routes of their migration. The study will be continued.

Keywords: archeological investigations, ground contamination with metals, phase composition

* Dr inż. - Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
** Prof. dr hab. inż. - Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
*** Student - Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
**** Mgr – Muzeum Archeologiczne w Krakowie

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wprowadzenie

Przedmioty z żelaza na ziemiach naszego kraju pojawiły się już w VI w. p.n.e., choć nie znane są z tego okresu ślady jego wytopu. W naszej szerokości geograficznej Celtowie uznawani są za twórców pierwszej cywilizacji Europejskiej [1, 14], także Polska im zawdzięcza rozwój górnictwa i kowalstwa, a Kraków uruchomienie ośrodków produkcji rzemieślniczej, m.in. w Wyciążu, Podłężu, czy Tyńcu. Metale były niezbędne do wytwarzania narzędzi pracy, stąd w już od 1000 r. n.e. pierwsze pracownie rzemieślnicze powstawały w rejonie wzgórza wawelskiego, dzięki czemu następował rozwój osady miejskiej Krakowa, a wraz z nim, rozwój rzemiosła służebnego i miejskiego. Na przełomie XIV i XV wieku w Krakowie funkcjonowało kilkanaście rzemieślniczych cechów metalowych. Żelazo jakościowo słabe wydobywano w kopalniach i kuźnicach Małopolski, żelazo twarde sprowadzano ze Szwecji, Czech i Węgier [2-4]. W dokumentach miejskich pojawia się zapis potwierdzający istnienie w 1302 roku w Krakowie wagi ołowiu, który sprowadzany był w XIII w. ze Sławkowa, czego fakt wydaje się pieczętować wzmianka z 1307 r. o istnieniu ulicy Sławkowskiej, jednej z głównych ulic Krakowa. Miedź węgierska, a po części polska dostarczana z Chęcin, podobnie jak ołów już od pierwszych dziesiątek lat po lokacji odgrywała równie istotną rolę w gospodarce miasta [10]. Obok miedzi i żelaza twardego importowano z Węgier również cynę. Inne dokumenty potwierdzają istnienie w Krakowie huty kruszców, której topnie m.in. ołowiu i miedzi, stały w rynku (*in circulo civitas*), przy kościele św. Wojciecha w sąsiedztwie wagi miejskiej i niedaleko wału, przy ulicy Szewskiej. Jeszcze inne wspominają o jakiejś hucie także na Kazimierzu, a kolejne z 1700 r. o hucie łobzowskiej przy placu. Własną wagę miejską (*pensa metallorum*), przeznaczoną głównie do ważenia metali miał też Kazimierz. W Krakowie oparte na metalach funkcjonowały szlifiernie i polernie noży, mieczy i blach, kuźnice kowalskie (*hamernia fabrorum*), ludwisarnie, ślusarnie oraz konwisarstwo, z mosiężnictwem, paśnictwem i iglarstwem [4, 10].

Na Rynku Głównym handlowano przedmiotami metalowymi m.in. w kramach żelaznych, które mieściły się w tzw. kramach bogatych wzdłuż Sukiennic, czy na targu ołownym, ulokowanym na połaci Rynku od ulicy Brackiej do Grodzkiej. Na obszarze Małego Rynku, dawniej zwanym Wendetą, czy Tandetą, jednym z ważniejszych placów targowych, mieściły się różnorodne obiekty stanowiące zaplecze gospodarcze miasta i krakowskich mieszczan, lokowano głównie jatki mięsne, stąd jeszcze inna jego nazwa, Rynek Rzeźnicki. Od XVI wieku na stragany Małego Rynku wprowadzono handel starzyzną, w tym metalami, od XIX wieku sprzedawano głównie warzywa i owoce [6, 11, 12, 13]. Mały Rynek z kilku stron oplatały ważne drogi gospodarcze lub wiodące do międzynarodowych traktów handlowych. Powstałe w tym rejonie w ciągu wieków ponad 2-metrowe nawarstwienia historyczne, mogą kryć w swym składzie materiał wytworzony w tym miejscu lub przywieziony przez handlarzy, czy rzemieślników, albo przemieszczony wraz ze spływem powierzchniowym, z wyżej leżących terenów. Bliski kontakt znacznego źródła ołowiu i miedzi, przy istnieniu rozbudowanej sieci przewodów wodociągowych doprowadzających wodę do Rynku i dość prymitywnych systemach odprowadzania ścieków z mycia i prania, spłukiwanych do otwartych rynsztoków i kanałów biegnących środkiem ulicy, zlikwidowanych dopiero w XIX wieku, stwarzało dogodne warunki do łatwego wymywania i przemieszczania się zanieczyszczeń [3, 6, 7, 8].

Celem badań próbek gruntów było przeprowadzenie analizy przyczyn zmian koncentracji Pb w ziemi z historycznych nawarstwień w obrębie Małego Rynku. Z wykorzystaniem metod mineralogicznych podjęto próbę rozpoznania udziału i pochodzenia materiału naturalnego i antropogenicznego. Badania fizykochemiczne prowadzono, by określić skład ziarnowy i chemiczny, odczyn pH i zasolenie środowiska w obrębie poszczególnych warstw, a także zawartość substancji organicznej. Korelacja wyników badań archeologicznych i geologiczno-geochemicznych, podbudowana oceną geotechniczną gruntów, umożliwiła określenie asocjacji ołowiu z innymi metalami, tym samym podjecie próby ustalenia genezy i dróg migracji ołowiu.

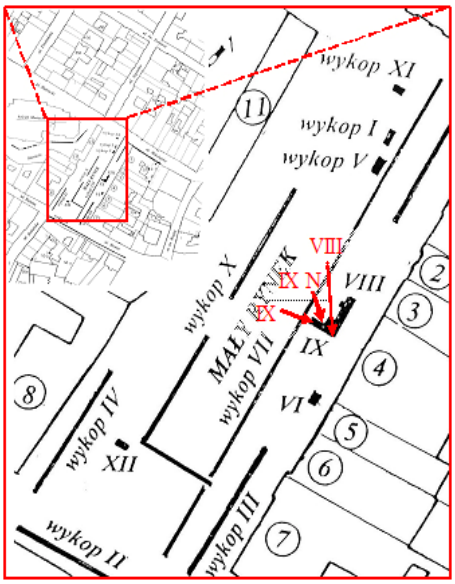
W oparciu o fizykochemiczne badania próbek gruntów pochodzących z dwóch profili nawarstwień historycznych odsłoniętych w wykopach archeologicznych, eksplorowanych w 2007 r., przeprowadzono analizę przyczyn zmian koncentracji Pb. Próbki analityczne stanowiły wydzielone na mokro, z użyciem sit plastikowych, frakcje ziarnowe. Większość badań chemicznych wykonano dla frakcji <0,18 mm, badania mineralogiczne z wykorzystaniem frakcji 0,5/1,0 mm. Dodatkowo wykonano badania zawartości anionów nieorganicznych w wyciągach wodnych i wskaźników LOI (% wag. strat prażenia), pH i PEW. Dla wytypowanych próbek, wzbogaconych w artefakty wykonano badania skaningowe

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

i rentgenowskie, w celu identyfikacji faz antropogenicznych. Korelacja wyników badań archeologicznych i geologiczno-geochemicznych, podbudowana oceną geotechniczną gruntów, umożliwiła określenie źródeł metali i dróg ich migracji. Badania będą kontynuowane.

