

**Marta Wardas\*, Aleksander Biel\*\***

**WPŁYW AKTYWNOŚCI CZŁOWIEKA NA ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI  
FIZYKOCHEMICZNYCH GRUNTÓW W NAWARSTWIENIACH  
KULTUROWYCH W REJONIE PÓŁNOCNEJ CZĘŚCI MAŁEGO RYNKU  
W KRAKOWIE**

**THE IMPACT OF HUMAN ACTIVITIES ON THE PHYSICOCHEMICAL  
CHANGES IN THE SOIL IN CULTURAL STRATA IN THE AREA  
OF NORTHERN PART OF THE MAŁY RYNEK SQUARE IN KRAKOW**

**Słowa kluczowe:** grunty, nawarstwienia kulturowe, metale ciężkie.

**Key words:** soil, cultural strata, heavy metals.

*Archaeological surveys conducted at the Mały Rynek Square since 2007 made it possible to perform various analyses of the strata soil, like those for heavy metal content (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn and Fe), inorganic anions, pH, electrolytic conductivity and organic matter content. The utmost attention was paid to the changes in the chemical composition of functional levels. The concentrations of heavy metals, particularly Cu and Pb, were discussed in the context of the origin and ways of transport, taking into account the proximity of the Main Market Square. The geochemistry of the strata may yield lots of additional information about how people functioned and the role of objects in the given area.*

*The purpose of geochemical studies was to determine the degree and character of the impact of human activities on the changes in physicochemical properties of the soil in the strata. The soil quality was treated as a representative indicator of historical anthropopression, useful for the determination of the origin and the degree of environmental transformation of our*

---

\* *Dr inż. Marta Wardas – Zakład Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. A. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków; tel.: 12 617 35 57; e-mail: mw@geol.agh.edu.pl*

\*\* *Mgr inż. Aleksander Biel – Zakład Geodezji Środowiskowej, Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; tel.: 22 849 53 51 wew. 279; e-mail: abiel@pgi.gov.pl*

*ancestors. The tests were performed for samples from the archaeological digs IX and IXN. Samples from the southern part of dig IXS and from dig XIS (southern wall) are still being tested. Summarising analysis of Pb and Cu, both in profile IX and IXN, allows determining three extrema, at the depths of 70, 117 and 194 cm below ground level and 144, 194 and 170 cm below ground level, respectively, listing them hierarchically.*

## 1. WPROWADZENIE

Badania archeologiczne na Małym Rynku wykazały obecność dwumetrowej miąższości nawarstwień historycznych, powstałych w tym miejscu m.in. w wyniku istnienia przez kilkadziesiąt lat placu targowego. Już w okresie przedlokacyjnym Mały Rynek był zasiedlony i wykorzystywany gospodarczo, dawniej zwano go Wendetą, Tandetą lub Rynkiem Rzeźnickim [Kędar i in. 1999, Zaitz 2004, 2006, Zaitz, Zaitz 2007]. Wokół rynku biegingy ważne drogi gospodarcze i dojazdowe do międzynarodowych traktów handlowych, a od co najmniej drugiej połowy XIV w. funkcjonowała rozbudowana sieć przewodów wodociągowych, którymi doprowadzano wodę do Rynku. System odprowadzania splukiwanych ścieków z mycia i prania zorganizowany był w postaci biegingących środkiem ulicy, dość prymitywnych, otwartych rynsztoków i kanałów (zlikwidowanych dopiero w XIX w.). Obecność wody w mieście, wobec faktu istnienia, stosunkowo blisko, znacznego źródła ołowiu i miedzi, jakim była Waga Wielka na Rynku Głównym, stwarzała dogodne warunki do łatwego wymywania i przemieszczania się zanieczyszczeń [Jelicz 1966, Wardas i in. 2006a, 2006b]. Miąższość osadów zawierających artefakty, dzięki którym jest możliwe określenie czasu uformowania poziomów nawarstwień, osiąga miejscami 150 cm [Zaitz, Zaitz 2008].

## 2. METODYKA I BADANIA CHEMICZNE NAWARSTWIEŃ

Celem badań jest próba określenia stopnia i charakteru wpływu aktywności człowieka na zmiany właściwości fizykochemicznych gruntów w nawarstwieńiach, zwłaszcza w warstwach z poziomami użytkowymi. Szczególną uwagę zwraca się na obecność w gruntach mikroartefaktów, jak i ekofaktów, gdzie zza te ostatnie uważa się nagromadzenie organicznych lub środowiskowych pozostałości.

