UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA GEOLOGIE

Využití fosfátové analýzy při studiu archeologických objektů z doby římské

Diplomová práce

Bc. Zuzana Lenďáková

Environmentální geologie (N 1201)

Prezenční studium

Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský Ph.D.

Konzultant práce: Mgr. Balázs Komoróczy Ph.D.

Květen 2013

Prohlášení

„Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a s použitím literatury uvedené v seznamu literatury.“

V Olomouci dne 10. května 2013 Bc. Zuzana Lenďáková

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala všem, kteří mě při tvorbě mojí diplomové práce podporovali. Především děkuji mému vedoucímu RNDr. Petru Sulovskému Ph.D. za to, že se vedení mé diplomové práce ujal a za jeho cenné rady. Také mému konzultantovi Mgr. Balázsovi Komoroczymu Ph.D. z Archeologického ústavu AV ČR Brno, v. v. i. za možnost zapojit se do jeho výzkumného projektu "Krátkodobé tábory římské armády na Moravě a v Dolním Rakousku: multidisciplinární výzkum - standardní metodika - nová historická interpretace" (reg. č. M300011201), jehož jsou části této práce výstupem. Mgr. Marku Kalábkovi za možnost odebrání vzorků na lokalitě Olomouc – Neředín. Ing. Lence Veverkové za její pomoc při laboratorních analýzách. A v neposlední řadě děkuji mojí rodině a přátelům za jejich optimismus.

1. Obsah

1. OBSAH 4

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE 6

2. ÚVOD 8

FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA A JEJÍ VYUŽITÍ V ARCHEOLOGII 9

2.1. HISTORIE FOSFÁTOVÉ ANALÝZY 9
2.2. PRINCIP VYUŽITÍ FOSFÁTOVÉ ANALÝZY 10
2.3. MOŽNOSTI VYUŽITÍ FOSFÁTOVÉ ANALÝZY 11
2.3.1. Prospekce ve velkém měřítku 11
2.3.2. Vymezení oblasti výzkumu 12
2.3.3. Vnitřní funkční analýza 12
2.3.4. Výzkum pohřebišť 12
2.3.5. Vertikální průzkum 13

3. FOSFOR V PŮDĚ 13

3.1. KOLOBĚH FOSFORU V PŮDĚ 13
3.2. ANTROPOGENNÍ OBOHACENÍ FOSFOREM 17
3.3. FORMY FOSFORU V PŮDĚ A JEJICH VYUŽITELNOST V ARCHEOLOGII 18
3.3.1. Fosfor v roztoku (P_{lab}) a dostupný fosfor (P_{av}) 19
3.3.2. Organický fosfor (P_{org}) 20
3.3.3. Anorganický fosfor (P_{in}) 21
3.3.4. Primární fosfor (P_{min}) 22
3.3.5. Celkový fosfor (P_{tot}) 22
3.4. VLIVY NA SÍLU RETENCE PŮDNÍHO FOSFORU 23
3.4.1. Fyzikální faktory 23
3.4.2. Chemické faktory 24
3.4.3. Vliv času 25

4. METODY VYUŽÍVANÉ KE STANOVENÍ OBSAHU FOSFORU 26

4.1. LABORATORNÍ MĚŘENÍ 27
4.1.1. Metody extrakce fosfátů z půdy 27
4.1.2. Stanovení obsahu fosforu ve výluhu 29
4.1.3. Metoda postupné extrakce fosfátů 29
4.2. TERÉNNÍ MĚŘENÍ 31

5. METODIKA PRÁCE 33

5.1. VÝLUH V KYSELINĚ DUSIČNÉ 33
5.2. FRAKCIONACE ANORGANICKÉHO FOSFORU 35

6. LOKALITY A VÝSLEDKY 36

6.1. MUŠOV 37
6.1.1. MNII_8/12_s1 38
6.1.2. MNII_8/12_s2 41
6.2. PŘIBICE 44
6.2.1. PR 1_1_1 44
6.2.2. PR 3_1_1 50

6.2.3. PR 2_1_1 *53*
6.2.4. PR 2_2_1 *56*
6.3. VRÁBLE 57
6.3.1. VR_2/9/12 *59*
6.3.2. VR_1/10/12 *62*
6.4. OLOMOUC - NEŘEDÍN 64
6.4.1. NR_profil *65*
7. DISKUZE A INTERPRETACE **66**
8. ZÁVĚRY **72**
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY **75**

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Zuzana Lenďáková
Název práce: Bc.
Typ práce: diplomová
Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie
Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský Ph.D.
Rok obhajoby práce: 2013
Abstrakt: V rešeršní části této práce je podán přehled historie využití fosfátové analýzy, jsou zde uvedeny možnosti jejího využití v archeologii. Je popsán výskyt fosforu v půdě a způsoby obohacení půdy o fosfor. Jsou představeny jednotlivé typy půdního fosforu a vztahy mezi nimi. Dále je v rešeršní části podán přehled metod a činidel využívaných ke stanovení půdního fosforu. Praktická část diplomové práce je zaměřena na využití fosfátové analýzy při výzkumu a interpretaci krátkodobých římských táborů, konkrétně jejich opevnění – příkopů. K výzkumu byly použity vzorky půdy ze tří lokalit v ČR (Mušov, Přibice a Olomouc – Neředín) a jedné v SR (Vráble). Ke stanovení obsahu celkového fosforu ve vzorcích je použita metoda výluhu v kyselině dusičné a u jednoho profilu z lokality Přibice i metoda frakcionace anorganického fosforu.
Klíčová slova: fosfor, fosfát, fosfátová půdní analýza, celkový fosfor, frakcionace anorganického fosforu, římské krátkodobé tábory, doba římská
Počet stran: 77
Počet příloh: 0
Jazyk: čeština

Bibliographic identification

Autor’s first name and surname: Zuzana Lenďáková
Title: Bc.
Type of thesis: master
Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology
Supervisor: RNDr. Petr Sulovský Ph.D.
The year of presentation: 2013
Abstract: Summary of history and ways of using the phosphates analysis are given in literature review part of this paper. The phosphorus soil cycle and ways of enrichment of phosphorus in soil are described. The individual types of phosphorus in soil and relationships between them are presented. Further, summary of methods and reactants used in measurement of soil phosphorus is given. The practical part of this paper is focused on phosphate analysis applied in research and interpretation of temporary Roman camps, specifically on their fortification – the trenches. For measurement of total phosphorus amount were used samples of soil from three sites in Czech Republic (Mušov, Přibice and Olomouc – Neředín) and one site in Slovak Republic (Vráble). Measurement of phosphorus was

realized using the nitric acid leaching method and for one of profiles from Přibice, method of fractionation of inorganic phosphorus was used.
Keywords: phosphorus, phosphate, soil phosphates analysis, total phosphorus, fractionation of inorganic phosphorus, temporary Roman camps, Roman Period
Number of pages: 77
Number of appendices: 0
Language: Czech

2. Úvod

Od doby, kdy O. Arrhenius ve 30. letech minulého století objevil souvislost mezi starými lidskými sídlišti a zvýšeným obsahem fosfátů v půdě, se stala fosfátová analýza nedílnou součásti řady archeologických výzkumů po celém světě. Její využití bylo od té doby prokázáno mnoha výzkumníky v řadě situací, např. při výzkumu pohřebišť (Ernée a Majer 2009), při výzkumu rozlehlých sídlišť a interpretaci funkcí jednotlivých objektů v nich (Parnell et al. 2002; Terry et al. 2000) nebo při výzkumu starých zemědělských znaků v krajině (Eidt 1977; Leonardi et al. 1999).

Cílem této diplomové práce bude, v rešeršní části, podat přehled jejího historického využití a možností využití fosfátové analýzy v konkrétních situacích. Poskytnout informace o půdním fosforu samotném a o různých formách půdního fosforu, které se vyskytují v půdě. Dále informovat o způsobech obohacování půdy o fosfor (i antropogenních) a poskytnou přehled metod a činidel, která k tomu mohou být využita.

Praktická část této práce bude zaměřena na možnosti využití fosfátové analýzy při studiu a interpretaci objektů pocházejících z doby římské tzv. krátkodobých táborů římské armády, konkrétně při výzkumu jejich opevnění – příkopů s hrotitým dnem, při jejichž výzkumu dosud nebyla fosfátová analýza použita. U těchto krátkodobých táborů nelze uvažovat o dlouhodobém vlivu lidské činnosti na lokalitě, tak jak je tomu u jiných archeologických objektů (sídlišť, pohřebišť atd.), proto bude fosfátová analýza při jejich výzkumu spíše využita při hledání společných znaků v jejich výplni. Hlavními cíly aplikace fosfátové analýzy na tyto objekty bude snaha odpovědět na otázky 1. Jakým způsobem došlo k zániku těchto objektů 2. Zda byl u příkopu přítomen i val a 3. Zda je fosfátová analýza jako metoda při studiu těchto objektů přínosná.

Fosfátová půdní analýza a její využití v archeologii

2.1. Historie fosfátové analýzy

Fosfor jako prvek je unikátní v tom, že je citlivým a stálým indikátorem lidské aktivity (Holliday a Gartner 2007). V místech, která byla delší dobu vystavena lidské aktivitě, dochází k nárůstu množství fosforu v půdě a tím k vytvoření trvalého chemického znaku, jenž může být z půdy odstraněn jen její erozí. Mapování fosforem antropogenně obohacených míst se tak stalo populární metodou nápomocnou k nalezení lokalit, na kterých by bez jiných zjevných znaků nebyla předešlá lidská činnost patrná (Terry et al. 2000).

Švéd O. Arrhenius byl prvním, kdo na souvislosti mezi zvýšeným obsahem fosforu v půdě a historickým osídlením upozornil. Při vytváření pedologických map v 30. letech minulého století ve Švédsku zjistil, že půdy z oblastí středověkého osídlení mají v porovnání s okolními půdami zvýšené úrovně fosforu (Wells 2004).

V roce 1940 byl dalším, kdo publikoval práci zaměřenou na rychlé laboratorní stanovení půd z opuštěných sídelních lokalit W. Lorch (Eidt 1973).

Po Lorchově práci došlo jen k málo pokrokům ve vývoji fosfátové analýzy, především kvůli složitosti chemismu fosforu a absence relativně jednoduché kvantitativní metody. Ke změně došlo až v 60. letech v USA, kdy znečištění řek, jezer a mořské vody fosfáty vedlo ke snaze lépe porozumět chemismu fosfátu, způsobům jeho retence a porozumění odlišným typům, a přispělo tak ke zlepšení metod pro detekci fosfátů v půdě (Eidt 1984).

Dalším byl F. Feigl, který představil kapkovou zkoušku, rychlou metodu ke stanovení fosfátů v půdě. Tato metoda byla kvůli problémům s nedostatečnou citlivostí a toxicitou použitých chemikálií překonána v roce 1961 H. Gundlachem. Gundlach ve své metodě nahradil k redukci používaný benzidin kyselinou askorbovou, čímž vytvořil poměrně stabilní, netoxickou a rychlou metodu. Gundlachův test značně usnadnil detekci opuštěných sídelních oblastí v Evropě, bez obvyklé nutnosti pátrání po artefaktech (Eidt 1973).

V 70. a 80. letech minulého století byly publikovány další práce, které značně přispěly k důležitému metodologickému vzestupu. Mezi nejvýznamnější autory těchto prací se řadí např. R. C. Eidt (Eidt 1973, 1977) nebo W. I. Woods (Eidt a Woods 1974; Woods 1975, 1977), kteří do běžné praxe uvedli mimo jiné frakcionaci fosfátů nebo používání chromatografie. Tyto základní metody pak byly mnoha vědci upravovány a rozvíjeny, tak aby je bylo možno využít za různých půdních podmínek (Wells 2004).

V České republice se fosfátovou půdní analýzou zabýval v 60. letech J. B. Pelikán (Pelikán 1955) a v roce 1984 představil svoji relativní metodu fosfátové půdní analýzy A. Majer (Majer 1984). Metoda je u nás ve velké míře využívána dodnes (M. Ernée 2005; M. Ernée a A. Majer 2009).

Využití fosfátové analýzy za účelem objevení lidmi dříve osídlených oblastí se stalo od doby svého objevu významným v celé řadě archeologických prací. Svědčí o tom velké množství metod, které byly ke stanovení fosfátu v půdě vyvinuty (nověji např. Bjelajac 1996; Terry et al. 2000) a variabilita archeologických situací, při kterých je možné fosfátovou půdní analýzu uplatnit.

2.2. Princip využití fosfátové analýzy

Geofyzikální a geochemické metody jsou v archeologii využívány již řadu let. Jednou z geochemických metod, která se v archeologii hojně uplatňuje je prospekce půdních fosfátů (Persson 1997). Fosfátová půdní analýza je metodou, která slouží ke stanovení obsahu fosfátů[1] v půdě (Eidt 1977).

Primárním předpokladem pro její využití je povrchová depozice organického materiálu obsahujícího sloučeniny fosforu. Přičemž během lidského osídlení daného místa docházelo k navyšování této depozice, a tím k ukládání většího množství fosfátů. Před příchodem chemického hnojení využívaného v zemědělství to byla právě lidská aktivita v sídelních oblastech, která byla hlavním zdrojem navyšování depozice fosfátu z organické hmoty, případně fosfátu pocházejícího z kostí (Schlezinger a Howes 2000).

Lidské sídelní aktivity vedoucí k ukládání většího množství organické hmoty byly před příchodem chemického hnojení například ustájení a chov

[1] V půdě existuje fosfor jako fosfátový iont. Některé organické fosforové komponenty v půdě ale nemají podobu fosfátu, nicméně termín „fosfát“ se může využívat při popisu celého množství fosforu v půdě (Bethel a Maté in Holliday a Gartner 2007).

dobytka, hnojení pomocí organických zbytků a ukládání zbytků potravin a odpadu v okolí lidských příbytků. Velkým zdrojem fosfátu jsou také kosti a krev, díky nimž se zvýšené koncentrace fosfátů nachází i v okolí rituálních míst a pohřebišť (Terry et al. 2000).

Změny koncentrace fosfátů v půdě, jež se na těchto místech zachovaly, nám mohou hodně napovědět o předešlých osídleních, pokud dojde v přírodě ke změně nebo úplnému odstranění fyzických stop po lidské aktivitě (Eidt 1977).

2.3. Možnosti využití fosfátové analýzy

Přestože je v posledních letech snaha využívat fosfátovou analýzu pro stanovení ve vertikálních profilech archeologických lokalit, z největší části je fosfátová analýza využívána v horizontálním kontextu v rámci jedné vrstvy uloženin (Rypkema et al. 2007).

Při horizontálním stanovení je možné uplatnit fosfátovou analýzu třemi způsoby odlišnými hlavně podle velikosti měřítka použitého při odběru vzorků. Jsou to **prospekce ve velkém měřítku**, **vymezení oblasti výzkumu** a **vnitřní funkční analýza** (Rypkema et al. 2007).