2. Materiał i metody badań

Badaniami mineralogiczno-chemicznymi objęto wykopy archeologiczne, odsłonięte w 2007 roku, w rejonie Małego Rynku. Opróbowanie zrealizowano wiosną 2007 r., dla czterech, ponad 2 metrowych miąższości odsłonięć, w obrębie których wyróżniono, szczególnie bogate w składniki antropogeniczne, poziomy użytkowe. Prowadzono je w wykopie archeologicznym IX, IX N, kontrolnie zbadano próbkę z profilu wykopu VIII, w jego spągu, gdzie w części środkowej dna biegł prawdopodobnie ciek wodny (?) i osadu z wnętrza kamionkowej, IX-wiecznej (?) rury kanalizacyjnej. Badania fizyko-chemiczne będą kontynuowane w oparciu o próbki z części południowej wykopu IX i z wykopu XI (ściana południowa) (rys. 1). Schematy układu warstw w wykopie IX i IX N, oraz miejsce pobrania próbki z wykopu VIII przedstawiono na zdjęciach poddanych obróbce graficznej (rys. 2, 3 i 4).



Rys. 1. Schemat układu wykopów archeologicznych w obrębie Małego Rynku
(strzałkami zaznaczono ściany wykopów objęte badaniami mineralogiczno-chemicznymi)

Fig. 1. Scheme for archeological trenches system within the zone of Small Market in Cracow
(trenches walls for mineralogical and chemical investigations are marked with arrows)

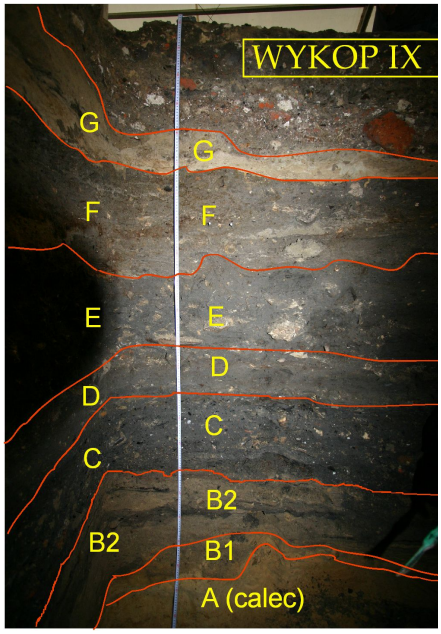
Praktycznie każda ścianka wykopu ujawniała nieco inne osady i odmienną sytuację geologiczną, oraz znaczne różnice układu warstw w poszczególnych wykopach. Dowodzi to niezwykłej aktywności człowieka w tym obszarze. Badania geologiczne koncentrowano na możliwie pełnych profilach, w których obok murów, wkopów, resztek fundamentów, rur i śladów po kanalizacji pochodzących z różnych okresów historycznych, zachowały się dosyć grube osady antropogeniczne, występujące w nienaruszonej sekwencji.

Pod względem archeologicznym w IX wykopie wszystkie warstwy poniżej 80 cm p.t. oszacowano, jako późno średniowieczne, powyżej bezpośrednio zalegają warstwy nowożytne. W wykopie IX N (ścianka północna) 150 cm ppt. występują warstwy wczesnośredniowieczne (XIII w.), nad nimi stwierdzono ok. 50 cm miąższości nawarstwienia uformowane w okresie późnego średniowiecza, a nad nimi (czyli od poziomu ok. 1,0 m ppt.) warstwy nowożytne [13].

W badaniach materiału z nawarstwień historycznych zastosowano analogiczną metodykę, jak w badaniach przeprowadzanych w rejonie Rynku Głównego, czy ul. Krupniczej w Krakowie [5, 8, 9]. Z warstw wydzielonych litologicznie lub metrycznie (przy braku wydzieleń litologicznych) pobrano próbki bruzdowe o masie co najmniej ok. 0,5 kg. Z uwagi na planowane badania zawartości metali ciężkich opróbowanie rozpoczęto od spągu profilu, w którym w większości przypadków występowała

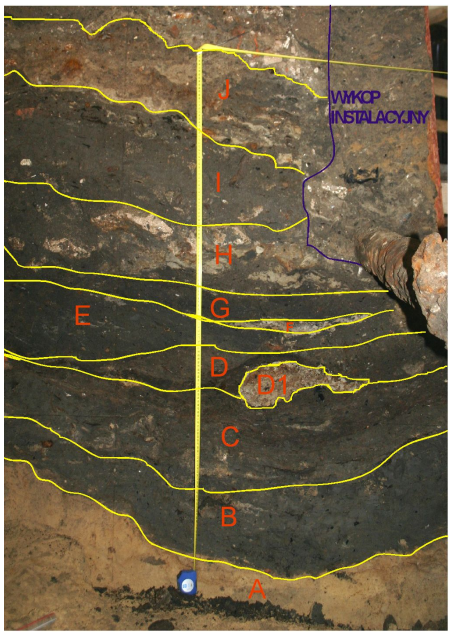
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

tzw. warstwa calcowa, czyli „jałowa pod względem archeologicznym warstwa geologiczna nie zawierająca materiału kulturowego”, czyli osad naturalny, przez geochemików traktowany jako niezanieczyszczony antropogenicznie, stąd zawartość pierwiastków w calcu uważana jest za odpowiadającą lokalne tło geochemiczne.