Zabytki ruchome i inne elementy obecne w nawarstwieńiach Małego Rynku mogą w sposób znaczący wpływać na właściwości geochemiczne poszczególnych warstw gruntów. Tego typu wystąpienia, których istnienie lub tylko nikłe pozostałości niekiedy mogą ujawniać w gruntach jedynie różnego rodzaju indykatory fizykochemiczne, w pełni i prawidłowo odczytane są pomocne w uszczegółowieniu informacji na temat sposobów wykorzystywania badanego miejsca oraz w ocenie jakości ekosystemu ludzi żyjących w Krakowie, nawet w odległej przeszłości [Wardas i in. 2008]. Badania gruntów wykonano na próbkach pochodzących z dwóch profili nawarstwień historycznych, odsłoniętych w wykopach arche-

ologicznych na Małym Rynku w 2007 r. Opróbowanie zrealizowano wiosną dla czterech o ponad 2 metrowej miąższości odsłoneń, koncentrując się 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, występujące w niernaruszonej sekwencji osady antropogeniczne [Wardas i in. 2008].

Próbki analityczne stanowiły wydzielone na mokro, z użyciem sit plastikowych, frakcje ziarnowe. Większość badań chemicznych przeprowadzono dla frakcji < 0,18 mm. Dodatkowo dla próbek surowych wykonano w wyciągach wodnych badania zawartości anionów nieorganicznych, wartości pH i zasolenia, której miarą jest przewodność elektrolityczna właściwa (PEW). Metodą wyliczenia tzw. strat prażenia (w % wag., wskaźnik LOI) określono zawartość substancji organicznej. Badania wykonano na próbkach z wykopu archeologicznego IX, IXN, a badania próbek z części południowej wykopu IXS i z wykopu XIS (ściana południowa) są w trakcie. Wcześniejszą zgrubną interpretacją wyników badań geochemicznych [Wardas i in. 2008], także dotyczącą próbki z profilu wykopu VIII pochodzącej z jego spągu, gdzie w części środkowej dna biegł prawdopodobnie ciek wodny (?), i osadu z wnętrza kamionkowej, IX-wiecznej (?) rury kanalizacyjnej, określono genezę zanieczyszczenia tych nawarstwień metalami ciężkimi. Z dotychczasowych badań wynika, że odpowiednio opróbowane, zarówno grunty z różnowiekowych poziomów użytkowych, jak i osady pochodzące z obiektów sieci wodnościekowych, można uważać za reprezentatywne i wskaźnikowe dla tego typu rozważań. Wykazane zróżnicowanie stopnia zanieczyszczenia warstw wskazuje na znaczną antropopresję już w okresie średniowiecza. Pod względem archeologicznym w IX wykopie wszystkie warstwy położone poniżej 80 cm od poziomu terenu (ppt) oszacowano jako późnośredniowieczne. Powyżej zalegają warstwy nowożytnie. W wykopie IXN (ścianka północna) poniżej 150 cm od poziomu terenu występują warstwy wczesnośredniowieczne (XIII w.). Nad nimi stwierdzono ok. 50-centymetrowej miąższości nawarstwienie, uformowane w okresie późnego średniowiecza, a nadległe (czyli do poziomu ok. 100 cm poniżej poziomu terenu) warstwy nowożytnie [Zaitz, Zaitz 2008].

W badaniach materiału z nawarstwień historycznych za każdym razem stosuje się jednakową metodykę, dzięki czemu możliwe jest porównywanie wyników badań [Kluj i in. 2006, Wardas i in. 2006a, Wardas i in. 2007]. Z warstw wydzielonych litologicznie lub metrycznie (przy braku wydzieleni litologicznych) pobrano próbki bruzdowe o masie co najmniej ok. 0,5 kg. Ze względu na przeprowadzanie badań zawartości metali ciężkich i anionów opróbowanie rozpoczęto od spągu profilu, w którym w większości przypadków występowała tzw. warstwa calcowa, tj.: „jałowa pod względem archeologicznym warstwa geologiczna, niezawierająca materiału kulturowego”, czyli osad naturalny, przez geochemików traktowany jako niezanieczyszczony antropogenicznie. Dlatego właśnie zawartość pierwiastków w calcu jest uważana za odpowiadającą za lokalne tło geochemiczne. Poszczególne warstwy były numerowane, a próbki pobierane od dołu. Próbnik za każdym razem był czyszczony, przez wielokrotne zagłębianie (oczyszczanie) w piaskach, z niezanieczyszczonej warstwy

calcowej, w celu uniknięcia kontaminacji kolejno pobieranych próbek. Miąższość każdej warstwy mierzono, odnosząc jej poziom głębokości do poziomu terenu.