2.3.1. Prospekce ve velkém měřítku

Zahrnuje systematické sbírání a analyzování vzorků půdy napříč územím o rozloze stovek hektarů a následné pozorování a popis lokálně zvýšených koncentrací fosfátu, které by naznačovaly přítomnost staré lidské aktivity. Pro podobné účely vznikla technika fosfátové analýzy už pro práci O. Arrhenia ve 20. letech a W. Lorcha ve 40. letech minulého století (Rypkema et al. 2007). Další možností využití tohoto způsobu prospekce je, jak uvádí Parnell et al. (2002), zkoumání starých hospodářských zvyků v krajinné archeologii.

Prospekce ve velkém měřítku je jen zřídka využívaná, a to kvůli nutnosti analyzovat velké množství vzorků, což je náročné jak časově tak finančně. Proto je fosfátová analýza doporučována spíše jako metoda pro výzkum vnitřních vztahů na lokalitě dříve nalezené pomocí jiné mapovací techniky (Craddock at al. 1985 in Rypkema et al. 2007).

2.3.2. Vymezení oblasti výzkumu

Je založeno na odebírání vzorků s přesně stanovené sítě okolo míst se zvýšeným obsahem fosfátů. Složí tak k přesnému stanovení jejich okrajů a tím i vymezení plochy staré lidské aktivity na daných lokalitách (Rypkema et al. 2007).

2.3.3. Vnitřní funkční analýza

Odhaluje zvýšené koncentrace fosfátů uvnitř větších známých oblastí lidské aktivity. V oblastech se starověkými sídlišti to mohou být podle Rypkemy et al. (2007) například smetiště nebo stání pro dobytek, cesty, zásobnice, přípravny jídla atd…

Například Parnell et al. (2002) ji využívali při korelaci chemických vlastností půdy (obsahu fosfátů a stopového množství kovů Cu, Fe, Mn, Hg, Pb, Zn) s prostorovým rozmístěním artefaktů uvnitř známé lokality, kdy pomocí chemických analýz byly na lokalitě v Piedras Negras odhaleny důležité znaky, které nebyly patrné z rozmístění artefaktů v objektu. Jednalo se například o vymezení zastřešené oblasti. Dále se fosfátová analýza ukázala jako užitečná při identifikaci oblastí spojených s přípravou jídla a řemeslné výroby a také neocenitelná k odhalení vztahů mezi vrstvami kulturních uloženin a k nim se vztahujících oblastí se zvýšenými obsahy fosfátu.

2.3.4. Výzkum pohřebišť

Významné využití fosfátové analýzy je i při výzkumu pohřebišť obsahující hroby bez dochovaných ostatků nebo hroby s ostatky uloženými v neanatomické poloze. Zde slouží k identifikaci pozůstatků po rozkladu lidských těl. K tomuto účelu fosfátovou analýzu využili Ernée a Majer (2009), kteří za pomoci fosfátové analýzy rozpoznali na pohřebišti celkem čtyři způsoby pohřbívání. Regulérní pohřby těl, pohřbívání kosterních pozůstatků bez měkkých tkání v anatomické poloze nebo jinak uspořádané, prázdné hroby s pouze symbolickým významem a prázdné hroby s pozitivní fosfátovou anomálií, ale bez kosterních pozůstatků, které byly pravděpodobně vyzvednuty poté, co došlo k zetlení měkkých tkání a poté znovu uloženy nějakým jiným způsobem.

2.3.5. Vertikální průzkum

Při vertikálním průzkumu může být fosfátová analýza užitečná například k rozlišování jednotlivých vrstev uloženin v rámci kulturního souvrství, kde lze s její pomocí odlišit jednotlivé horizonty lidské aktivity (Ernée 2005).

Nebo jak uvádí Leonardi et al. (1999), může být vhodnou metodou k rozpoznání pohřbených historických orných půd, kdy srovnání obsahu celkového a organického fosfátu může napovídat o využití půdy k zemědělským účelům.

3. Fosfor v půdě

V systému půda/biota je na kontinentech obsaženo přibližně 122 600 Tg fosforu z čehož 98% (120 000 Tg) je zadrženo v různých formách v půdě. Výměna fosforu mezi biotou a půdou je poměrně rychlá, doba zdržení fosforu v biotě je v průměru 13 let, naopak průměrná doba zdržení fosforu v půdě je 600 let (G. M. Filippelli in Kohn et al. 2002).

3.1. Koloběh fosforu v půdě

Ačkoli je fosfor hojně zastoupeným prvkem jak v organismech, tak ve vodě, půdě a horninách, nikdy se nevyskytuje elementární, ale pouze v podobě sloučenin, a to vlivem jeho extrémní reaktivnosti se vzdušným kyslíkem (Busman et al. 2002; Eidt 1984).

Primární obsah fosfátů v půdě vzniká zvětráváním podložních hornin, vždy se jedná o anorganický, který je uzavřený v krystalové mřížce původních minerálů rozptýlených v půdě. (Eidt 1984). Nejvýznamnějším zdrojem fosforu v půdě je zvětrávání minerál apatitu. Zvětrávání apatitových minerálů je výsledek jejich reakce s rozpuštěným oxidem uhličitým (G. M. Filippelli in Kohn et al. 2002):

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 4CO_2 + 3H_2O \rightarrow 5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4HCO_3^-$$

Jak uvádí Filippelli in Kohn et al. (2002), do půdy může být fosfor z minerálních zrn uvolňován několika procesy:

1. Snižováním pH vlivem CO_2 vyskytujícího se v blízkosti rozkládající se organické hmoty a kořenových vláken, které má za následek

rozpouštění P-nosných minerálů a uvolňování fosforu do prostoru kořenových pórů.

2. Vlivem organických kyselin uvolňovaných kořeny rostlin, které také mohou rozpouštět minerály skupiny apatitu a uvolňovat fosfor do pórových prostor v půdě.

V živých organizmech je fosfor přítomný jak v podobě organických sloučenin, tak v podobě anorganického fosfátu v rostlinných a živočišných tkáních a v kostech živočichů (Eidt 1984). V tab. 1 jsou uvedena procenta elementárního fosforu obsažená v různých částech živočišných těl. V tab. 2 je uvedeno množství fosforu obsaženého v tělech různých druhů zemědělských plodin.

Orgány a tělní tekutiny	**% P**
Kosti	**23,5**
Játra	**22,1**
Plíce	**21,3**
Mozek	**21,2**
Krev	**4,5**
Mléko	**8,3**
Žluč	**4,6**

Tabulka 1: Procenta elementárního fosforu obsažená v různých orgánech a tělních tekutinách stanovená analýzou popela (podle Eidt 1984).

Plodina	Elementární P (Kg/Ha)
Kukuřice	**6,8**
Pšenice	**8,1**
Žito	**7,7**
Oves	**4,4**
Ječmen	**6,0**
Bavlna	**7,0**
Čirok	**11,7**
Pohanka	**6,6**
Průměr	**7,3**

Tabulka 2: Přibližné množství elementárního fosforu obsaženého v běžných zemědělských plodinách (Waggaman in Eidt 1984).

Po odumření živých organizmů a jejich uložení do půdy je organický fosfor uvolňován a z větší části přeměňován do stabilní pevné anorganické formy, nebo je začleněn do více stabilní formy organického materiálu – půdní organické hmoty (Busman et al. 2002).

Proces přeměny organického fosforu na anorganický je označován jako mineralizace. Velký podíl na rozkladu organického fosforu a jeho mineralizaci mají mikroorganismy. Tento proces probíhá rychleji v dobře prohřátých a vlhkých půdách (Busman et al. 2002). Na fixaci fosforu do anorganické formy mají velký podíl i reakce s hydrolyzovanými oxidy železa a hliníku, v menší míře se sloučeninami vápníku a hořčíku, při kterých dochází ke vzniku nerozpustných stabilních forem fosfátů (Sjöberg 1976).

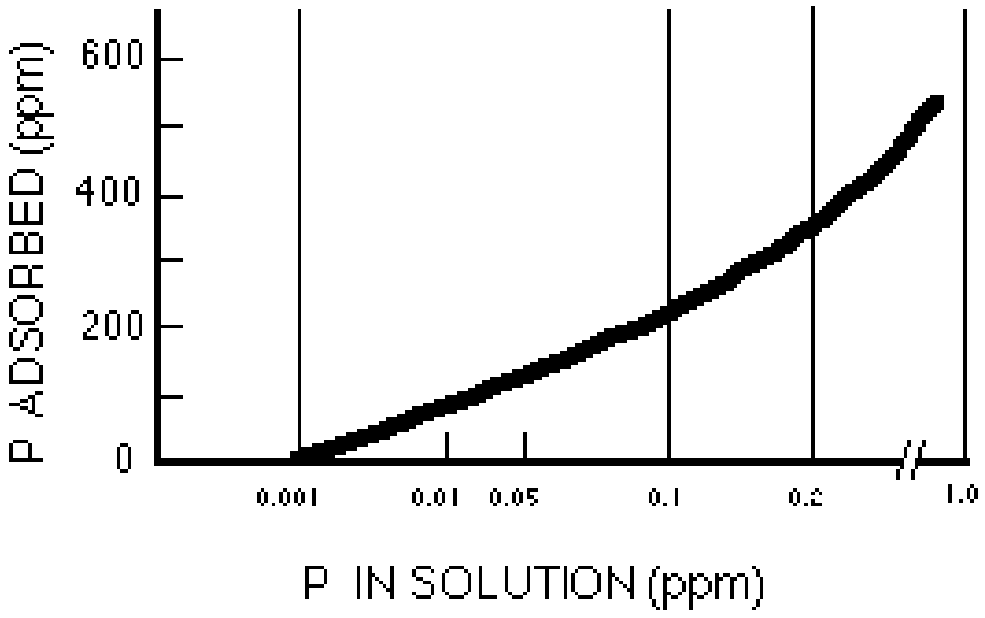
Především sloučeniny železa, hliníku a vápníku mají největší podíl na fixaci anorganických forem fosfátu z tkání rostlinných a v menší míře i živočišných těl, jejich vzájemná reaktivita je tak velká, že anorganický fosfát je téměř okamžitě fixován na místě jeho depozice do půdy (Eidt 1984).

Anorganický fosfát obsažený v kostech ve formě hydroxylapatitu [$Ca_5(PO_4)_3OH$] je v půdním roztoku s alkalickým nebo mírně kyselým pH jen slabě rozpustný, jelikož zde dochází k ustálení rovnováhy Ca^{2+} a PO_4^{3-} iontů s molekulami hydroxylapatitu na povrchu kostí. K uvolňování hydroxylapatitu

z kostí tak dochází ve větší míře jen v prostředí s kyselejším pH, kde jsou uvolněné ionty PO_4^{3-} vysráženy s ionty železa a hliníku, za vzniku nerozpustných fosforečnanů (strengit a variscit) (White a Hanus 1983).

Takto zmineralizovaný fosfát je v půdě značně stabilní a k jeho ztrátě dochází v největší míře při erozi půdy, v níž je obsažen a v mnohem menší míře vlivem vody protékající skrz půdu (Busman et al. 2002).

Fosfor se v půdě nachází i ve volné formě v roztoku, odkud je čerpán rostlinami, nebo v tzv. dostupné (aktivní) podobě, kdy jsou fosfátové ionty z půdního roztoku adsorbovány na povrchu malých půdních částic nebo tvoří snadno rozpustné anorganické sloučeniny s prvky jako je vápník, hliník a železo. Pokud dochází k většímu ukládání organické hmoty do půdy (rozklad odumřelých těl rostlin, hnojení), dochází i k navyšování obsahu fosforu v půdním roztoku, a tím přímo úměrně k navyšování množství dostupného fosforu (závislost fosforu v roztoku a dostupného fosforu je znázorněna na obr. 1.

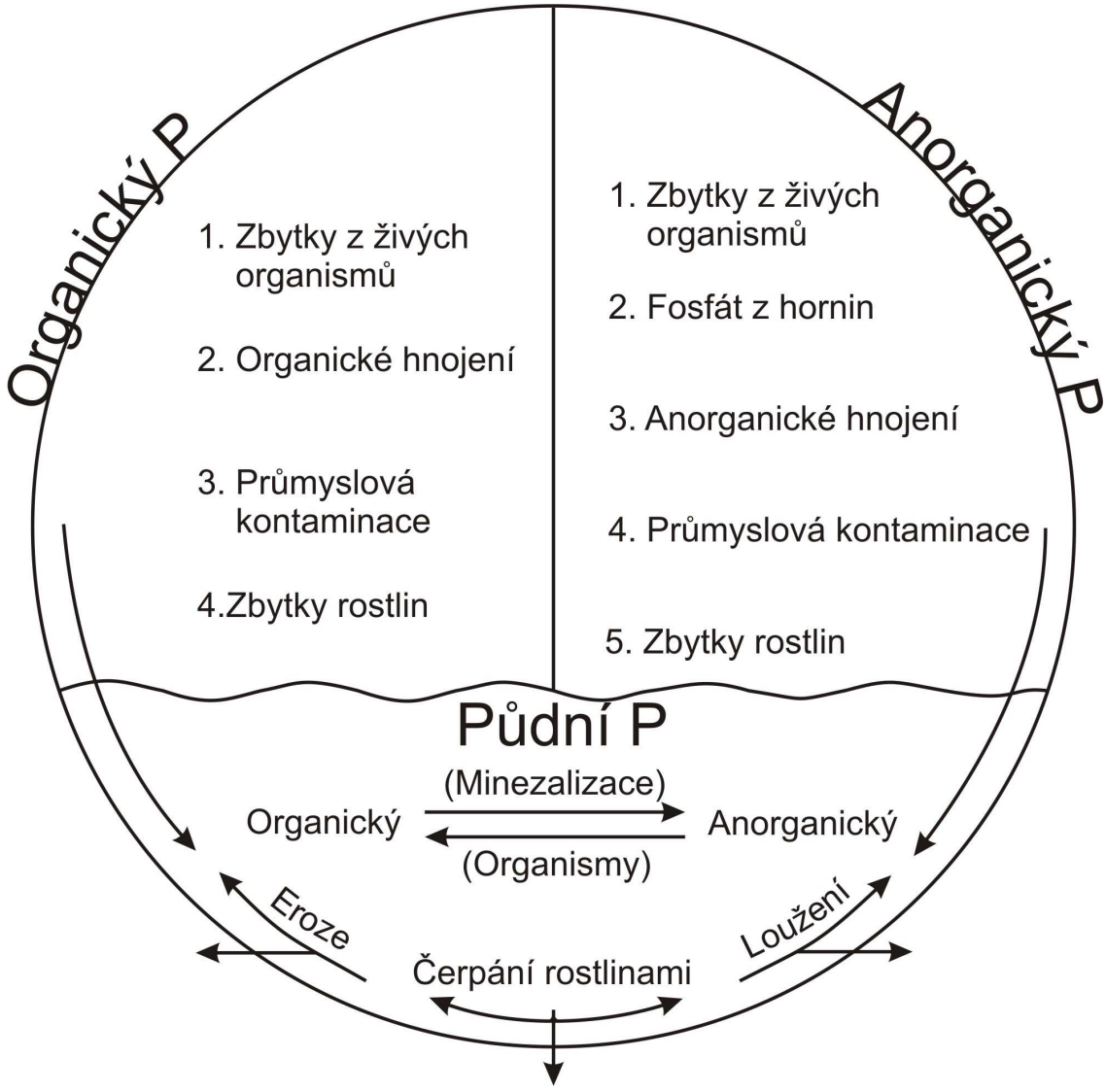


Obrázek 1: Grafické znázorněnízávislosti mezi dostupným fosforem (P adsorbed) a fosforem v roztoku (in solution) (Busman et al. 2002).