Rys. 2. Schemat układu warstw w wykopie IX

Fig. 2. Scheme for layer arrangement in trench IX



Rys. 3. Schemat układu warstw w wykopie IX N

Fig. 3. Scheme for layer arrangement in trench IX N

Warstwy były numerowane i pobierane od dołu a próbnik każdorazowo był czyszczony, przez wielokrotne zagłębianie w piaskach, z warstwy calcowej, w celu uniknięcia kontaminacji kolejno pobieranych próbek. Miąższość każdej warstwy mierzono odnosząc głębokość do poziomu terenu (cm ppt). Badaniami objęto wyłącznie nawarstwienia zawierające materiał archeologiczny umożliwiający ich datowanie, pomijając nasypy nowożytne.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Rys. 4. Miejsce pobrania próbki (zaznaczone strzałką) w wykopie VIII
Fig. 4. Point of sampling (marked with arrow) in trench VIII

W laboratorium, wykonano pomiary wskaźników fizyko-chemicznych; odczynu pH, PEW oraz potencjału Eh (w próbkach surowych i w 25% zawiesinie wodnej (1:3/v:v), sporządzonej z uśrednionej próbki z każdej warstwy). Za pomocą chromatografu jonowego (IC, DIONEX DX-100) określono w wyciągach wodnych stężenie fluorków, chlorków, azotanów, fosforanów i siarczanów. Straty prażenia (% wag. LOI) oznaczono metodą wygrzewania przez 12 h w temp. 600°C, w przybliżeniu odpowiadające zawartości substancji organicznej. Metodą przesiewania na mokro, po 12 h wytrząsaniu i lasowywaniu próbek gruntu (dezintegracji agregatów) w wodzie destylowanej, używając w tym celu sit polietylenowych, o średn. oczek; 2, 1, 0,5 i 0,18 mm, uzyskano frakcje ziarnowe do badań, określając przy tym ich udziały procentowe (% wag.). Do badań mineralogicznych najodpowiedniejsza jest frakcja 0,5/1,0 mm (dobrze odpłukana i pozbawiona agregatów), natomiast do badań chemicznych najdrobniejsza z wydzielonych, frakcja <0,18 mm, o najlepszych właściwościach sorpcyjnych dla metali.

Analizy zawartości metali ciężkich wykonano przy pomocy absorpcyjnego spektrometru atomowego (AAS, PYE UNICAM SP9), po uprzednim ich wyekstrahowaniu z próbek (1,0000 g naważki frakcji <0,18 mm, dla jednej próbki cały zestaw wydzielonych frakcji) stężonym kwasem azotowym, w ciągu ich 2 h gotowania, w temp. 130°C. W ekstrakcie odwirowanym oznaczano zawartość pierwiastków; Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn i Fe. Rzetelność oznaczeń sprawdzano w oparciu o powtórzenia analiz chemicznych, badanie próbek równoległych, oraz materiałów certyfikowanych, podobnych środowiskowo i zawierających zbliżone koncentracje oznaczanych pierwiastków.

Do badań mineralogicznych użyto stolika integracyjnego mikroskopu polaryzacyjnego Polmi A, preparat mikroskopowy oświetlano z góry i z boku oświetleniem dodatkowym. Analizę składu frakcji 0,5/1,0 mm wykonano metodą punktową z zastosowaniem stolika integracyjnego Eltinor. W każdej z próbek zliczono ok. 500 ziaren a otrzymane wyniki przeliczono na procenty i zestawiono w formie graficznej i tabelarycznej. Obserwacje wykonywane pod mikroskopem optycznym i cyfrowym rejestrowano na zdjęciach.

Dla wytypowanych próbek, szczególnie wzbogaconych w artefakty wykonano badania skaningowe i rentgenowskie celem dokładniejszej identyfikacji faz antropogenicznych. Korelacja wyników badań archeologicznych i geologiczno-geochemicznych, podbudowana oceną geotechniczną gruntów, umożliwiła określenie źródeł metali i dróg ich migracji.

3. Wyniki badań

Otrzymane wyniki analiz składu mineralnego frakcji 0,5/1,0 mm wskazują na nierównomierne rozmieszczenie mikrozabytków w obydwu profilach. Dolne ich partie są uboższe we wszystkie analizowane składniki antropogeniczne. Zdecydowane zwiększenie ich zawartości w badanych warstwach następuje w centralnej i górnej części profili. Porównując profile IX i IX N większe wzbogacenie obserwuje się w tym ostatnim, w którym też wyróżniono więcej warstw i już dolne partie wykazują obecność składników wytworzonych przez człowieka. Interesującym jest fakt, że niektóre analizowane składniki występują w obu profilach na przemian, tzn. na tej samej głębokości w jednej warstwie są okruchy szkła, zaś w drugim profilu szkło występuje w warstwie wyższej. Patrząc na

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

profile, które w wielu miejscach są poprzerywane przez późniejsze prace ziemne należy stwierdzić, że korelacja warstw w poszczególnych profilach nie jest pozioma. Innymi słowy mamy tu do czynienia z wysypiskiem różnego rodzaju śmieci, którego warstwy mają zarówno strop, jak i spąg bardzo nierówny. Stąd też korelacja geologiczna warstw na podstawie wyników oznaczeń analizowanych zabytków możne także być niepoprawna. W związku z powyższą sytuacją postanowiono opisać jedynie zmienność zawartości analizowanych składników antropogenicznych i zaproponować interpretacje obserwowanych zjawisk (tabele 1 i 2, rys. 5).

Tabela 1

Wyniki badań składu mineralnego (% obj.) frakcji 0,5/1,0 mm z profilu osadów w wykopie IX w rejonie Małego Rynku

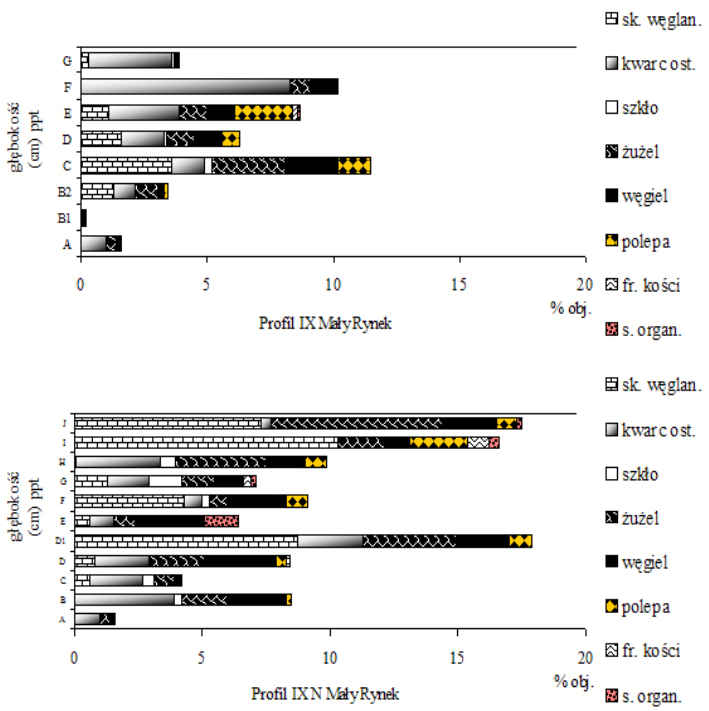
Głębokość (cm) ppt.	70-80	80-117	117-143	143-163	163-194	194-220	220-235	< 235
warstwa	G	F	E	D	C	B2	B1	A
kwarc nat.	96,1	89,8	91,3	93,7	88,5	96,5	99,8	98,4
sk. węglan.	0,3	0	1,1	1,6	3,6	1,3	0	0
kwarc ost.	3,3	8,3	2,8	1,7	1,3	0,9	0	1
szkło	0,1	0	0	0,1	0,3	0	0	0
żużel	0	0,8	1,1	1,1	2,9	0,8	0	0,4
węgiel	0,2	1,1	1,1	1,1	2,1	0,3	0,2	0,2
polepa	0	0	2,3	0,7	1,3	0,2	0	0
fr. kości	0	0	0,2	0	0	0	0	0
s. organ.	0	0	0,1	0	0	0	0	0