Badaniami objęto wyłącznie nawarstwienia zawierające materiał archeologiczny umożliwiające ich datowanie. Pominięto przemieszane i znacznie zaburzone nasypy nowożytny.

W laboratorium wykonano pomiary wskaźników fizykochemicznych; odczynu (pH), PEW i 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 (w % wag. LOI) oznaczono metodą wygrzewania przez 12 godzin w temperaturze 600°C, w przybliżeniu odpowiadające zawartości substancji organicznej. Metodą przesiewania na mokro, po 12-godzinym wytrząsaniu i lasowaniu próbek gruntu (dezintegracji agregatów) w wodzie destylowanej, na sitach polietylenowych o średnicach (mm) oczek; 2, 1, 0,5 i 0,18, uzyskano frakcje ziarnowe do badań, określając przy tym ich udziały procentowe (w % wag.). Do badań chemicznych najodpowiedniejsza jest najdrobniejsza z wydzielonych (dobrze odplukana i pozbawiona agregatów) frakcja < 0,18 mm, o najlepszych właściwościach sorpcyjnych dla metali. Inne frakcje są zwykle wykorzystywane do badań mineralogicznych i do obserwacji makroskopowych, mających na celu identyfikację mikroartefaktów [Wardas i in. 2008].

Analizy zawartości metali ciężkich wykonano za pomocą absorpcyjnego spektrometru atomowego (AAS, PYE UNICAM SP9), po uprzednim ich wyekstrahowaniu z próbek (1,0000 g naważki frakcji < 0,18 mm) stężonym kwasem azotowym, w ciągu ich 2-godzinnego gotowania, w temperaturze wrzenia kwasu azotowego – 130°C. W odwirowanym ekstrakcie oznaczano zawartość pierwiastków Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn i Fe. Stosując metodę analizy sitowej ustalono rodzaj gruntu. W zakres analiz wchodził także opis makroskopowy próbek, charakterystyka gruntu i ocena stopnia przepuszczalności, a także określenie zawartości węglanów i wilgotności próbek.

Dla obu profili w tym miejscu stwierdza się także podwyższenie wartości pH, co może wynikać z obecności węglanu wapnia. Badania gruntoznawcze z wykorzystaniem reakcji wskaźnikowej z burzeniem kwasu solnego przy kontakcie z próbką potwierdzają ten fakt. Szczególnie intensywnie reakcja ta zachodziła w warstwach wyodrębnionych na głębokości od 134 do 147 i od 171 do 200 cm poniżej poziomu terenu. Za wartości pH powyżej 7 mogą być jednak także odpowiedzialne obecne w nawarstwieniach fragmenty ówczesnych materiałów budowlanych, do których pokrywania było używane wapno palone. Wcześniejsze badania mineralogiczne [Wardas i in. 2008] ujawniły w gruntach omawianych poziomów obecność okruchów węgla, które mogły powstać po spaleniu drewna lub roślin, ich nagromadzenie może także alkalizować środowisko. Uwzględniając wszystkie wcześniej rozpatrywane czynniki, podjęto próbę oceny, czy można uznać wpływ aktywności człowieka za główną przyczynę zmian właściwości fizykochemicznych gruntów w nawarstwieniach kulturowych, w rejonie północnej części Małego Rynku w Krakowie. Próbowano tym samym

ustalić, czy jakość gruntów nawarstwień archeologicznych może być wskaźnikiem do określenia genezy i stopnia antropopresji na środowisko naszych przodków. Ocena zawartości poszczególnych metali sprowadza się do ich odniesienia do lokalnego tła geochemicznego. W odniesieniu do nawarstwień archeologicznych za wartości tzw. tła geochemicznego są uznawane zawartości metali w tzw. calcu, czyli naturalnej warstwie, odpowiednio obu profili archeologicznych, który w granicach Starego Miasta w Krakowie stanowią przeważnie naturalne piaski aluwialne, zalegające w obrębie Małego Rynku, na głębokości mniej więcej 230 cm poniżej poziomu terenu.