Naopak v době, kdy dochází k intenzivnímu odběru fosforu z půdního roztoku (během růstu rostlin), slouží dostupný fosfor jako jeho zdroj a je do roztoku opět uvolňován. Schopnost dostupného fosforu doplňovat půdní roztok je to, co činí půdu úrodnou (Busman et al. 2002).

Fosfor, který je nezbytný pro růst rostlin, se hromadí v jejich tělech a ve formě organických zbytků se po odumření rostlinných tkání navrací zpět do půdy.

Koloběh fosforu v půdě je graficky znázorněn na obr. 2.



Obrázek 2: Koloběh fosforu v půdě (upraveno podle Eidt 1984)

3.2. Antropogenní obohacení fosforem

Vlivem lidské činnosti na půdu dochází ke změnám v jejím chemickém složení. Měřítko těchto změn závisí jak na klimatických faktorech, tak na vlastnostech půdy samotné (Leonardi et al. 1999).

Hlavními chemickými prvky uvolňovanými do půdy s lidskou činností jsou uhlík, dusík, sodík a fosfor a dále také draslík, vápník, hořčík, síra, měď a zinek (Holliday a Gartner 2007; Leonardi et al. 1999). Z těchto prvků je ale fosfor

dalece nejspolehlivějším chemickým ukazatelem spojovaným s lidskou aktivitou, jelikož jednou deponovaný do půdy zůstává ve většině případů na místě původního uložení, a na rozdíl od ostatních jmenovaných prvků vykazuje jen minimální horizontální a vertikální migraci (Leonardi et al. 1999).

Lidská aktivita může mít charakter úmyslného a neúmyslného obohacování půdy o fosfor. Za neúmyslné obohacení může být považována běžná lidská činnost spojená s přípravou jídla, krmením a ustájením zvířat, odhazováním odpadků, pohřbíváním těl atd. Úmyslným obohacováním půdy je myšleno její hnojení a zkvalitňování pro farmářské účely, přidáváním organických odpadů, hnoje, moči, humusu, popele a v moderní době i umělých hnojiv (Eidt 1984).

Jak uvádí Eidt (1984) přídavek fosforu do půdy z produktů lidských těl je poměrně intenzivní a různorodý. Lidské tělo obsahuje okolo 1500 g fosforu z čehož jen malé procento je tvořeno fosforem organickým. Vylučováním lidské tělo vyprodukuje asi 2,5 g elementárního fosforu na dospělého člověka za den, z toho je asi 60-80 % tvořeno močí a 20-40 % výkaly.

Eidt (1984) dále uvádí teoretický příklad, kdy skupina 10 rodin (25 dospělých a 25 dětí) může za den vyprodukovat přibližně 94 g elementárního fosforu. Celkové množství fosforu přidaného do půdy je ale větší, jelikož antropogenní depozice fosfátu je ovlivněna mnoha faktory, jako je například velikost obytné plochy, plocha pastvin nebo farmářských polí což je závislé na způsobu hospodaření (farmaření, chov dobytka).

3.3. Formy fosforu v půdě a jejich využitelnost v archeologii

Výzkumy, které během minulého století probíhaly v oblasti půdního fosforu, mají za následek velké množství termínů, které se v této oblasti využívají. Přičemž pochopení rozdílů mezi formami půdního fosforu a extrakcí nebo frakcionací těchto forem je klíčem k porozumění jednotlivým formám v archeologickém kontextu (Holliday a Gartner 2007).

Existuje několik kategorií půdního fosforu, které mohou být podle Hollidaye a Gartnera (2007) rozděleny na základě několika kritérií:

a) Podle chemismu na fosfor **organický** (P_{org}), **anorganický** (P_{in}) a **celkový** (P_{tot}).
b) Na základě biologického cyklu na fosfor **volný** (P_{lab}), **dostupný** (P_{av}) a **okludovaný** (P_{oc})
c) Podle názvu frakcí získaných sekvenční extrakcí (např. Ca-P, Fe-P)

Holliday a Gartner (2007) také uvádějí, že jednotlivé typy, jako jsou například fosfor volný a dostupný, mohou být některými autory zaměňovány, nebo pro ně mohou být používány i jiná označení jako např. fosfor v půdním roztoku, rozpustný, nevázaný, neuzavřený fosfor. Přičemž tyto názvy nemusí vždy znamenat to samé. Např. rozpustný fosfor nemusí být nezbytně rozpuštěn v roztoku.

3.3.1. Fosfor v roztoku (P_{lab}) a dostupný fosfor (P_{av})

Rozpuštěný fosfor je v půdě přítomen jen ve velmi malém množství, které je ovšem nezbytné pro růst rostlin, jež ho pomocí kořenů z půdního roztoku čerpají (Busman et al. 2002; Leonardi et al. 1999).

V půdním roztoku je přítomna jak anorganická forma fosforu (ortofosfát), tak fosfor organický. Rostlinné kořeny jsou ale schopny čerpat pouze anorganickou formuosforu - ortofosfát (Busman et al., 2002). V půdě je lehce stanovitelný pomocí některých slabých činidel (Holliday a Gartner 2007).

Součástí dostupného fosforu (P_{av}) jsou formy, jež jsou slabě adsorbovány na malé půdní částice, lehce rozpustné anorganické formy fosforu vázané na prvky jako vápník a hliník a organická forma fosfátu (Busman et al. 2002). Stejně jako fosfor v půdním roztoku je poměrně lehce stanovitelný extrakcí pomocí slabých chemických činidel, jako jsou například hydrogenuhličitan sodný nebo některé hydroxidy (Holliday a Gartner 2007).

V počátcích vývoje půdní fosfátové analýzy se stanovením těchto frakcí zabývala celá řada autorů (Arrhenius 1931; Lorch 1940; Solecki 1951; Dietz 1956), kteří čerpali z metod vyvinutých pro zemědělské účely, kde slouží pro sledování dostupnosti fosforu rostlinám. Díky těmto výzkumům existuje v dnešní době velké množství metod pro stanovení těchto lehce dostupných forem fosforu, využitelných v archeologii (Holliday a Gartner 2007; Woods 1977). Jelikož z celkového obsahu fosforu v půdě (P_{tot}) činí asi 1-3% (což je velmi proměnlivé v závislosti na vegetačním období), existují jisté výhrady

k interpretaci výsledků těchto analýz v archeologickém kontextu, a nemusí tak být nejvhodnějším indikátorem lidské aktivity. Například používání rozdílných extraktantů pravděpodobně vede k získání odlišných hodnot dostupného fosforu (Holliday a Gartner 2007). Další nevýhodou u těchto stanovení je sezónní proměnlivost množství dostupného fosforu v půdě (na jaře je v půdě menší množství než na podzim) (Eidt 1984).

Měření dostupného fosforu přináší lepší výsledky v oblastech se sušším klimatem, než v oblastech s klimatem vlhčím, kde může být interpretace mírně problematická vzhledem k tomu, že nejslaběji vázané formy fosforu získaje mohou uvolňovat už při promývání půdy vodou (Holliday a Gartner 2007). Eidt (1984) uvádí, že dostupný fosfor může odrážet depozici antropogenního fosforu, ale jeho měření je vhodnější, pokud se jedná spíše o nedávná, relativně intenzivní osídlení.

3.3.2. Organický fosfor (P_{org})

Organický fosfor koluje přes všechny živé organismy mikroby, rostliny a živočichy, takže když jsou jejich zbytky uloženy v zemi, mineralizací postupně dochází k přeměně malých množství organického fosforu na fosfor anorganický (Eidt 1977). Rychlost mineralizace je závislá na mikrobiální aktivitě, která je obecně rychlejší u prohřátých a vlhkých půd, a na přítomnosti iontů vápníku, hliníku a železa v závislosti na pH půdy (Busman et al. 2002; Sjöberg 1976).

Organický fosfor reprezentuje velkou část z celkového množství fosforu v půdě. Leonardi et al. (1999) uvádí rozmezí 5-95%, zatímco Holliday a Gartner (2007), toto rozmezí zmenšují na 20-80%. V půdě se nachází jak rozpuštěný v půdním roztoku, tak sorbovaný na povrchu půdních částic. Běžnými sloučeninami zastupující organický fosfor jsou inositol fosfát, nukleové kyseliny a fosfolipidy. Sloučeniny organického fosforu mají schopnost se silně vázat na jílové minerály a organickou hmotu v půdě, čímž se stávají dlouhodobě velice stabilní (Holliday a Gartner 2007).

Jelikož je organický fosfor produkovaný i lidskou aktivitou, může být ve větší míře detekován i ve starých sídelních oblastech. Vyšší poměr organického fosforu oproti anorganickému je zřejmě spojen s ukládáním posklizňových zbytků (Holliday a Gartner 2007). Jak uvádí Eidt (1984), rostliny

na rozdíl od zvířecích těl obsahují větší množství organického fosforu než anorganického. Procentuelní poměr organického a anorganického fosforu v různých zemědělských plodinách je uveden v tab. 3.

Plodina	% organického P	% anorganického P
Sušené sojové boby	0,632	**0,017**
Vigna	0,509	**0,023**
Bavlník	1,401	**0,078**
Pšenice	**0,378**	**0,038**

Tabulka 3: Porovnáni procentuelního obsahu organického a anorganického elementárního fosforu v různých zemědělských plodinách (podle Eidt, 1984).

Leonardi et al. (1999) ve své práci zjistili, že orné půdy (současné i starověké) mají procentuelní zastoupení organického fosforu oproti celkovému nižší, než půdy člověkem neovlivněné. Tento poměr je způsoben neustálým odběrem fosforu rostlinami (a mikroorganismy), které jsou následně sklizeny (organický fosfor z jejich těl se do půdy nedostává) a dochází tak k permanentnímu úbytku organického fosforu, což jasně svědčí o vlivu zemědělské činnosti na tyto půdy.

I přes využití výzkumu organického fosforu na starých zemědělských lokalitách, není v archeologii stanovení organického fosforu příliš běžné. Toto pravděpodobně souvisí s nálezy kosterních pozůstatků na většině archeologických lokalit, kde dochází současně k uvolňování fosforu z kostí, a proto je zde častěji využíváno stanovení fosforu anorganického (Holliday a Gartner 2007).

3.3.3. Anorganický fosfor (P_{in})

Archeologické lokality vykazují v porovnání s přirozenými půdami zvýšené obsahy anorganického fosforu (Holliday a Gartner 2007). Nejvíce extrakčních metod používaných v geoarcheologii je zaměřeno právě na stanovení anorganického fosforu, který je podle Eidta (1977), lepším indikátorem lidské aktivity než například fosfor dostupný nebo celkový. Stejně tak Holliday a Gartner (2007) považují anorganický fosfor za jeden z nejlepších indikátorů lidské aktivity.

Anorganický fosfor se v půdě nachází jak ve formě dobře rozpustných sloučenin, které mohou v závislosti na množství rozpuštěného fosforu v roztoku přecházet do P_{av} (zde jsou přítomny ve formě orthofosfátových iontů $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}), tak ve formě vysoce stabilních nerozpustných fosfátů vápníku (např. hydroxylapatitu ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), hliníku (variscit) nebo železa (strengit, vivianit) (Busman et al. 2002; Holliday a Gartner 2007).

Jak už bylo uvedeno, proces vzniku těchto stabilních forem se nazývá mineralizace, podílí se na ní půdní mikroorganismy a postupné reakce s půdními ionty, při kterých vznikají nerozpustné sloučeniny fixované v půdě a nedostupné pro čerpání rostlinnými kořeny (Busman et al. 2002).

3.3.4. Primární fosfor (P_{min})

Dalším typem fosforu z hlediska teoretické klasifikace je fosfor primární, tedy ten fosfor, který je nedílnou součástí půdy, kam se dostává vlivem rozkladu horninového podloží. Obsah přirozeného fosforu je značně variabilní a jeho množství ve vzorku odpovídá typu hornin a typu půdy, ve kterém je analyzován.

Při určování koncentrace antropogenního fosforu je tedy nutné nejdříve stanovit pozaďovou hodnotu fosforu, tedy takového, který je prodanou danou oblast výzkumu přirozený (Leonardi et al. 1999; Sjöberg 1976).

3.3.5. Celkový fosfor (P_{tot})

Celkový fosfor označuje souhrn všech dříve zmiňovaných forem fosforu. Jeho stanovení se v archeologii začala užívat v 80. a 90. letech 20. století. Analýzy celkového fosforu jsou limitovány velkými časovými nároky a používáním silných a koncentrovaných činidel, jako jsou například kyselina sírová nebo kyselina chlorovodíková. Tyto metody ovšem i přes silná reakční činidla nejsou schopny vylouhovat všechen fosfor vázaný v minerálech. S objevem ICP technologie (metoda indukčně vázaného plazmatu) došlo k rozvoji relativně rychlé a bezpečné metody měření celkového fosforu. ICP spektrometrie se používá především pro multiprvkové analýzy, pro stanovení samotného fosforu nejsou příliš ekonomické. Stanovení celkového fosfor se nejčastěji využívá při stanovení obsahu organického fosforu. V tomto případě se jeho množství stanovuje jako rozdíl mezi fosforem celkovým a

anorganickým. Měření celkového fosforu jako ukazatele lidské aktivity není příliš vhodné vzhledem k tomu, že zahrnuje i minerální fosfor, který může být v některých oblastech vyšší než antropogenně obohacený fosfor a může tak překrývat jeho úrovně (Holliday a Gartner 2007)

3.4. Vlivy na sílu retence půdního fosforu

Dynamika půdního fosforu je poměrně komplikovaná. Koloběh fosforu v půdním systému je vlivem lidské aktivity ještě složitější. Zatímco některé lidské aktivity úroveň půdního fosforu zvyšují, jiné mohou být fosforově neutrální nebo mohou způsobovat odčerpávání sloučenin fosforu z půdy. Tyto trendy mohou být ovlivněny jak lokálními vlastnostmi půdy, tak environmentálními podmínkami (Holliday a Gartner 2007).

Výskyt jednotlivých forem fosforu, jejich redistribuce a vzájemné interakce mohou být ovlivněny přídavkem organické hmoty do půdy, mikrobiální aktivitou, zvětráváním nebo zemědělským využitím půdy. Citlivost fosfátů k rozpouštění, desorpci a přeměně je ovlivněna mnoha faktory, mezi které patří například minerální obsah půdy, obsah organické hmoty, pH, půdní vlhkost a velikost půdních částic (Holliday a Gartner 2007).

Tyto odlišné půdní podmínky vedou k tomu, že stejný druh lidské aktivity ve dvou rozdílných prostředích má za následek velmi odlišné půdní fosforové znaky (Holliday a Gartner 2007).