Tabela 2

Wyniki badań składu mineralnego (% obj.) frakcji 0,5/1,0 mm z profilu osadów w wykopie IX N w rejonie Małego Rynku

Głębokość (cm) ppt	95/121	121/144	144/158	158/170	170/173	173/182	182/194	182/194	194/214	214/238	<238
warstwa	J	I	H	G	F	E	D1	D	C	B	A
kwarc nat.	82,5	83,4	90,1	92,9	90,9	93,6	82,1	91,6	95,8	91,5	98,4
sk. węglan.	7,3	10,3	0,1	1,3	4,3	0,6	8,7	0,8	0,6	0	0
kwarc ost.	0,4	0	3,3	1,6	0,7	0,9	2,6	2,1	2,1	3,9	1
szkło	0	0	0,6	1,3	0,3	0	0	0,1	0,4	0,3	0
żużel	6,7	1,8	3,5	1,3	0,7	0,9	3,6	2,1	0,8	1,8	0,4
węgiel	2,1	1	1,5	1,1	2,3	2,7	2,1	2,8	0,3	2,3	0,2
polepa	0,8	2,3	0,9	0	0,8	0	0,9	0,4	0	0,2	0
fr. kości	0	0,8	0	0,3	0	0	0	0,1	0	0	0
s. organ.	0,2	0,4	0	0,2	0	1,3	0	0	0	0	0

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 5. Porównanie zmienności składu mineralnego (% obj.) frakcji 0,5/1,0 mm w profilach osadów w wykopie IX i IX N w rejonie Małego Rynku

Fig. 5. Comparison of variation of mineral composition ((% vol.) of fraction 0,5/1,0 mm in sediments profiles for trenches IX and IX N within the zone of Small Market

Rzeczą uderzającą i nie napotykaną w innych analizowanych z Krakowa osadach jest obecność w badanych próbkach kwarcu ostrokrawędzistego. W najniższych osadach (calec) zarówno profilu z Małego Rynku, jak i z innych partii starego Krakowa dominują piaski kwarcowe o perfekcyjnie zaokrąglonych kształtach. Zatem kwarc ostrokrawędzisty, nawiasem mówiąc wyjątkowej czystości i przeźroczystości, jest bez wątpienia kwarcem przyniesionym przez człowieka. Choć jego ilość jest w analizowanym materiale niewielka wydaje się być wskaźnikiem działalności pracowni szklarskich w tym rejonie (fot. 1).

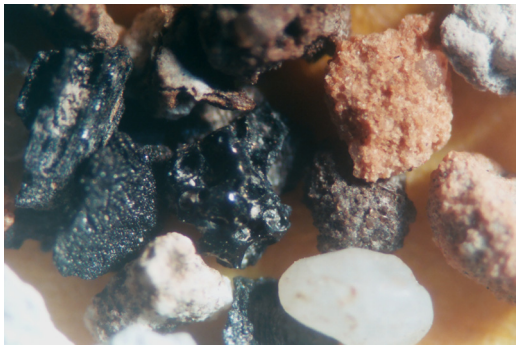
Rys.6. Profil IX, warstwa A, ziarna kwarcu rzecznego współwystępujące z niewielką ilością kwarców ostrokrawędzistych. Mikroskop polaryzacyjny, 1 polaroid, oświetlenie boczne, powiększenie 10x.

Fig. 6. Profile IX, layer A, river quartz grains co-existing with small amount of sharp-edged quartz.

Pogląd ten potwierdzają okruchy różnokolorowego szkła, których największe ilości występują mniej więcej w środkowych partiach obu profili. Jest to szczególnie interesujące w kontekście obecności w analizowanych profilach żużelków szklanych. Są to żużle odmienne od żużli hutniczych. Są jasne, nie zawierają związków żelaza barwiących żużle hutnicze na kolory brązowe czy czerwone. Żużelki kolorowe pojawiają się w większej ilości w górnych partiach profili, gdzie ilość żużelków szklarskich

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wyraźnie się zmniejsza. Interesującym jest też fakt, że obecne w centralnej części profili okruszki szkła i żużelków szklarskich idą w parze z podwyższoną w tych warstwach profili, zawartością węgielków drzewnych. Analizy wskazują także, że w partiach profili wzbogaconych w żużelki szklarskie i okruchy szkła występują także większe ilości okruchów czystych wapieni (fot. 2, 3). Wapień, ze względu na obecność Ca, mógł być dodawany w procesie topienia szkła.



Rys.7. Profil IX, warstwa C, różnego rodzaju okruchy pochodzenia antropogenicznego: żużelki, węgielki i okruchy wapieni, brązowe, pojedyncze strzępki nie spalonej substancji organicznej. Mikroskop polaryzacyjny, 1 polaroid, oświetlenie boczne, powiększenie 10x.
Fig. 7. Profile IX, layer C, different fragments of antropogenic origin: slag, carbon, pieces of limestone, single pieces of non-burnt organic substance.

Rys.8. Profil IX N, warstwa E, okruch niebieskiego szkła, węgielki i żużelki wśród ziaren kwarcu detrytycznego. Mikroskop polaryzacyjny, 1 polaroid, oświetlenie boczne, powiększenie 10x.
Fig. 8. Profile IX N, layer E, fragments of blue glass, carbon and slag among the detrical quartz grains.

Również w centralnej partii obu profili występuje warstwa wzbogacona w nieopaloną substancję organiczną. Jej geneza jest trudna do ustalenia. Fragmenty kości, w przeciwieństwie do profili z Rynku Głównego, czy też nawarstwień z rejonu pl. Wszystkich Świętych napotyka się sporadycznie. Przepalona polepa ma także nieco inny charakter niż w warstwach Rynku Głównego. O ile w osadach z Rynku Głównego są to przede wszystkim ostrokrawędziste okruchy cegieł, to w profilach osadów Małego Rynku jest to raczej przepalona, niekształtna glina. Jej skład jest także nieco odmienny od polepy z Rynku Głównego. Zawiera bowiem więcej zmienionych termicznie minerałów ilastych niż fragmenty z rejonu Rynku. Podsumowując można stwierdzić, że materiał antropogeniczny zawarty w badanych osadach z Małego Rynku odbiega charakterem mineralogicznym od składników, takiej samej frakcji, wydzielonej z rejonu Klasztoru Reformatów, Rynku Głównego, ul. Krupniczej, pl. Wszystkich Świętych, a także rejonu ul. Ciemnej na Kazimierzu [5].