### 3. KONKLUZJE

Najbardziej interesujące jest zinterpretowanie rozmieszczenia w profilach ołowiu (Pb) i miedzi (Cu), bowiem te pierwiastki z całą pewnością były wprowadzane przez naszych przodków w wyniku funkcjonowania historycznej gospodarki Krakowa. Grunty z profilu IX wykazują maksymalne zawartości ołowiu na głębokości 90 cm i miedzi na poziomie 194 cm poniżej poziomu terenu, w profilu IXN natomiast odpowiednio zawartości tych pierwiastków w warstwie 144 cm i 182 cm poniżej poziomu terenu. Kumulacja Pb w wykopie IX jest blisko 2-krotnie większa niż w IXN, Cu natomiast niemal identyczna. Poziomy koncentracji Cu w stosunku do zawartości w calcu, także są zbliżone i nie przekraczają 10 ppm, natomiast jak się wydaje 3-krotnie wyższa niż w IXN zawartość 61 mg Pb/kg w calcu profilu IX, może wynikać z migracji tego pierwiastka z warstw nadległych. Sumarycznie analizowane Pb i Cu pozwalają na wyznaczenie zarówno w profilu IX, jak i w profilu IXN trzech ekstremów, odpowiednio wymieniając je hierarchicznie na głębokości 70, 117 i 194 cm poniżej poziomu terenu oraz 144, 194 i 170 cm poniżej poziomu terenu. W przebiegu zmienności sumy koncentracji Fe i Mn zauważa się w profilu IX dwa ekstrema na głębokości 235 cm i 117 cm poniżej poziomu terenu, a w IXN trzy, tj. 194, 121 i 173 cm poniżej poziomu terenu. Analizowanie pozostałych metali w profilu IX pozwala na wyróżnienie maksimum na głębokości 117 i 70 cm poniżej poziomu terenu, oraz w IXN – 170, 182 i 121 cm poniżej poziomu terenu. Przy próbie ustalenia, czy odpowiedzialne za kumulacje są jakieś inne wskaźniki gruntów analiza przebiegów zmienności zasolenia gruntów pozwoliła na stwierdzenie, że z pewnym przybliżeniem przebiegi te odzwierciedlają zróżnicowanie ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Zmienność zasolenia w profilu IX powiela zmienność udziału w tym profilu substancji organicznej, czego jednak nie daje się zaobserwować w odniesieniu do profilu IXN, ponieważ ten w zasadzie w całej miąższości wykazuje podobny poziom nasycenia rozpuszczalnymi w wodzie solami, odpowiedzialnymi za wartość wskaźnika PEW, zwanego przewodnictwem. Zwrócić należy uwagę na konieczność pomiaru stężeń anionów nie bezpośrednio w próbce, lecz w sporządzonych z próbek wyciągach wodnych, ponieważ zmienny stopień zawodnienia gruntów bardzo intensywnie wpływa na wyniki przewodności. Z kolei jednak uwalnianie jonów z próbek wynika ze stopnia rozdrobnienia gruntów, a także zasole-

nie może wywoływać zjawisko koagulacji, wpływając na zjawisko słabszego przechodzenia do roztworu związków rozpuszczalnych w wodzie. Udział natomiast substancji organicznej, zwłaszcza w formie rozpuszczalnej w wodzie, zwiększa stopień zakwaszenia roztworów, oddziałując na uwalnianie jonów. Metodyka pomiaru pH, a zwłaszcza przewodnictwa i stężenia anionów nieorganicznych, polegająca na pewnej standaryzacji pomiaru, wymaga jednak wykonania zawiesiny wodnej o jednakowej gęstości. Zarówno składniki naturalne, jak i antropogeniczne, obecne w nawarstwieniach z jednej strony kształtują pH poszczególnych warstw, z drugiej odpowiadają za tzw. właściwości buforujące. Ta cecha gruntów wynika głównie z występowania węglanów, które przy napływie kwaśnych roztworów rozpuszczają się, utrzymując wartość pH w zakresie odczynu lekko zasadowego. Taka wartość pH sprzyja zatrzymywaniu metali ciężkich w gruntach. Przebieg zmienności pH w profilach w zasadzie nie koreluje z tendencjami wzrostów i spadków innych wskaźników. Jedynie, z pewnym przybliżeniem, malejące wartości pH w profilu IX pokrywają się ze zmniejszającym się stopniem zanieczyszczenia gruntów. W profilu IXN pH wykazuje trzy maksima, na głębokości 121, 173 i 238 cm poniżej poziomu terenu. Można z pewnym przybliżeniem stwierdzić, że jego zmienność powiela nieco zmienność zawartości substancji organicznej. Takiej prawidłowości nie zaobserwowano w profilu IX.