3.4.1. Fyzikální faktory

a. **Velikost půdních částic** má velký vliv na schopnost půdy vázat fosfor. Obecně platí, že velmi jemnozrnná až středně zrnitá půda má větší schopnost adsorbovat fosfor než půda hrubozrnná. Počet a účinnost fosfátových receptorů je přímo úměrná ploše povrchu částic. Jílové částice v jemnozrnných půdách mají větší povrch než částice písku s větší velikostí zrn a menším povrchem, které jsou obsažené v půdách hrubozrnných. Jílové částice mají také vyšší náboj než spíše inertní částice písku, což způsobuje, že jsou více reaktivní. V důsledku toho dochází u jílových částic k rychlejšímu spojování s organickou hmotou a vytváření organo-minerálních

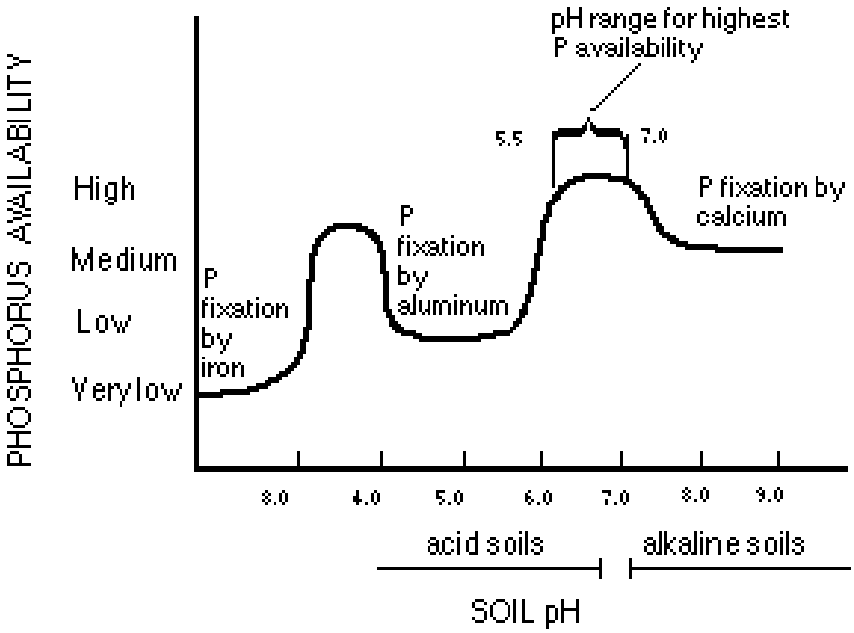
komplexů s vysokým obsahem fosforu (Busman et al. 2002; Holliday a Gartner 2007).

b. **Půdní vlhkost** má vliv na rozpustnost půdního fosforu a jeho mobilizaci prostřednictvím chemických a biologických mechanismů. V lépe odvodňovaných půdách je retence anorganického fosfátu lepší než u půd hůře odvodňovaných, například v příbřežních oblastech. V špatně odvodňovaných půdách dochází k redukci železitých kationtů Fe^{3+} na kationty železnaté Fe^{2+}, což vede k uvolňování fosforu. Vlhkostní podmínky v půdě mají vliv na dekompozici vegetace, utváření organických kyselin a mikrobiální aktivitu, které mají zase vliv na hodnoty fosforu v půdě, jeho rozpustnost, sorpci a mobilizaci (F. Iyamuremye in Holliday a Gartner 2007).

3.4.2. Chemické faktory

a. **Chemické složení** půdy může významně ovlivňovat schopnost retence půdního fosforu. Pro fixaci fosforu v půdě je nezbytná přítomnost iontů železa, hliníku a vápníku, které s fosfátovými ionty vytváří nerozpustné anorganické sloučeniny (např. Pelikán 1955, Eidt 1984). Velký význam má přítomnost hydroxyoxidů železa, hliníku a manganu, které mají velkou vaznou kapacitu způsobenou jejich obrovským povrchem a početnými delokalizovanými pozitivně nabitými místy (G. M. Filippelli in Kohn et al. 2002). Hydroxyoxidy železa a hliníku jsou ve větší míře přítomny v jílech a jílovitých půdách a společně s jílovými minerály jsou důležité pro retenci fosforu (holliday a Gartner 2007).

b. Reakce fixující fosfor v půdě mohou probíhat v téměř celém rozsahu **pH stupnice**, ale největší význam mají v alkalickém prostředí při pH vyšším než 7,3 a v kyselém prostředí v pH pod 5,5. V rozmezí pH 6 až 7 je fosfát nejvíce dostupný, což vede k nejefektivnějšímu využití fosforu rostlinami (obr. 3) (Busman et al. 2002; Holliday a Gartner 2007).



Obrázek 3: Ovlivnění dostupnosti fosforu vlivem půdního pH (Busman et al. 2002).

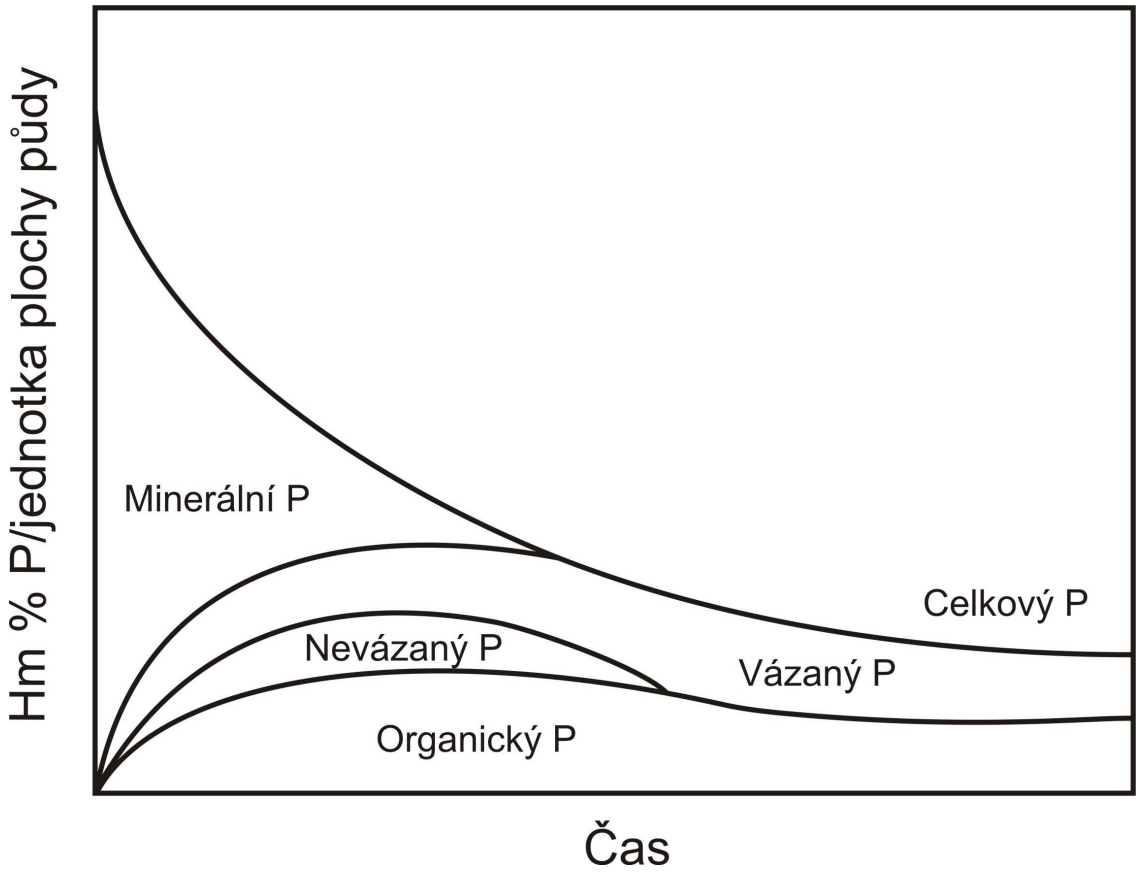
V alkalickém prostředí je dominantním vápenatý kationt (Ca^{2+}), který reaguje s fosforem za postupného vzniku dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého ($CaHPO_4.2H_2O$), oktokalcium fosfátu ($Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$) a hydroxylapatitu ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Postupné vytvoření každé sloučeniny má za následek snížení rozpustnosti a tím i dostupnosti fosforu pro rostliny.

V kyselém prostředí jsou dominantními ionty hlinitý (Al^{3+}) a železitý (Fe^{3+}). Postupnými reakcemi dochází nejdříve ke vzniku amorfních fosfátů hliníku a železa, někdy s nimi může vznikat i malé množství fosfátu vápníku. Amorfní formy fosforu postupně přechází do sloučenin podobným krystalickému variscitu (hlinitý fosfát) a strengitu (železitý fosfát). Tyto reakce mají také za následek postupné snižování rozpustnosti a dostupnosti fosforu (Busman et al. 2002).

3.4.3. Vliv času

Vliv času na obsah jednotlivých forem fosforu v půdě je značný. V nezvětralém nově exponovaném litosférickém povrchu je téměř všechen fosfor přítomen v minerálech apatitu. Působením času a postupným vývojem půdy přechází fosfor více a více z minerální formy do ostatních. S vývojem

půdy dochází postupně ke snižování obsahu celkového fosforu a posun v procentovém zastoupení méně stabilních forem (nevázaný P) k formám stabilním (vázaný P) (G. M. Filippelli in Kohn et al. 2002; Holliday a Gartner 2007). Grafické znázornění vývoje jednotlivých forem fosforu v čase je ukázáno na obr. 4.



Obrázek 4: Model změn v geochemii půdního fosforu v čase, ukazuje přeměnu minerální formy fosforu do nevázané a organické formy, před ustálením převahy vázané a organické formy fosforu (G. M. Filippelli in Kohn et al. 2002).

4. Metody využívané ke stanovení obsahu fosforu

Stanovení fosforu mohou probíhat jak přímo v terénu, během archeologických prací, tak v laboratoři. Jelikož se citlivost laboratorních a terénních metod liší je možné je dále rozdělit na kvalitativní (většina metod používaných při terénních pracích) a kvantitativní (laboratorní).

4.1. Laboratorní měření

Jak uvádí Holliday a Gartner (2007), v literatuře bylo publikováno přes 50 obecných metod ke stanovení fosfátů v půdě, z čehož lze zhruba 30 aplikovat v archeologickém výzkumu. Nejvíce těchto metod je zaměřeno na extrakci fosfátů z půdy, protože právě tyto metody slouží k uvolnění fosfátů přidaných do půdy.

Existují dva základní kroky laboratorní stanovení fosforu (Holliday a Gartner 2007):

a. extrakce fosforu z půdy
b. měření obsahu fosforu ve výluhu

4.1.1. Metody extrakce fosfátů z půdy

Základní myšlenka extrakce fosforu ze vzorku spočívá v uvolnění vazeb, kterými jsou fosfátové molekuly vázány na své hostitele. K tomuto lze použít celou řadu činidel například $HClO_4$, Na_2CO_3, H_2SO_4, HF pro stanovení celkového fosforu; NH_4Cl, NH_4F, NaOH, $NaHCO_3$, H_2SO_4, HCl pro postupnou frakcionaci anorganického fosforu nebo slabší činidla jako jsou organické kyseliny citrónová a octová, zředěná kyselina chlorovodíková pro extrakci dostupného fosforu. Schopnost jednotlivých činidel uvolnit fosfor z jeho vazeb závisí na jejich koncentraci, množství použitého činidla a síle s jakou jsou schopny se v roztoku ionizovat nebo disociovat (Holliday a Gartner 2007; Kovar 2009).

Existují rozdílné přístupy k extrakci fosforu, které Holliday a Gartner (2007) shrnují do šesti základních skupin. Ty zahrnují extrakci volného, organického, anorganického a celkového fosforu; stanovení fosforu pomocí přenosných půdních technik a stanovení obsahu celkového fosforu pomocí ICP (Inductively Coupled Plasma).

Přehled činidel, která je možné použít při extrakci jednotlivých forem fosfátů je uveden v tab. 4.

Forma fosforu	Metoda (typ použitých činidel)	Poznámky
Celkový fosfor (P_{tot}) (kolorimetricky)	Tavení s uhličitanem sodným (Na_2CO_3)	
	Tavení s hydroxidem sodným (NaOH)	
	Výluh v kyselině chloriské ($HClO_4$)	
	Výluh v kyselině sírové (H_2SO_4)-peroxidu vodíku (H2O2)-kyselině fluorovodíkové (HF)	
	Oxidace s bromnanem sodným (NaOBr), rozpuštěným ve zředěné kyselině sírové (H_2SO_4)	
	Žíhání při 240℃ (550℃) a extrakce kyselinou chlorovodíkovou (HCl)	
	Žíhání při 550℃ a extrakce 2% kyselinou citrónovou ($C_6H_8O_7$) a kyselinou chlorovodíkovou (HCl) ve vápenitých půdách	
	Extrakce varem v kyselině sírové (H_2SO_4)	
	Extrakce koncentrovanou kyselinou sírovou (H_2SO_4) a kyselinou dusičnou (HNO_3)	
Celkový fosfor (P_{tot}) ICP	Výluh v kyselině chlorovodíkové (HCl) a dusičné (HNO_3)	
	Výluh v kyselině dusičné (HNO_3) a fluorovodíkové (HF)	
	Výluh v kyselině fluorovodíkové (HF)	
	Extrakce kyselinou dusičnou (HNO_3)	
	Výluh v kyselině dusičné a kyselině chloristé (HNO_3-$HClO_4$)	
Celkový anorganický fosfor metodou frakcionace (kolorimetricky) (P_{in})	Frakcionace podle Chang & Jackson	Zahrnuje celkem 8 stupňů extrakce, původně navržena pro pedologii
	Frakcionace podle Eidta	Vychází z metody Chang a Jacksona, upravena na 3 stupně
	Frakcionace podle Hedleye	Vychází z metody Chang a Jacksona, upravena na 7 stupňů
Organický fosfor (P_{org})	Extrakce kyselinou sírovou (H_2SO_4) pro P_{in}; tavení při 550℃ s H_2SO_4 pro P_{tot}	$P_{org}=P_{tot}-P_{in}$
	Extrakce koncentrovanou kyselinou sírovou (H2SO4) a zředěným hydroxidem sodným (NaOH) pro P_{in}; výluh v kyselině chloristé ($HClO_4$)	$P_{org}=P_{tot}-P_{in}$
Volný a extrahovatelný fosfor (P_{av}) (kolorimetricky)	Extrakce kyselinou chlorovodíkovou (HCl)	
	Extrakce kyselinou chlorovodíkovou (HCl) v ultrazvukové lázni	
	Extrakce varem kyselinou sírovou (H_2SO_4)	
	Extrakce kyselinou octovou (CH_3COOH)	

	Extrakce kyselinou octovou (CH_3COOH) + NH_4F + NH_4Cl	
	Extrakce vodou nebo zředěným slaným roztokem $CaCl_2$	
	Extrakce hydrogenuhličitanem sodným ($NaHCO_3$)	
	Extrakce 0,1M HCl a 0,03M NH_4F v poměru 1:17 půda/roztok	
	Extrakce kyselinou citronovou ($C_6H_8O_7$)	

Tabulka 4: Přehled forem fosfátů a různých typů činidel a jejich směsí používaných k extrakci fosfátů z půdy (upraveno podle Holliday a Gartner 2007).