Badania chemiczne próbek środowiskowych dwóch profili w rejonie Małego Rynku ujawniły nieco większe średnie zanieczyszczenie miedzią (57,9 mg/kg), cynkiem (215,0 mg/kg) i manganem (1262,4 mg/kg) i większy stopień zasolenia gruntu, objawiające się większym przewodnictwem PEW (średnio 223,6 μS/cm) w obrębie ścianki IX N. Sytuacja w profilu IX, odległym od ściany IX N tylko o 2,5 m, wykazuje większe średnie zanieczyszczenie ołowiem (170,7 mg/kg) i żelazem (1,03 %) i mniejsze przewodnictwo (średnio 48,2 μS/cm), choć większy stopień przesycenia solami zawierającymi aniony azotanowe i fosforanowe. W profilu IX N stwierdzono średnio dwukrotnie większy udział substancji organicznej, objawiający się większą popielnością próbek gruntu (4,9 % LOI). Odczyn pH

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

w obu profilach jest podobny i waha się w pobliżu obojętnego. Pod względem uziarnienia dominują frakcje drobniejsze od 0,5 mm, przy czym frakcji 0,5/0,18 mm jest więcej (49% wag.) w profilu IX, podczas gdy w profilu IX N dominuje frakcja najdrobniejsza z wydzielanych, <0,18 mm (48% wag.). Średnie udziały pozostałych frakcji są niemal identyczne, tj. po ok. 10% frakcji >2 mm, 2% frakcji 1/2 i 5% frakcji 0,5/1,0 mm.

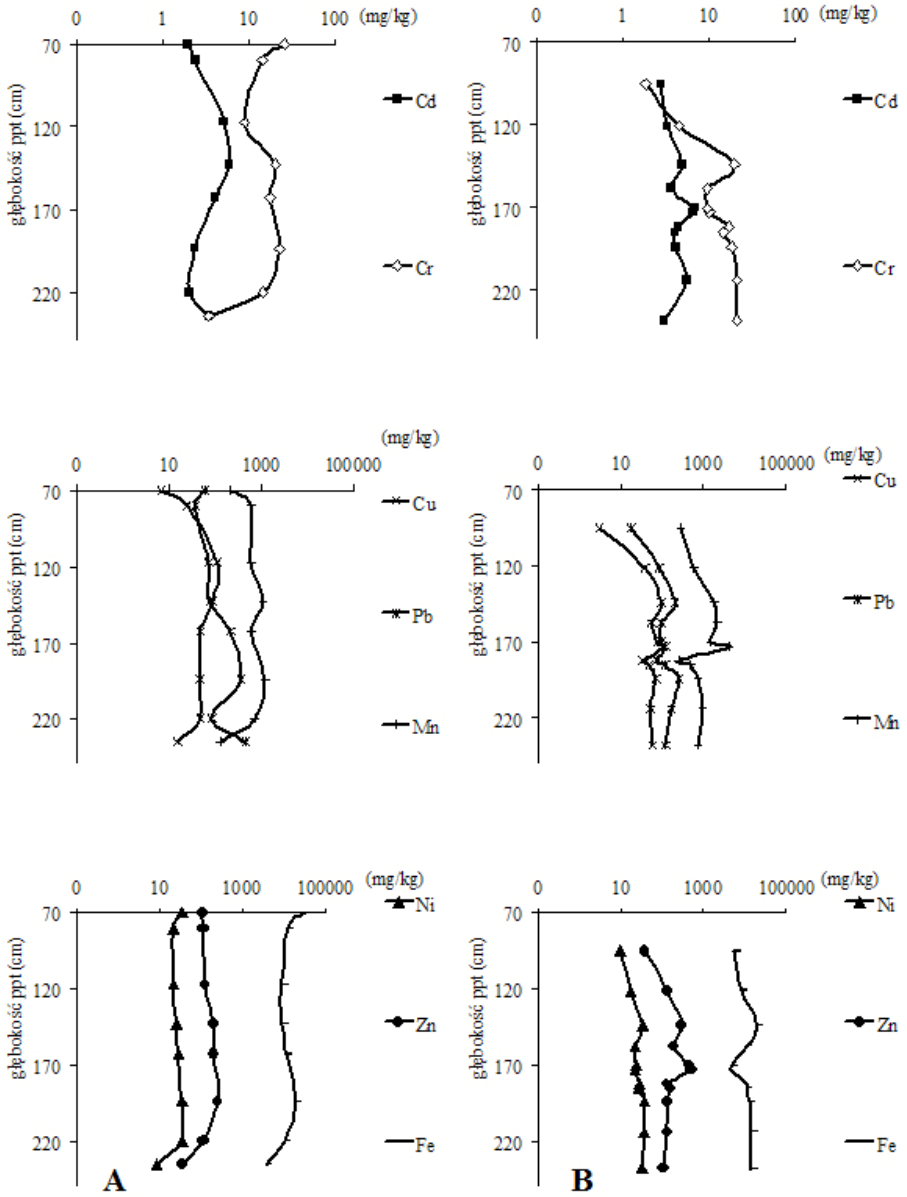
W wykopie IX dla całej miąższości, łącznie z warstwami nowożytnymi, profilu oznaczonego symbolem IX wykonano badania geotechniczne i ocenę litologiczną gruntów; pomiar wilgotności, zawartość $CaCO_3$, analizę makroskopową i granulometryczną. Badania geotechniczne próbek gruntów wykazały wilgotność w zakresie 2,16÷26,69% wag. Zawartość węglanu wapnia nie przekracza 5%. Pod względem granulometrycznym dominuje frakcja piaskowa 0,05/2 mm, z udziałem przekraczającym niekiedy 85% wag. Frakcji iłowej i pyłowej jest niekiedy powyżej 43%, frakcji żwirowej (2/40 mm) nie więcej niż 17,9%, frakcji kamienistej (> 40 mm) nie stwierdzono. Na poziomie 220 cm ppt stwierdza się występowanie gruntów antropogenicznych, odpowiadających swoim składem gruntowi naturalnemu; do głębokości (cm ppt.) 64 - pospółka gliniasta, 64-112 na przemian. glina piaszczysta/piasek gliniasty, piasek gliniasty/glina piaszczysta, 112-134 glina piaszczysta, 134-147 pospółka gliniasta, 147-163 glina piaszczysta, 163-171 ił piaszczysty, 171-183 pospółka gliniasta, 183-200 glina piaszczysta zwięzła i 200-220 piasek średni. Od głębokości 220 do 267 cm ppt. stwierdzono występowanie gruntu naturalnego - calca, określanego jako piasek średni, nie wykazujący w swym składzie ziaren kalcytu, czy okruchów skał wapiennych. Warstwy na głębokości; 163-71 i 183-200 charakteryzują się słabą przepuszczalnością, pozostałe wykazują dobrą i średnią przepuszczalność (wg PN-88/B-04481).