Analiza czynników wpływających zarówno na zawartość metali ciężkich, jak i innych cech gruntów, które mogą implikować ich zdolność do kumulowania zanieczyszczeń, nasuwa wnioski, że interpretacja wyników badań fizykochemicznych, w aspekcie ustalania charakteru wpływu człowieka na jakość nawarstwień, nie jest łatwa. Do prawidłowego odczytania historii i zmian środowiska przyrodniczego zapisanych w ziemi i mikrozabytkach, przy tak dużej zmienności dotyczącej genezy formowania się nawarstwień historycznych, konieczne jest wykonywanie większej liczby analogicznych badań. W rejonie Starego Miasta w Krakowie, pojedyncze stanowisko archeologiczne ujawnia olbrzymią zmienność układów nawarstwień, zawierających różne materiałowo artefakty. Prace będą nadal kontynuowane.

***Podziękowanie: Autor składa 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).***

## PIŚMIENNICTWO

- BIEL A. 2008. Geneza zmiennych poziomów kumulacji ołowiu w historycznych nawarstwieńiach Krakowa, Praca dyplomowa, AGH.
- JELICZ A. 1966. Życie codzienne w średniowiecznym Krakowie. Kraków: 204.
- KĘDAR I., KOMOROWSKI W., ZEŃCZAK A. 1999. Ikonografia kościoła Mariackiego, Małego Rynku, ulic Mikołajskiej, Siennej i Św. Krzyża w Krakowie. W: Katalog widoków Krakowa. Banach J. (Ed), Tom 2. Kraków: 514.

- 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.
- WARDAS M., PAWLIKOWSKI M., ZAITZ E. 2006a. Systemy średniowiecznej kanalizacji Krakowa jako ochrona przed antropogeniczną modyfikacją środowiska. W: Latocha A., Traczyk A. (eds). *Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. Metody badań i studia przypadków*: 136 – 146. Wyd. Gajt. Wrocław.
- WARDAS M., PAWLIKOWSKI M., ZAITZ E. 2006 b. Zanieczyszczenie metalami gruntów infrastruktury podziemnej Rynku w Krakowie przyczyną skażenia historycznych osadów wodno-kanalizacyjnych. VII Konferencja Naukowo-Techniczna: „Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych”. Kraków 31 maja – 2 czerwca 2006 r., t. 2: 177 – 188.
- WARDAS M., ZAITZ E., PAWLIKOWSKI M. 2007. Rozpoznanie historycznych nawarstwień i podziemnej infrastruktury Krakowa, Kazimierza i ich przedmieść. *Roczniki Geomatyki* t. v, zeszyt 8, Polskie Towarzystwo Informatyki Przestrzennej. Warszawa: 33–247.
- WARDAS M., PAWLIKOWSKI M., BIEL A., ZAITZ E., ZAITZ M. 2008. Geneza zmiennych poziomów kumulacji ołowiu w historycznych nawarstwieńiach Małego Rynku w Krakowie, VIII Konferencja Naukowo-Techniczna: Inżynieryjne Problemy Odnowy Staromiejskich Zespołów Zabytkowych, 28 – 30 maja 2008 r., Kraków: 1–15.
- ZAITZ E. 2004. Sprawozdanie z badań sondażowych prowadzonych na Rynku Głównym w Krakowie w 2003 r. VI Konferencja Naukowo-Techniczna: Inżynieryjne problemy odnowy staromiejskich zespołów zabytkowych 24–27 listopada 2004 r., Kraków: 263–296.
- ZAITZ E. 2006. 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., ZAITZ M. 2007. Badania archeologiczne przy przebudowie nawierzchni Małego Rynku w 2007 roku, (folder okolicznościowej wystawy z okazji „Nocy Muzeów” prezentowanej w gmachu MAK). Kraków.
- ZAITZ E., ZAITZ M. 2008. Badania archeologiczne przy przebudowie nawierzchni Małego Rynku w Krakowie. VIII Konferencja Naukowo-Techniczna: Inżynieryjne Problemy Odnowy Staromiejskich Zespołów Zabytkowych, 28 – 30 maja 2008 r. Kraków: 1–9.