4.1.2. Stanovení obsahu fosforu ve výluhu

Samotné stanovení obsahu fosforu v extraktu lze provést nejčastěji pomocí kolorimetrie, ICP a rentgenové fluorescence.

Hlavní myšlenkou při využití kolorimetrie je vytvoření modře zbarvené sloučeniny fosfátu s molybdenanem, odstín modrého zbarvení je potom přímo úměrný obsahu fosfátu ve frakci, která byla extrahována (Holliday a Gartner 2007).

Analýza ICP-MS (Inductively coupled plasma – Mass spectroscopy) je relativně rychlou a přesnou metodou, která je v dnešní době běžně využívanou laboratorní metodou v geoarcheologickém průzkumu. Slouží pro stanovení celkového fosforu ve vzorku společně s ostatními prvky při tzv. multiprvkové analýze (Holliday, Gartner 2007). Vzorek půdy je extrahován kyselinou a vzniklý výluh je vstřikován do proudu argonového plynu o teplotě asi 10000 K. Při této teplotě je vzorek okamžitě atomizován a tvoří plasmu sestávající se z ionizovaných atomů, emitujících světelné záření, které se uvolňuje při jejich návratu do základního stavu. Emitované záření je vedeno do spektrometru, kde dochází k identifikaci a stanovení množství jednotlivých iontů podle jejich hmotnosti a velikosti jejich náboje (Holliday a Gartner 2007).

4.1.3. Metoda postupné extrakce fosfátů

Samostatnou kapitolou laboratorních stanovení je metoda postupné extrakce fosforu (frakcionace anorganického fosforu). Tento postup byl využíván hlavně v pedologii pro analýzu retence fosforu v půdě, zjišťování role fosforu při iontové výměně v půdě, sledování rozdílu mezi volným a okludovaným půdním fosforem a ke sledování přeměny fosforu pocházejícího

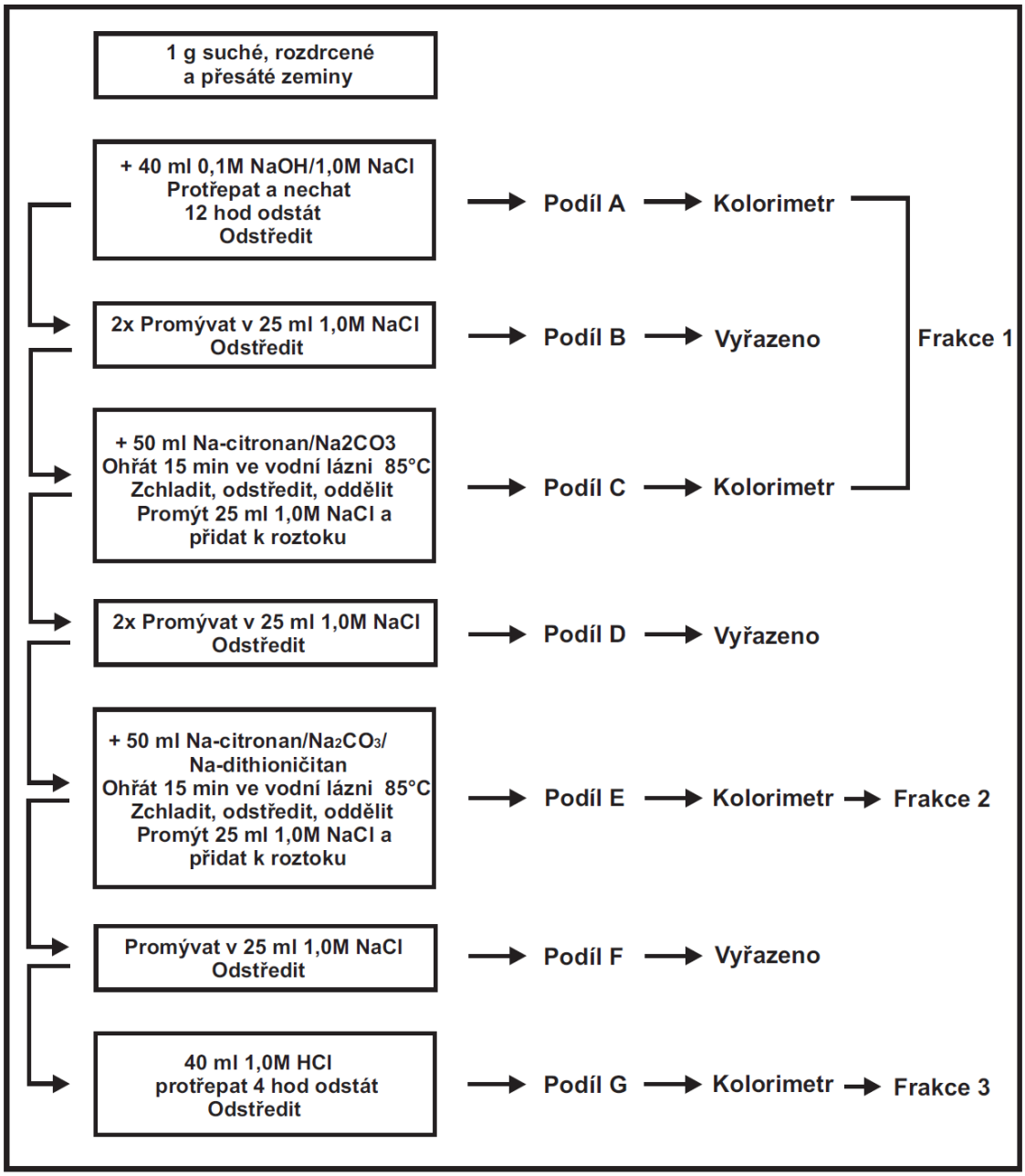
z umělých hnojiv v půdě (Eidt 1977; Holliday a Gartner 2007). Pro archeologii byl základní postup popsaný Changem a Jacksonem (1957) upraven Eidtem (1977).

Původní postup se skládal ze sedmi kroků, které zahrnovaly postupné vymývání a extrakci fosfátů podle typu a síly jejich vazeb na půdní částice (např. Al-P, Fe-P, Ca-P). K vymývání a extrakci sloužily roztoky různě silných kyselina a zásad (např. hydroxid sodný, kyselina sírová, směs citronanu sodného a dithioničitanu sodného, tavení v uhličitanu sodném) (Eidt 1977).

Celková frakcionace podle Changa a Jacksona (1957) se však Eidtovi (1977) jevila jako příliš zdlouhavá a náročná pro stanovení antropogenního fosforu. Proto původní frakcionaci upravil a vyřadil některé kroky a použil tři základní stupně pro stanovení antropogenního fosfátu:

1. Jednoduše extrahovatelný fosfát. Složený hlavně ze skupin Al-P a Fe-P sorbovaných na uhličitan vápenatý, který zastupuje okamžité množství fosfátu přítomné v půdním roztoku. K extrakci takto vázaného fosfátu Eidt (1977) použil hydroxid sodný a směs citronanu sodného a uhličitanu sodného. Tento podíl nazval NaOH + CB frakce.
2. Pevně vázaný nebo uzavřený fosor, který je v půdě absorbovaný nebo je začleněný v hlinitých a železitých oxidech a hydroxyoxidech. Tato forma je extrahována směsí činidel citronanu sodného uhličitanu sodného a dithioničitanu sodného. Tento podíl se nazývá CBD frakce.
3. Okludovaný vápenatý fosfát a apatit extrahovaný kyselinou chlorovodíkovou. Tento podíl se nazývá HCl frakce.

Na obr. 5 je vidět schéma původního Chang - Jacksonova postupu a znázornění tří frakcí, které použil pro analýzu Eidt.



Obrázek 5: Schéma postupu při kvantitativní frakcionaci fosfátů (podle Eidt 1977).

4.2. Terénní měření

Hlavní výhodou terénních měření je především jejich jednoduchost, rychlost a schopnost kvalitativně rozlišit fosforové úrovně při prospekci lokalit (prospekce ve velkém měřítku viz kapitola 2.3.1) a také schopnost v širším měřítku mapovat výskyt lokalit s vyšším obsahem fosforu, tedy možných starých sídelních oblastí (Eidt 1977; Holliday a Gartner 2007).

Velmi důležitá pro vývoj mnoha metod používaných v dnešní době byla Gundlachova metoda (Gundlachův test na fosfor). Principem této metody je

extrakce fosforu ze vzorku půdy umístěném na filtračním papíře, kdy pomocí činidla složeného s kyseliny dusičné, molybdenanu amonného a kyseliny askorbové dojde ke zbarvení filtračního papíru a intenzita zabarvení je pak přímo úměrná obsahu fosforu ve vzorku (A. Majer in Kuna 2004).

Gundlachova práce tak dala základ dalším vědcům, kteří tuto metodu upravovali a používali odlišné kyseliny pro extrakci fosforu, například kyseliny chlorovodíkovou nebo sírovou (Holliday a Gartner 2007).

Nevýhodou použití těchto metod je jejich nepřesnost, vzhledem k subjektivnímu posuzování barevných odstínů. Získané výsledky jsou pouze kvalitativní a ne vždy reprodukovatelné. Vzhledem k síle použitých kyselin se jedná o stanovení slabě vázané formy fosforu (P_{av}) (Holliday a Gartner 2007), který jak bylo uvedeno v kapitole 3.3.1 nemusí být u většiny archeologických lokalit příliš vhodný. I přes to je terénní měření pro archeologickou prospekci přínosem. Jak uvádí Terry et al. (2000), terénní stanovení P_{av} nemusí být vždy úměrná celkovému obsahu fosforu v půdě, při terénní archeologické prospekci jsou mnohem důležitější prostorové znaky fosforu, spíše než jeho absolutní koncentrace.

Značným zdokonalením terénních metod pak může být použití tzv. semi-kvantitativní metody (plně kvantitativní metoda pracuje s vysušenými a upravenými vzorky, což je v terénu nepraktické a zdlouhavé), založené na extrakci fosforu z půdy a následného měření obsahu fosforu v extraktu přenosným kolorimetrem (Holliday a Gartner 2007).

Příkladem semikvantitativní analýzy je metoda rychlého terénního měření fosfou, kterou popsali Rypkema et. al (2007). Metoda stanovuje kvantitativní obsah fosforu pomocí relativní stupnice, do které jsou zahrnuty přírodní podmínky (obsahy fosforu) v půdě na zvolené lokalitě. U stanovení zanedbává zdlouhavé sušení a pracuje s průměrnou vlhkostí v oblasti stanovení.

Použitým extrakčním činidlem je Mehlich III (CH_3COOH, NH_4NO_3, HNO_3, NH_4F) a obsah fosforu v extraktu lze měřit přenosným kolorimetrem nebo přenosným spektrofotometrem napojeným na kapesní počítač (Rypkema et al. 2007).

5. Metodika práce

Pro fosfátovou analýzu byly odebrány vzorky půdy z archeologických lokalit označovaných jako krátkodobé tábory římské armády (někdy označované jako pochodové tábory), a to konkrétně z profilů příkopů okolo nich. Tábory pochází z období markomanských válek (172 až 180 n. l.) a nacházejí se na území jižní Moravy, jihozápadního Slovenska a Dolního Rakouska severně od Dunaje (Komoróczy 2009).

Celkem bylo pro tuto práci odebráno 102 vzorků z 9 profilů na 4 lokalitách. Ve spolupráci s pracovníky Archeologického ústavu Akademie věd v.v.i., detašované pracoviště Dolní Dunajovice, byly odebrány vzorky z lokalit Mušov, Přibice a Vráble (lokalita na území Slovenské republiky) a ve spolupráci s Archeologickým centrem Olomouc s.p.o. byly odebrány vzorky z lokality Olomouc - Neředín.

Z profilů příkopů byly vzorky odebírány v jeho středu od hrotu příkopu směrem nahoru k vrstvě recentní zeminy, ve vzdálenosti 10 cm od sebe, tak aby byly pokud možno ve vzorcích zachyceny všechny odlišné typy výplně v příkopech a aby je bylo později možné vzájemně porovnávat. Tam kde to nebylo možné, nebo díky odlišné stratigrafii ve výplni příkopu byly odebrány vzorky i z jiných míst v profilu.

Vzorky byly po převozu z terénu nejdříve sušeny na vzduchu a poté zpracovány pro analytické stanovení, což zahrnovalo sušení v elektrické sušárně při teplotě 70℃ po dobu 4 hodin a následně přesátí přes síto o velikosti ok 0,5 mm.

Pro stanovení fosforu u vzorků byly použity dvě metody. Všechny vzorky byly stanoveny pomocí výluhu v kyselině dusičné, pro celkový obsah fosforu a vybrané vzorky pomocí metody postupné frakcionace anorganického fosforu.

Ačkoli činidla použitá u obou metod uvolňují ze vzorků fosfor v podobě sloučeni označovaných (pro zjednodušení) jako fosfáty, byly tyto fosfáty v získaných extraktech měřeny metodou ICP-MS jako množství fosforu.

5.1. Výluh v kyselině dusičné

Pro stanovení celkového obsahu fosforu u vzorků, byla použita metoda výluhu v kyselině dusičné, jejíž použití bylo ověřeno již v bakalářské práci

autorky (Lenďáková 2011). Stanovení probíhala na Katedře analytické chemie Univerzity Palackého v Olomouci a pro účely této diplomové práce byla metoda mírně upravena.

Pro analýzu bylo z každého vzorku odváženo 0,5 g zeminy a kvantitativně převedeno do odměrné baňky o objemu 100 ml. K vzorkům bylo přidáno 5 ml koncentrované kyseliny dusičné a zředěno asi 50 ml destilované vody. Následně byly vzorky povařeny 5 minut na elektrickém vařiči, aby došlo k lepšímu uvolnění fosfátů do roztoku a po jejich vychlazení doplněny vodou po rysku a protřepány (obr. 6). Vzorky byly nechány odstát do druhého dne, kdy byl od usazeného zbytku odpipetován alikvotní podíl 25 ml do odměrné baňky o objemu 100 ml. K těmto 25 ml bylo přidáno 5 ml koncentrované kyseliny dusičné, doplněno po rysku a protřepáno. Následně byly vzorky stanovovány pomocí metody ICP – MS. Výsledky získané z ICP – MS byly přepočteny na obsah fosforu v ppm a vztažené k dané navážce.

Obrázek 6: Vzorky pro analýzu celkového fosforu, po přidání 5 ml HNO_3, povaření a doplnění po rysku.

5.2. Frakcionace anorganického fosforu

Metoda frakcionace anorganického fosforu byla použita u série vzorků (celkem 11) z profilu PR_ 1_1_1 na lokalitě Přibice. Stanovení byla prováděna na Katedře analytické chemie Univerzity Palackého v Olomouci.