Próbując ustalić genezę zróżnicowanych poziomów zawartości Pb w nawarstwieniach w rejonie Małego Rynku na diagramie dla obu profili IX i IX N pokazano przebieg zmian koncentracji badanych metali (rys. 6), próbując stworzyć z nich asocjacje, wzorując się na podobnym przebiegu grup metali, choćby w jednym z nawarstwień. Analizując wykresy zmienności zawartości metali daje się zauważyć podobny przebieg dla Cu, Pb i Mn w gruntach profilu IX N, oraz dla Ni, Zn i Fe w profilu IX. Pozostałe diagramy wykazują podobieństwa tylko w obrębie pojedynczych warstw. Daje się zaobserwować najwyższe koncentracje ołowiu w profilu IX w jednej warstwie na poziomie ok. 200 cm ppt, natomiast w profilu IX N, w dwóch, we wcześniej wymienianej ok. 200 cm ppt., ale również na głęb. nieco mniejszej, ok. 150 cm ppt. Może to sugerować, że były dwie przyczyny dotarcia tego metalu do nawarstwień historycznych, albo prace budowlane spowodowały redepozycję/przemieszczenie starszych, zanieczyszczonych warstw, do wyższych poziomów, np. w wyniku prac budowlanych prowadzonych w nieustalonym okresie. Niniejsze badania mają charakter prekursorski pod względem określania zawartości metali w gruntach nawarstwień archeologicznych, jako wskaźników oddziaływania człowieka na środowisko naturalne. W ocenie uzyskiwanych wyników można odwoływać się, w zasadzie wyłącznie do badań własnych. Generalnie można stwierdzić, że źródłem ołowiu i miedzi a także metali towarzyszących była działalność przemysłowa i rzemieślnicza, która jak pokazują badania doprowadziła do znacznych przekształceń składu chemicznego gruntów w obrębie Rynku Głównego i najbliższej okolicy. Badania aureoli rozproszenia metali ciężkich mogą ujawnić główne drogi migracji, tym samym pozwolą wskazać istnienie i/lub przebieg „kolektorów" doprowadzających wodę do miasta i miejsc oraz kierunków spływu zanieczyszczeń do obniżeń terenu lub celowo ustanowionych „odbiorników ścieków".

Celem ustalenia mechanizmów migracji pierwiastków zbadano rozkład metali pomiędzy frakcje ziarnowe,. Zwykle jeśli ma miejsce kumulacja we frakcji drobnej do zanieczyszczeń dochodzi na zasadzie sorpcji z roztworu, jeśli metale dominują w grubej frakcji można przypuszczać, że w procesie technologicznym nastąpiło podkoncentrowanie. Na wykresie (rys. 7) pokazano, które frakcje ziarnowe próbki gruntu z wytypowanej warstwy, stosunkowo zasobnej w materiał antropogeniczny, kumulują największe ilości pierwiastków. Analizowana próbka gruntu pobrana została z warstwy stosunkowo bogatej w składniki antropogenicznej, a pod względem litologicznym podatnej na sorpcję metali, z uwagi na skład granulometryczny, mineralny i wartości wskaźników fizyko-chem. Jest to bowiem glina piaszczysta zwięzła, słabo przepuszczalna, o stosunkowo dużej wilgotności (19% wag.), w której makroskopowo dało się wyróżnić obecność detrytusu organicznego, okruchów cegieł i skał wapiennych. Warstwa ta wykazuje średnie, jak na warunki panujące w tym rejonie zasolenie, nie wywołujące niekorzystnych wpływów konkurencyjnej w sorpcji roli jonów Na. W porównaniu do innych próbek wykazano jedynie wyższe koncentracje fluorków, chlorków i siarczanów, co może świadczyć o intensywności procesów związanych z działalnością człowieka, z jaką ta warstwa mogła mieć kontakt.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Pod względem mineralogicznym stwierdzono w niej największy udział okruchów węgla, a co za tym idzie dużą popielność, istotną zawartość żużelków i kwarcu ostrokrawędzistego. W warstwie tej stwierdzono nieco niższe zawartości metali tej stwierdzono nieco nizsze zawartości metali, niż średnie zarejestrowane dla gruntów tego profilu (dla frakcji <0,18 mm) tj. odpowiednio (mg/kg); Cd 4, Cr 17, Ni 28, Cu 34, Pb 73, Zn 123, Mn 246 i Fe 1,12%. Jak daje się zauważyć na wykresach największe ilości metali gromadzi frakcja <0,18 mm, co potwierdza, że właśnie ta, stosunkowo łatwa do wydzielenia jest frakcją reprezentatywną, dobrze odzwierciedlającą poziom zanieczyszczenia gruntów. Należy jednak zwrócić uwagę, że duży udział w wiązaniu metali ma też frakcja najgrubsza z tutaj badanych, >2 mm. Ten fakt może potwierdzać tezę o funkcjonowaniu w przeszłości w tym rejonie przemysłów opartych na metalach i innych surowcach niezbędnych w procesach technologicznych.



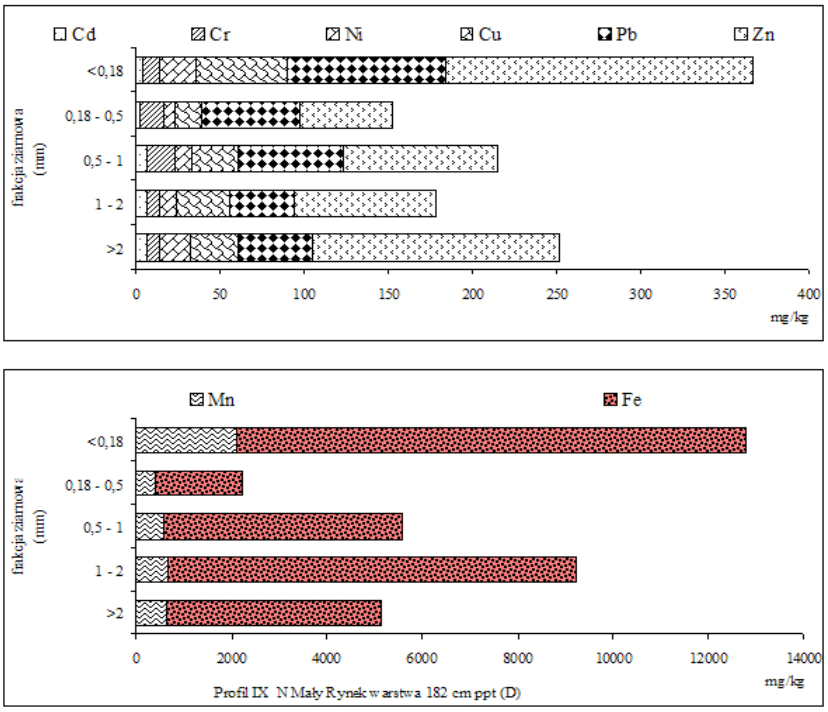
Rys. 9. Zmiany przebiegu koncentracji (mg/kg) metali w nawarstwieniach; ściana z wykopu IX (A) i IX N (B) na obszarze Małego Rynku