Pro frakcionaci anorganického fosforu byla použita metoda popsaná Zhangem a Kovarem (2009). Extrakce je rozdělena do tří stupňů a frakce z nich získané jsou označeny jako A, B a C. **Frakce A** poskytuje rozpustný a slabě vázaný fosfor spolu s anorganickým podílem vázaným na hliník a železo. **Frakce B** poskytuje podíl fosforu uvolnitelného v redukčním prostředí a **frakce C** fosfor vázaný na vápník.

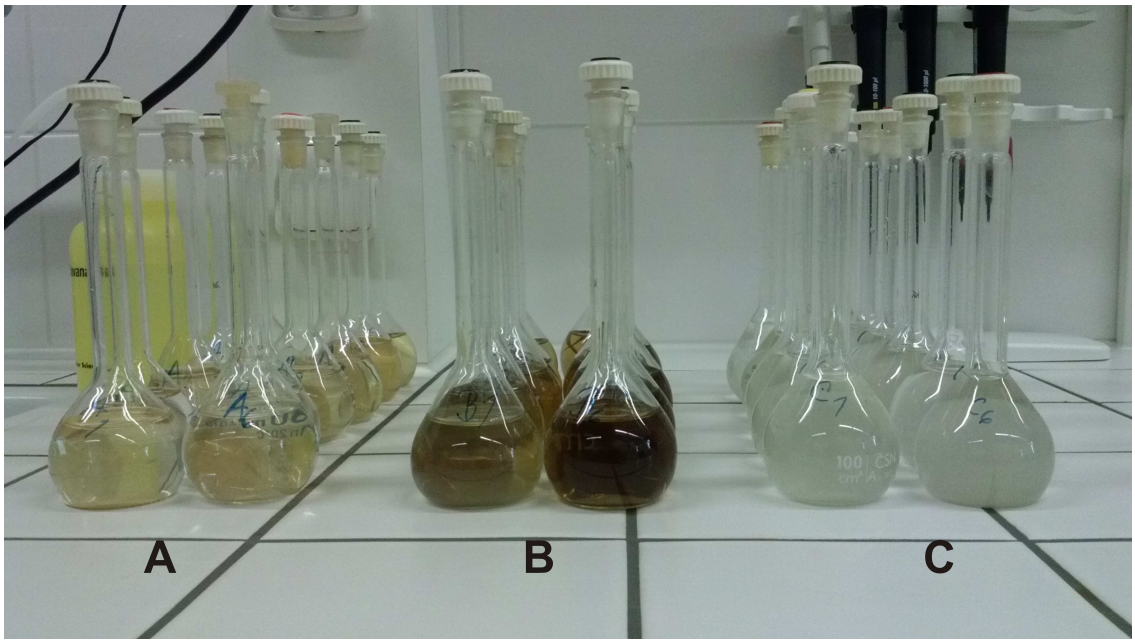
V prvním stupni se odváží 1 g vzorku, ke kterému se přidá roztok 0,1M NaOH a 1M NaCl, vzorek se míchá 17 hodin, poté se odstředí, extrakt se oddělí do 100 ml odměrné baňky. Zbylý pevný podíl se 2x promývá 25 ml nasyceného roztoku NaCl, přičemž použitý promývací roztok se přidá k extraktu a doplní destilovanou vodou na objem. Výsledný extrakt je frakce A.

Ve druhém kroku se ke zbytku vzorku přidá 40 ml 0,3M $Na_3C_6H_5O_7$ (citronan sodný) a 5 ml 1M $NaHCO_3$, zahřívá se na teplotu 85℃, poté se přidá 1g $Na_2S_2O_4$, směs se zamíchá a dalších 15 minut zahřívá na 85℃. Po vychladnutí se opět odstředí, extrakt se převede do odměrné baňky 100 ml a zbytek se 2x promývá 25 ml nasyceného roztoku NaCl. Promývací roztok se přidá do odměrné baňky a doplní destilovanou vodou na objem. Výsledný extrakt je frakce B.

Ve třetím kroku se ke zbytku přidá 50 ml 1M HCl, směs se míchá se 1 hodinu, odstředí se a extrakt se oddělí do 100 ml odměrné baňky a zbytek se opět 2x promývá 25 ml nasyceného roztoku NaCl. Promývací roztok se opět přidá do odměrné baňky a doplní na objem. Výsledný extrakt je frakce C.

Obsahy fosforu v jednotlivých frakcích je možné měřit kolorimetricky, jak popisují Zhang a Kovar (2009), ale pro tuto práci byla použita metoda ICP-MS. Výsledky získané z tohoto měření byly přepočítány s ohledem na navážku a použité ředění a jsou vyneseny v ppm.

Na obr. 7 je vidět extrakty z frakcí A, B a C, po převedení do odměrných baněk a doplněné promývacím roztokem.



Obrázek 7: Extrakty frakcí A, B a C po převedení do odměrných baněk.

Příprava použitých chemikálií:

Roztok 0,1M NaOH a 1M NaCl se připraví rozpuštěním 4,0 g NaOH a 58,5 g NaCl v 1 l destilované vody.

Nasycený promývací roztok NaCl se připraví rozpuštěním přibližně 400g NaCl v 1 l destilované vody.

0,3M $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ se připraví rozpuštěním 88,2 g $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ v 1 l destilované vody.

1M $NaHCO_3$ se připraví rozpuštěním 84,0 g $NaHCO_3$ v 1 l destilované vody.

0,5M HCl se připraví zředěním 168 ml HCl v 1 l destilované vody.

6. Lokality a výsledky

Vzorky byly odebírány z lokalit ve spolupráci s archeology s Archeologického ústavu Akademie věd v.v.i. (Mušov, Přibice, Vráble) a Archeologickým centrem Olomouc s.p.o. (Olomouc – Neředín). Vzorky z lokalit Mušov, Přibice a Vráble byly odebírány i za účelem využití fosfátové analýzy v multidisciplinárním výzkumu prováděném archeology z Archeologického ústavu Akademie věd v.v.i. s názvem: Krátkodobé tábory římské armády na Moravě a v Dolním Rakousku: multidisciplinární výzkum – standardní metodika – nová historická interpretace.

Na obr. 8 je znázorněno rozložení lokalit na mapě ČR a SR.

Obrázek 8: Mapa České a Slovenské republiky s vyznačenými polohami zvolených lokalit. A: Olomouc – Neředín, B: Mušov, C: Přibice, D: Vráble (zdroj: www.mapy.cz).

6.1. Mušov

Lokalita označovaná jako Mušov, se nachází přibližně 30 km jižně od Brna a asi 1 km východně od obce Pasohlávky ve svahu nad vodní nádrží Nové Mlýny. Geologické podloží je zde tvořeno neogenními (miocén) klastickými sedimenty – písky a štěrky se zpevněnými polohami pískovce a slepence a holocenními smíšenými (deluviofluviálními) sedimenty (Česká geologická služba 2003).

Odběr vzorků probíhal na lokalitě v srpnu 2013, vzorky byly odebírány ze dvou profilů (MNII_8/12_s1, MNII_8/12_s2). Oba profily pochází ze stejného příkopu.

6.1.1. MNII_8/12_s1

Výška profilu je asi 160 cm od hrotu příkopu k povrchu současné ornice. Výplň příkopu je tvořená několika odlišnými vrstvami. Spodní vrstva je šikmo uložená a uklání se zprava do leva, dosahuje výšky od 80 cm na levé straně po až 120 cm na pravé straně příkopu. Je tvořena silně štěrkovitou hlínou, světle hnědé až okrové barvy. Místy se v ní nachází balvany až 15 cm velké. Na ní je v levé části profilu uložena vrstva tmavší méně štěrkovité hlíny, která je až 50 cm silná. Svrchní vrstva (30 cm) je tvořena moderní ornicí (obr. 9 a obr. 10).

Z profilu bylo odebráno celkem 16 vzorků. Vzorky byly odebírány ze středu profilu od hrotu směrem k povrchu po 20 cm (8 vzorků). Další vzorky byly odebrány ze spodní štěrkovité vrstvy (2 vzorky) a z pravé části profilu z méně štěrkovitým sedimentem (4 vzorky) také směrem k povrchu po 20 cm. Dva vzorky byly odebrány i z vrstvy ornice.

Obrázek 9: Pohled na profil MNII_8/12_s1 z lokality Mušov (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

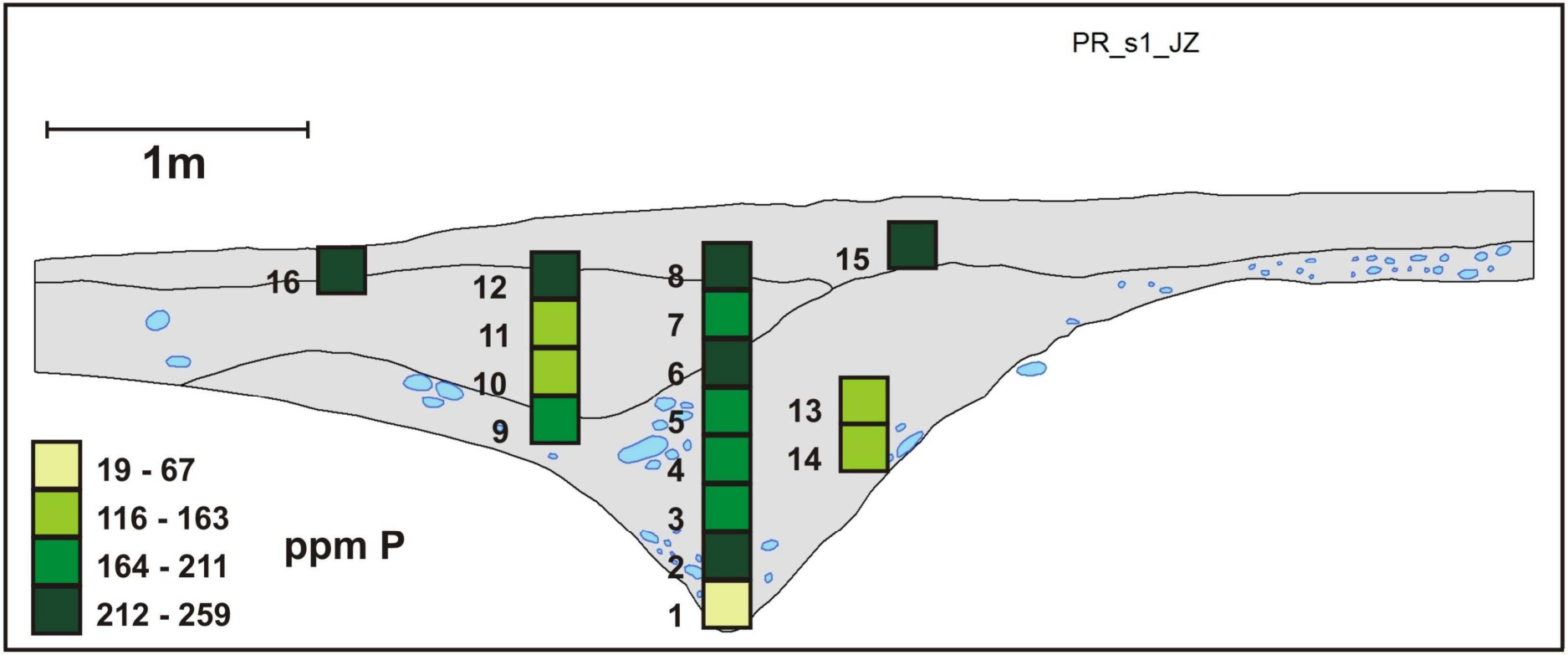
Obsah fosforu ve vzorcích byl stanoven **metodou výluhu v kyselině dusičné.** Hodnoty fosforu se pohybují v rozmezí od 19,2 ppm u vzorku č. 1 po 257,8 ppm u vzorku č. 12 (tab. 5).

Číslo vzorku	ppm P
1	19,206
2	250,772
3	194,41
4	165,055
5	194,33
6	216,751
7	185,217
8	237,362
9	187,366
10	144,616
11	153,781
12	257,858
13	153,503
14	155,884
15	245,907
16	205,588

Tabulka 5: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu MNII_8/12_s1 z lokality Mušov, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Z grafického znázornění obsahu (obr. 10) fosforu je patrné, že nejnižší obsah fosforu je u vzorku č. 1 (19,2 ppm), který se nachází na nejspodnějším místě profilu, v hrotu příkopu. V celé spodní štěrkovité vrstvě jsou hodnoty fosforu značně variabilní, u vzorku č. 2 dochází k velkému nárůstu obsahu fosforu (250,7 ppm), ale u dalších vzorků jsou hodnoty nižší (153,5 –216,7 ppm).

Méně štěrkovitá vrstva v levé části profilu obsahuje hodnoty velmi nízké (144,6 a 153,7 ppm), naopak nejvyšší hodnoty pochází ze vzorků uložených těsně u jejího povrchu a z moderní ornice (205,6 – 257,8 ppm).



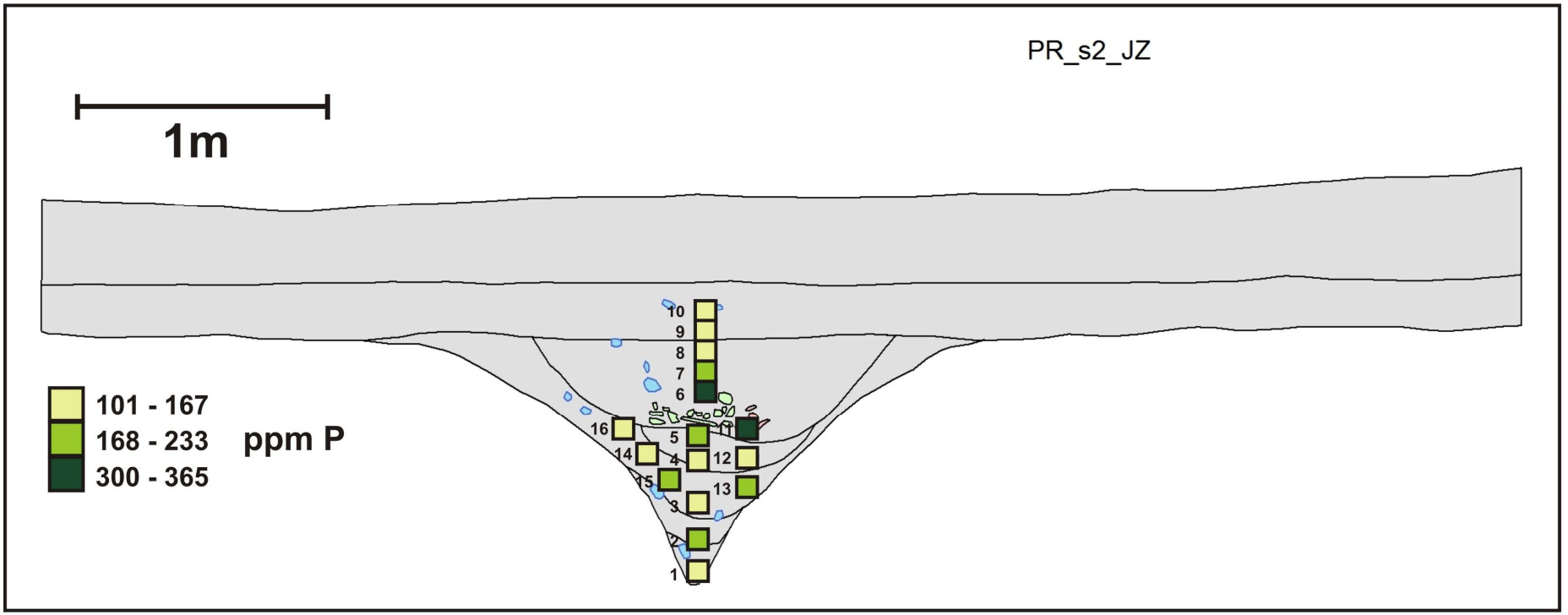
Obrázek 10: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu MNII_8/12_s1 na lokalitě Mušov. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do pěti intervalů a barevně odlišeny (ve znázornění chybí prázdný interval 68 - 115 ppm). Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

6.1.2. MNII_8/12_s2

Výška profilu je asi 160 cm od hrotu směrem k současnému povrchu. Výplň příkopu je viditelně tmavší (pravděpodobně vyšší obsah organické hmoty) než okolí, do kterého je příkop zahloubený.

Obrázek 11: Pohled na profil MNII_8/12_s2 z lokality Mušov (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

Ve výplni je patrno několik vrstev uloženin. Hrot příkopu je vyplněn až 15 cm velkými valouny (pravděpodobně uměle naskládány), na nich je zhruba 20 cm mocná vrstva tmavě hnědé zeminy s příměsí štěrků a světle šedých hrudek hlíny. Další 10 cm mocná vrstva má velmi podobnou výplň, je však tmavší a navíc se zde nachází drobné (0,5 cm) úlomky uhlíků. Třetí vrstva je ve středu příkopu přibližně 20 cm mocná a směrem ke stěnám příkopu se zužuje. Vrstva je patrná i podél stěn příkopu. Její výplň má tmavě hnědou barvu, nachází se v ní jen malé množství štěrku a uhlíků. Jsou v ní patrné drobné (max. 0,5 mm) světle šedé hrudky zeminy. Čtvrtá vrstva je přibližně 15 cm vysoká, nahází se ve středu příkopu a směrem ke stěnám vykliňuje. Má odlišný charakter než předešlé vrstvy, její výplň je tvořena okrovými a světle hnědými hrudkami zeminy, které jsou promíchané. Pátá vrstva je přibližně 40 cm mocná, vyplňuje nejvyšší část příkopu, zemina má tmavě hnědou až černou barvu, místy se v ní



Obrázek 12: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu MNII_8/12_s2 na lokalitě Mušov. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do čtyř intervalů (Ve znázornění chybí prázdný interval 234 – 299 ppm) a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

vyskytují větší valouny (5 – 10 cm) a kořeny rostlin. V její spodní části se nachází kosterní pozůstatky zvěře. Vrstva plynule přechází do další, velmi podobné, asi 20 cm mocné vrstvy. Nejvyšší část profilu je tvořena moderní ornicí (obr. 11).

Z profilu bylo odebráno celkem 16 vzorků, 10 vzorků středem profilu od hrotu směrem vzhůru (po 10 cm kromě páté vrstvy, kde odběru překážely kosterní pozůstatky), a 6 vzorků, 3 po pravé a 3 po levé straně, napříč spodními vrstvami.

Obsah fosforu byl v profilu stanoven **metodou výluhu v kyselině dusičné**. Obsah fosforu se pohybuje od 101,6 ppm P u vzorku č. 1 po 363,7 ppm P u vzorku č. 11 (tab. 6).

Číslo vzorku	ppm (P)
1	101,622
2	189,661
3	164,89
4	131,137
5	178,442
6	320,807
7	199,01
8	157,988
9	137,672
10	115,334
11	363,734
12	130,878
13	185,294
14	124,233
15	180,482
16	130,93

Tabulka 6: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu MNII_8/12_s2 z lokality Mušov, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

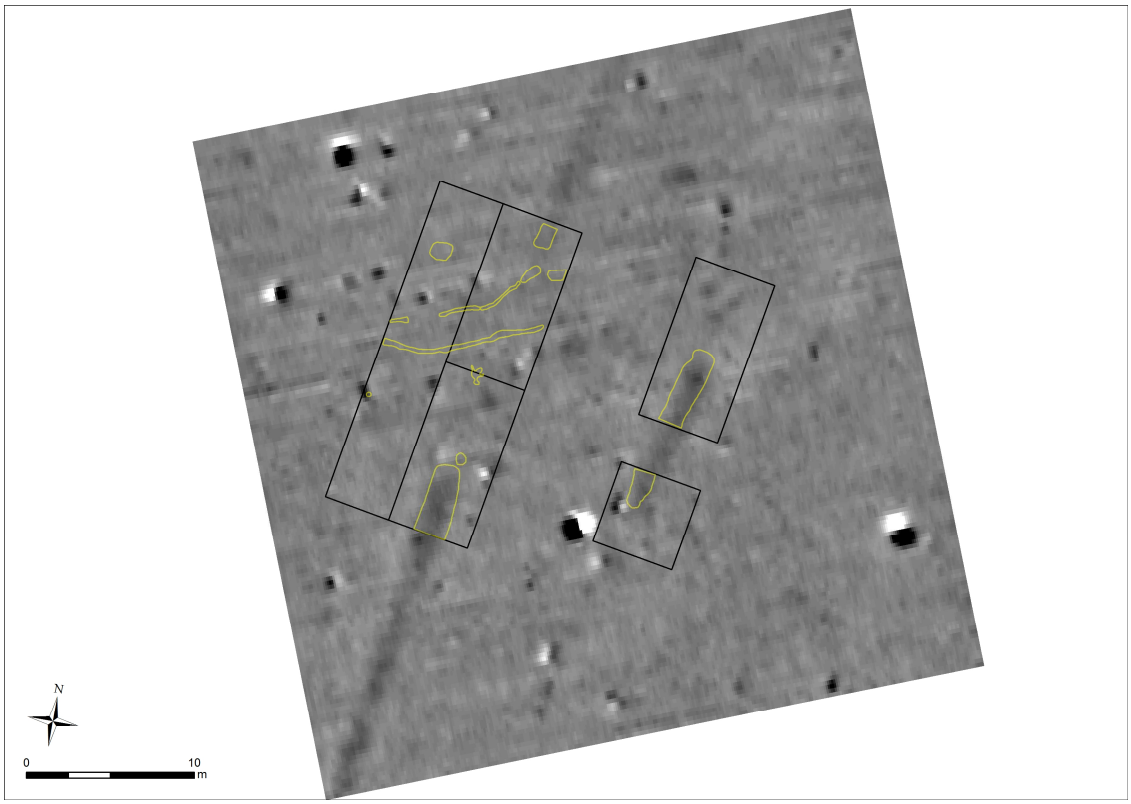
Nejnižší obsah fosforu byl naměřen u vzorku č. 1, pocházejícím z nejspodnější vrstvy vyplňující hrot příkopu (101,6 ppm). Nad ní ležící vrstva je na fosfor bohatší (189,6 ppm). Množství fosforu ve třetí vrstvě je proměnlivé (124,2 – 185,2 ppm). Čtvrtá světlejší okrová vrstva má obsah fosforu nízký (130,8 a 131,1 ppm), liší se pouze vzorek č. 5 (178,4 ppm), který byl odebraný těsně pod kosterními pozůstatky nacházejícími se v jejím nadloží. Nejvyšší

hodnoty fosforu u vzorků č. 6 a 11 pochází z páté vrstvy a také byly odebírány v blízkosti kosterních pozůstatků. Směrem vzhůru dochází k poklesu obsahu fosforu (na 115,3 ppm).

6.2. Přibice

Lokalita Přibice se nachází přibližně 20 km jižně od Brna a 1 km severně od obce Přibice. Geologické podloží tvoří holocenní fluviální písky a štěrky pestrého složení (Česká geologická služba 2003).

Odběr vzorků probíhal v říjnu 2012, vzorky byly odebírány ze čtyř profilů (PR 1_1_1, PR 3_1_1, Přibice 2_1_1, PR 2_2_1). Tyto profily pochází ze tří příkopů (obr. 13). Hlavní příkop, který byl rozdělen bránou do tábora na dvě části (z každé části jeden profil) a tzv. předsunutý příkop před bránou, odkud pochází dva profily (PR_1_1_1 a PR_3_1_1).



Obrázek 13: Situace na lokalitě Přibice, znázorněná pomocí geofyzikálního modelu. Znázorněn je jak menší předsunutý příkop, který je rozdělen do dvou sond, tak hlavní příkop s bránou (jedna sonda)(zdroj: Archeologický ústav Akademie věd ČR v.v.i.).

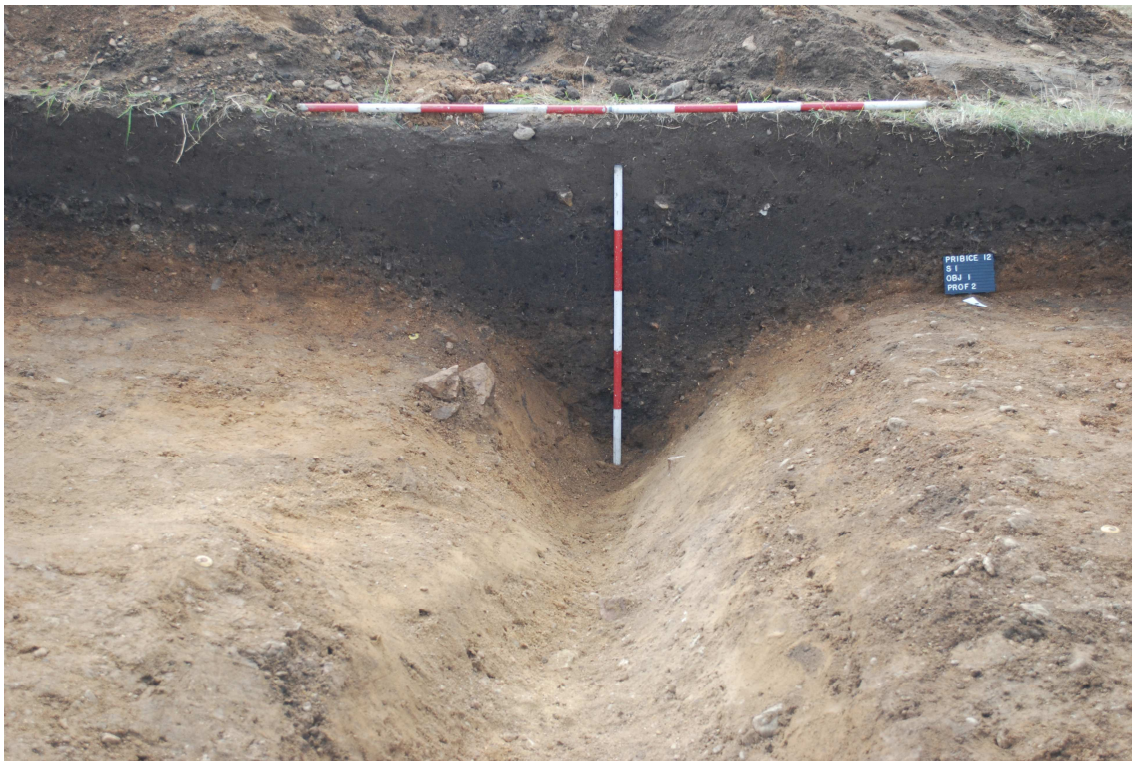
6.2.1. PR 1_1_1

Výška profilu je asi 120 cm od hrotu k současnému povrchu. Výplň příkopu je znatelně tmavší než okolí, do kterého byl příkop zahloubený.

Výplň příkopu je tvořena několika odlišnými vrstvami. Hrot příkopu je vyplněn asi 10 cm vrstvou světle hnědé zeminy s velkým písčitým podílem, nad ní se nachází 15 cm vrstva tmavší hnědé zeminy s podílem písku i větších štěrkovitých úlomků. Třetí vrstva má mocnost přibližně 20 cm, je tvořena hroudami tmavě hnědé i světlejší okrové hlíny s velkým podílem štěrku. Vrstva je uložena šikmo (uklání se zprava do leva) a táhne se podél celé pravé stěny příkopu a poté pokračuje vodorovně nad úrovní příkopu. Další vrstva se nachází v levé části příkopu, její mocnost je přibližně 20 cm a směrem doprava vykliňuje. Tvoří ji světle hnědá zemina s vysokým obsahem písčitého podílu a větší hroudy tmavší hnědé zeminy. Zbytek výplně příkopu tvoří 40 cm mocná vrstva tmavě hnědé zeminy s menším podílem štěrku s občasnými hroudami světlejší okrové zeminy, ve vrstvě jsou ve větší míře přítomny kořeny rostlin a v její vrchní části i větší valouny (5 cm). Nad touto vrstvou se nachází přibližně 30 cm mocná vrstva současné půdy, světle hnědé barvy s menším podílem štěrku a častým výskytem kořenů rostlin (obr. 14)

Z profilu bylo odebráno 11 vzorků, a to středem profilu po 10 cm od hrotu směrem k povrchu.

Vzorky byly analyzovány metodou výluhu v kyselině dusičné a také metodou frakcionace anorganického fosforu.



Obrázek 14: Pohled na profil PR 1_1_1 (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

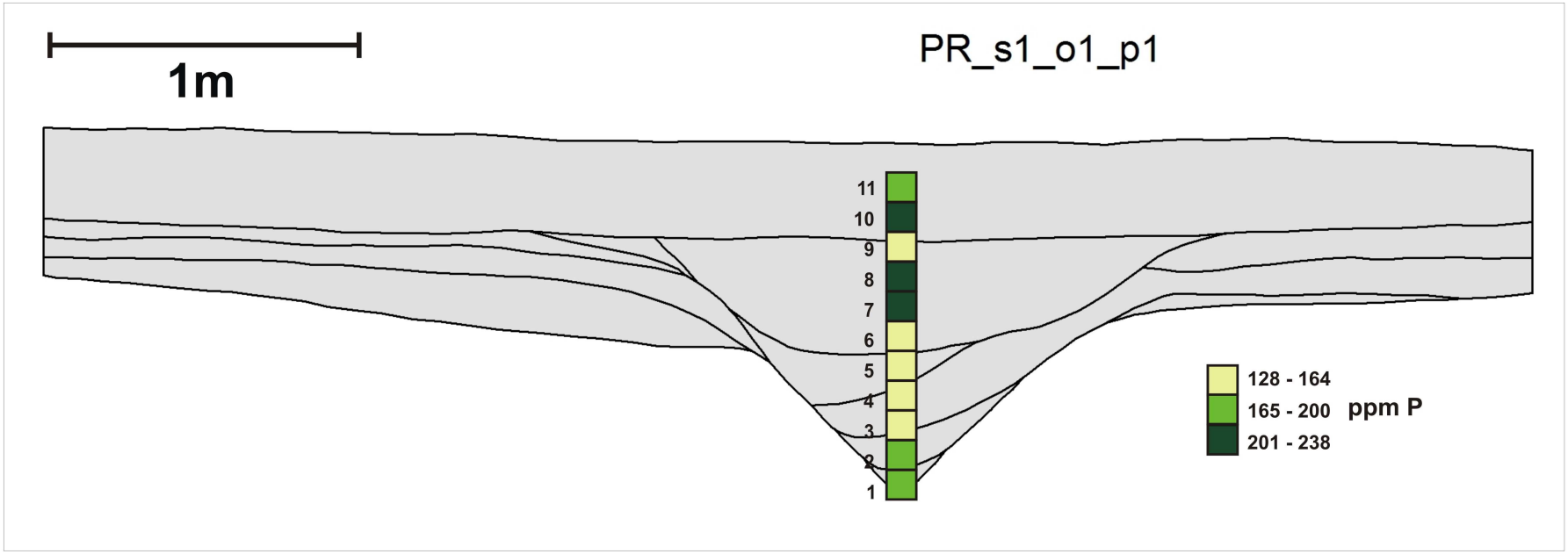
Metodou výluhu v kyselině dusičné byl naměřen obsah fosforu v rozmezí od 12,6 ppm P u vzorku č. 9 do 237,1 ppm P u vzorku č. 8 (tab. 7).