Fig. 9. Changes in the course of concentration of metals (mg/kg) in layers; wall from the trench IX (A) and IX N (B) within the zone of Small Market

Z tego mniej więcej poziomu profilu IX N (dokładnie warstwa pod nią zalegająca, na poziomie 194 cm ppt pochodzi próbka, w której badaniami rentgenowskimi określono skład fazowy a skaningowymi próbowano głębiej wniknąć w strukturę składników gruntu. Na wykresach (rys. 8 i 9) pokazano

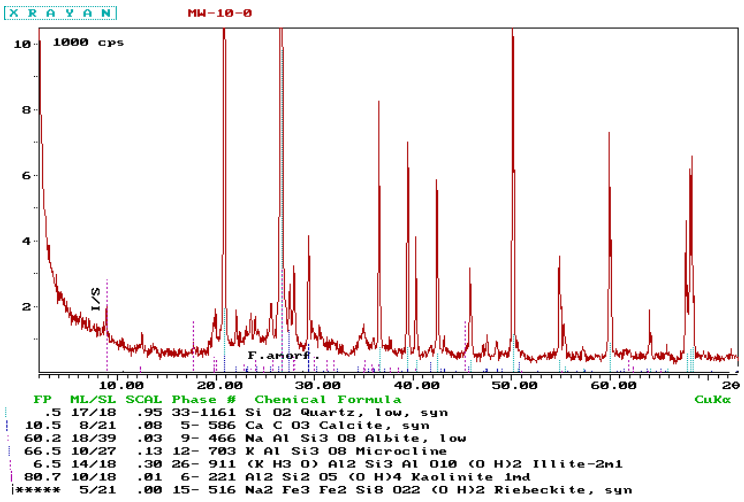
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

uzyskane wyniki i obserwacje. Nie stwierdzono obecności minerałów rudnych, czy oddzielnych faz antropogenicznych a metale ciężkie występują w postaci rozproszonej, prawdopodobnie zaadsorbowanej na powierzchni składników. W składzie mineralnym, co stwierdzono już metodami mikroskopowymi, dominuje kwarc, minerały ilaste i skalenie, obecny jest kalcyt i prawdopodobnie glinokrzemian z grupy amfiboli, riebeckit, czego jednak nie potwierdzają zdjęcia mikrostrukturalne.



Rys. 10. Zmiany udziałów (mg/kg) metali we frakcjach ziarnowych próbek gruntów z warstwy D profilu IX N na obszarze Małego Rynku

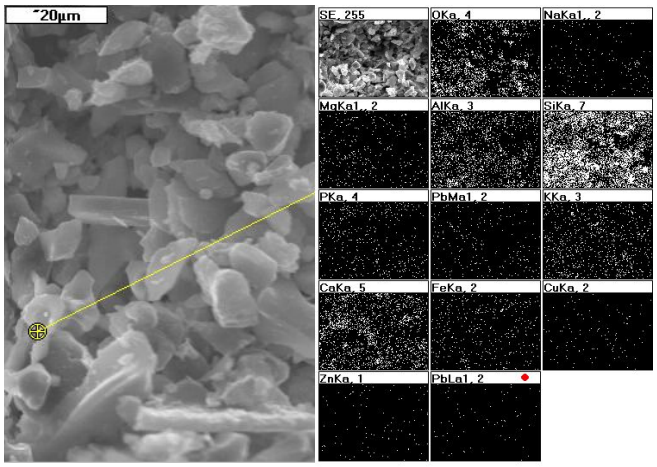
Fig. 10. Changes in metal contents (mg/kg) in grain fractions of ground samples; From the layer D in profile IX N within the zone of Small Market



Rys. 11. Skład mineralny próbki gruntów z warstwy C profilu IX N na obszarze Małego Rynku. Dyfraktogram rentgenowski.

Fig. 11. Mineral composition of the ground sample from layer C of profile IX N within the zone of Small Market. Roentgen difractogram.

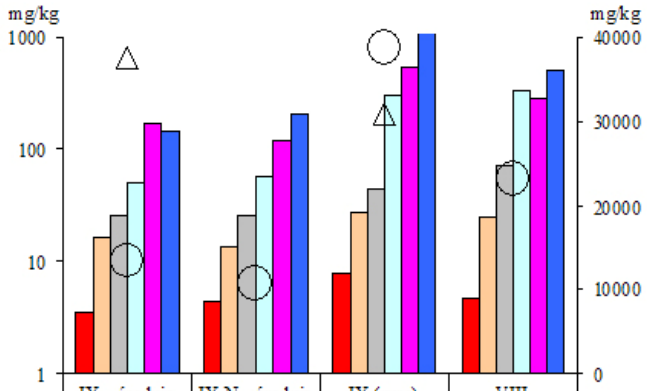
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 12. Struktura składników oraz rozkład zawartości (mapping) wybranych pierwiastków próbki gruntów z warstwy C profilu IX N na obszarze Małego Rynku. Mikroskop skaningowy, powiększenie 2000x.

Fig. 12. Structure of components and contents distribution (mapping) for selected chemical elements for ground sample from layer C in profile IX N within the zone of Small Market

Obecność w przeszłości w obrębie infrastruktury podziemnej Małego Rynku urządzeń doprowadzających wodę i odprowadzających ścieki to szczególnie cenny obiektem badań. Materiał w spągu wykopu VIII, to faktycznie, co sugerowały wcześniejsze ustalenia archeologów, osad denny historycznego cieku, bądź kolektora, o czym świadczą podkoncentrowane ilości metali w stosunku do stwierdzonych w otaczających gruntach (rys. 10). Funkcja nawadniająca bądź odwadniająca teren umożliwiła nagromadzenie w korycie osadów dennych cieków, których skład mineralny i stan zanieczyszczenia metalami ciężkimi odzwierciedla poziom jakości środowiska miejskiego. Jego osady i ich wskaźnikowe poziomy zanieczyszczeń mogą być pomocne w ustaleniach, jaką funkcję ciek pełnił, kiedy i z jakich powodów zanikł i jaka przemysłowa działalność naszych przodków powodowała jego przekształcanie.



	IX - średnia	IX N - średnia	IX (rura)	VIII
Cd	3,42	4,44	7,8	4,7
Cr	15,90	13,42	27,0	25,0
Ni	25,70	26,22	43,5	70,2
Cu	49,13	58,03	300,9	330,0
Pb	170,78	121,49	532,5	283,1
Zn	142,89	205,61	1671,2	496,6
Fe	13317	10658	38763	23195
Mn	649,33	1211,60	201,1	1424,6

Rys. 13. Porównanie zmian koncentracji (mg/kg) metali w gruntach i osadach z wykopów z rejonu Małego Rynku

Fig. 13. Comparison of concentration changes (mg/kg) for metals in grounds and sediments from trenches within the zone of Small Market

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

4. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując można stwierdzić, że badania mineralogiczno-chemiczne ujawniły dużą zmienność składu fazowego i różny poziom zanieczyszczenia gruntów metalami. Podwyższenie koncentracji metali w osadach naturalnych lub sztucznych cieków wskazuje na pozostawanie Małego Rynku w zasięgu aureoli geochemicznej źródła antropogenicznego mającego centrum w Rynku Głównym. Na diagramie (rys. 11) pokazano stopień zanieczyszczenia próbki osadów dennych historycznego cieku z rejonu Małego Rynku (spąg nawarstwień, ok. 250 cm ppt., w profilu nawarstwień wykopu VIII) i osadów kamionkowej rury kanalizacyjnej (w profilu nawarstwień wykopu IX) w stosunku do innych, badanych wcześniej obiektów infrastruktury wodno-kanalizacyjnej z rejonu Rynku Głównego i pl. Wszystkich Świętych [8].

Rys. 14. Porównanie stopnia zanieczyszczenia Pb obiektów infrastruktury wodno-kanalizacyjnej z rejonu Rynku Głównego [8] i jego sąsiedztwa

Fig. 14. Comparison of Pb contamination level for objects of water and sewage infrastructure within the zone of Small Market and its surroundings

Niniejsza praca w pewnym sensie pokazuje przegląd możliwości mineralogiczno-chemicznych metod badawczych, którymi można się posługiwać, przy interpretacji zjawisk mikrostrukturalnych zachodzących w nawarstwieniach, które poddane wnikliwej analizie mogą pomóc archeologom i paleobiologom w odczytywaniu historii i zmian środowiska przyrodniczego, zapisanych w ziemi i mikrozabytkach. Prace będą kontynuowane co umożliwi sformułowanie głębszych wnioski co do genezy Pb w nawarstwieniach Małego Rynku. Wyniki korelujące odczyty archeologów i geologów, przy ogromnej ilości informacji jakie z badań interdyscyplinarnych można sformułować, zapewne poszerzą wiedzę o przemysłowej aktywności i oddziaływaniu człowieka na środowisko i jego samego. Autorzy składają podziękowania wszystkim, którzy umożliwili i pomogli wykonać opróbowanie i badania.

Praca była realizowana w ramach Projektu KBN 1746/T02/2007/32 (18.18.140.563-AGH)

L i t e r a t u r a

[1] B o r o w i e j s k a-B i r k e n m a j e r o w a M., 1975. Kształt średniowiecznego Krakowa. Pociech J. (ed), Cracoviana, Seria I, Zabytki. Kraków, s.311.

[2] J a m k a R., *Kraków w pradziejach. Hensla W.* (Ed) t.16, Biblioteka Archeologiczna 16. Wrocław-Warszawa-Kraków, s.317.

[3] J e l i c z A., 1966. *Życie codzienne w średniowiecznym Krakowie*, Kraków, s.204.

[4] K i r y k F., 1972. *Cechowe rzemiosło metalowe. Zarys dziejów do 1939 r.* Kraków, s.495.

[5] K l u j M., P a w l i k o w s k i M., Z a i t z E., 2006. *Badania mineralogiczne osadów antropogenicznych oraz wybranych materiałów budowlanych odkrytych pod płytą Rynku Głównego w Krakowie*, Materiały Archeologiczne 36, s.189-200.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[6] K ę d a r I., K o m o r o w s k i W., Z e ń c z a k A., 1999. *Ikonografia kościoła Mariackiego, Małego Rynku, ulic Mikołajskiej, Siennej i Św. Krzyża w Krakowie*, Katalog widoków Krakowa. Banach J. (Ed), Kraków, t..2., s.514.
[7] W a r d a s M., P a w l i k o w s k i M., Z a i t z E., 2006. *Systemy średniowiecznej kanalizacji Krakowa jako ochrona przed antropogeniczną modyfikacją środowiska*, Wyd.: Latocha A., Traczyk A. (eds) Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. Metody badań i studia przypadków. s.136-146. Wyd. Gajt. Wrocław.
[8] W a r d a s M., P a w l i k o w s k i M., Z a i t z E., 2006. *Zanieczyszczenie metalami gruntów infrastruktury podziemnej Rynku w Krakowie przyczyną skażenia historycznych osadów wodno-kanalizacyjnych*, VII Konf. N-T „Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych", Kraków, t.2, s.177-188.
[9] W a r d a s M., P a w l i k o w s k i M., Z a i t z E., 2007. *Rozpoznanie historycznych nawarstwień i podziemnej infrastruktury Krakowa, Kazimierza i ich przedmieść*, Roczniki Geomatyki, Polskie Towarzystwo Informacji Przestrzennej, T. V, zesz. 8, W-wa 2007, s.233-247.
[10] W y r o z u m s k i J., 1992. Dzieje Krakowa. Kraków do schyłku wieków średnich. Bieniarzówna J., Małecki J., M. (eds), Kraków,t. 1., s.562.
[11] Z a i t z E., 2004. *Sprawozdanie z badań sondażowych prowadzonych na Rynku Głównym w Krakowie w 2003 r.*, VI Konf. N-T, „Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych", Kraków, s.263-296.
[12] Z a i t z E., 2006. *Sprawozdanie z badań archeologicznych prowadzonych w Krakowie w 2004 roku przy przebudowie nawierzchni płyty Rynku Głównego po zachodniej stronie Sukiennic*, Materiały Archeologiczne, s.36, s.79-142.
[13] Z a i t z E., Z a i t z M., *Badania archeologiczne przy przebudowie nawierzchni Małego Rynku*, Kraków 2007 (folder okol. wystawy z okazji „Nocy Muzeów" prezentowanej w gmachu MAK).
[14] Ż a k i A., 1974. Archeologia Małopolski wczesnośredniowiecznej, Wrocław, s.654.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