Číslo vzorku	ppm P
1	182,742
2	176,11
3	135,474
4	142,188
5	131,166
6	142,131
7	214,453
8	237,075
9	128,596
10	232,37
11	187,626

Tabulka 7: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu PR_1_1_1 z lokality Přibice, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačeny maximální a minimální obsah P.

Množství fosforu ve spodních dvou vrstvách je poměrně vysoké (182,7 a 176,1 ppm). Naopak silně štěrkovitá a písčitá zemina ve vyšších dvou vrstvách obsahuje velmi malé množství fosforu (131,1 až 142,1 ppm). Výrazný nárůst obsahu fosforu je až v nejvýše položené výplni příkopu, kde byl u vzorku č. 8 naměřen obsah fosforu 237,1 ppm. Na přechodu mezi touto vrstvou a vrstvou recentní půdy byl naměřen nejnižší obsah fosforu v celé sérii (vzorek č. 9 128,5 ppm P), u dalších vzorků ovšem dochází k dalšímu nárůstu v obsahu fosforu (232,3 a 187,6 ppm) (obr. 15).

Metodou frakcionace anorganického fosforu byly u každého vzorku z této série stanoveny 3 frakce (frakce A: rozpustný a slabě vázaný fosfor, spolu s fosforem vázaným na Al a Fe; frakce B: fosfor uvolnitelný v redukčním prostředí; frakce C: fosfor vázaný na Ca). Obsahy fosforu v jednotlivých frakcích jsou uvedeny v tab. 8, společně s obsahem anorganického fosforu (Pin) a procentuelním zastoupením jednotlivých frakcí.

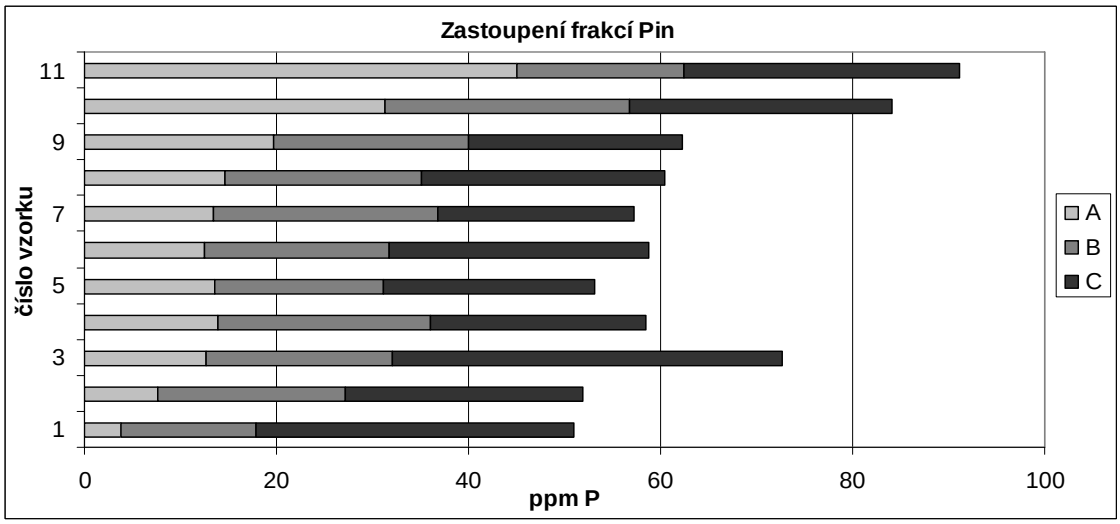


Obrázek 15: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu PR_1_1_1 na lokalitě Přibice. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do tří intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

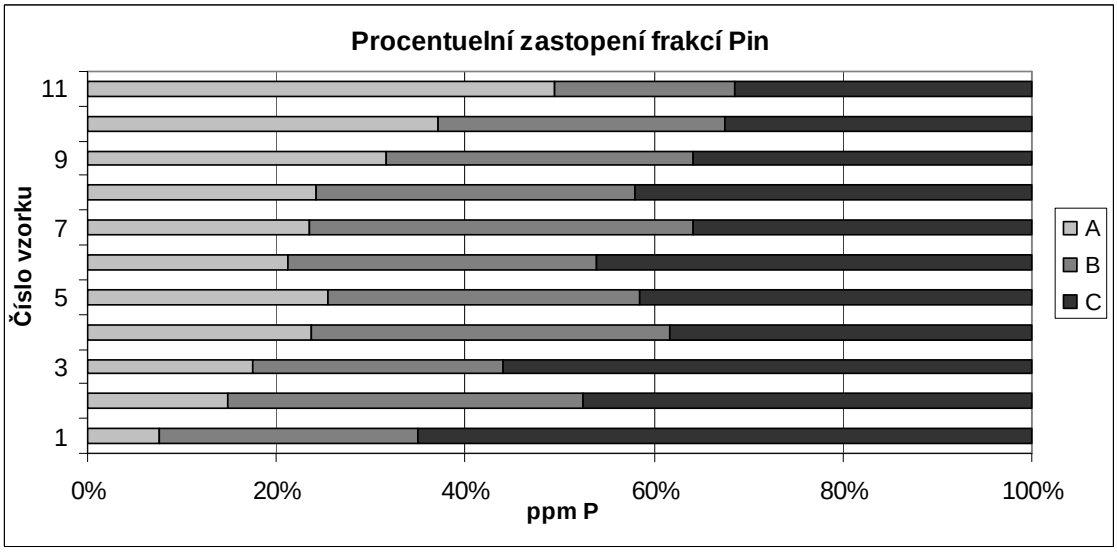
č. vzorku	A	B	C	Pin	A%	B%	C%
1	3,838	14,018	33,177	51,033	7,5	27,5	65,0
2	7,687	19,551	24,596	51,834	14,8	37,7	47,5
3	12,730	19,280	40,701	72,711	17,5	26,5	56,0
4	13,834	22,213	22,379	58,426	23,7	38,0	38,3
5	13,541	17,533	22,072	53,146	25,5	33,0	41,5
6	12,450	19,240	27,162	58,852	21,2	32,7	46,2
7	13,448	23,305	20,505	57,258	23,5	40,7	35,8
8	14,665	20,390	25,450	60,504	24,2	33,7	42,1
9	19,690	20,287	22,281	62,257	31,6	32,6	35,8
10	31,293	25,446	27,430	84,169	37,2	30,2	32,6
11	45,059	17,388	28,737	91,183	49,4	19,1	31,5

Tabulka 8: Obsah fosforu v jednotlivých frakcích (frakce A: rozpustný a slabě vázaný fosfor, spolu s fosforem vázaným na Al a Fe; frakce B: fosfor uvolnitelný v redukčním prostředí; frakce C: fosfor vázaný na Ca) a jejich procentuelní zastoupení z celkového obsahu anorganického fosforu (Pin=A+B+C) v profilu PR_1_1_1 z lokality Přibice. Šedě je u každé frakce vyznačen maximální a minimální obsah P.

Výsledky frakcionace anorganického fosforu jsou vyznačeny v grafu (obr. 16). Z tohoto znázornění je patrné, že u frakce A dochází k výraznému nárůstu obsahu fosforu směrem k vyšším pozicím. Nejnižší obsah fosforu v této frakci pochází z hrotu příkopu (3,8 ppm) a směrem vzhůru dochází k mírnému nárůstu množství fosforu až po vzorky č. 3, 4, 5, 6, 7 a 8, kde je množství fosforu velice podobné (od 12,4 do 14,6 ppm). Následně u vzorků č. 9, 10 a 11 množství fosforu výrazně roste až na 45,0 ppm v nejvyšší vrstvě profilu. Celkově jsou hodnoty fosforu u frakce A nižší (17,1 ppm P) než u frakce B a C. Procentuelní zastoupení všech tří frakcí je znázorněno na obr. 17.



Obrázek 16: Grafické znázornění zastoupení frakcí anorganického fosforu (Pin) (frakce A: rozpustný a slabě vázaný fosfor, spolu s fosforem vázaným na Al a Fe; frakce B: fosfor uvolnitelný v redukčním prostředí; frakce C: fosfor vázaný na Ca).



Obrázek 17: Procentuelní poměr frakcí anorganického fosforu (A, B, C) v celkovém množství Pin.

Poměrně vyrovnané jsou podíly frakce B, kde se rozdíly pohybují od 14,0 ppm po 25,4 ppm, v průměru 19,8 ppm P. Nejnižší množství fosforu v této frakci je opět obsaženo ve hrotu příkopu.

U frakce C jsou obsahy fosforu ze všech tří frakcí v průměru nejvyšší (26,7 ppm P), ale stejně jako u frakce B jsou hodnoty u jednotlivých vzorků poměrně vyrovnané. Zvýšené obsahu fosforu jsou patrné v hrotu příkopu a ve spodních vrstvách (33,1 a 40,7 ppm) u vyšších vrstev výplně příkopu obsah

frakce C mírně klesá až na 20,5 ppm u vzorku č. 7. K mírnému nárůstu dochází až ve vrchní vrstvě (27,4 a 28,7 ppm P).

Z obr. 16 je také patrné, že směrem vzhůru profilem dochází k nárůstu množství Pin (počítá se jako součet všech tří frakcí) od 51,0 do 91,1 ppm. Výjimku tvoří vzorek č. 3, který obsahuje výrazně vyšší množství Pin, než vzorky v jeho okolí. Tento nárůst do určité míry koreluje s nárůstem obsahu fosforu u frakce A.

6.2.2. PR 3_1_1

Výška profilu je přibližně 120 cm od hrotu směrem k povrchu.

Výplň příkopu je tvořena několika vrstvami tvořenými světle hnědou až okrovou zeminou s vysokým podílem písčité až štěrkovité frakce, které se v rámci výplně střídají a tvoří několik odlišitelných vrstev (obr. 18).

Obrázek 18: Pohled na profil PR 3_1_1 (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

Z profilu bylo odebráno celkem 10 vzorků, a to jeho středem od hrotu směrem k nejvyšší vrstvě ve výplni příkopu.

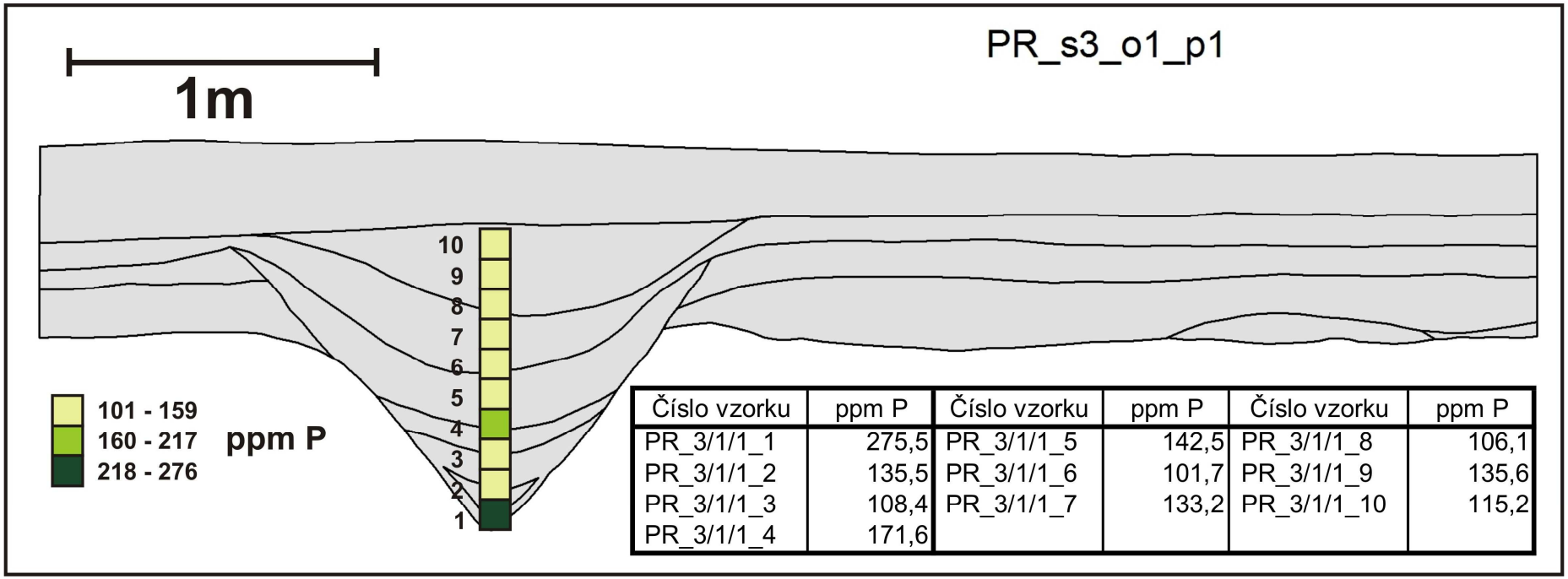
Obsah fosforu ve vzorcích byl stanoven **metodou výluhu v kyselině dusičné.** Naměřená množství fosforu se pohybují v rozmezí 101,7 ppm u vzorku č. 6 po 275,5 ppm u vzorku č. 1 (tab. 9).

Číslo vzorku	ppm P
1	275,514
2	135,469
3	108,42
4	171,634
5	142,472
6	101,748
7	133,161
8	106,119
9	135,607
10	115,242

Tabulka 9: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu PR_3_1_1 z lokality Přibice, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Nejvyšší obsah fosforu v profilu byl stanoven z hrotu příkopu (275,5 ppm). Směrem k vyšším vrstvám dochází k výraznému poklesu množství fosforu, s výjimkou vzorku č. 4 (171,7 ppm P), je ve vyšších vrstvách průměrné množství fosforu 122,3 ppm (od 101,7 ppm po 142,4 ppm).

Kromě hrotu příkopu lze za vrstvu se zvýšeným obsahem fosforu považovat vrstvu 3, kde bylo naměřeno již zmíněné navýšení obsahu fosforu na 171,6 ppm a 142,4 ppm (obr. 19).



Číslo vzorku	ppm P	Číslo vzorku	ppm P	Číslo vzorku	ppm P
PR_3/1/1_1	275,5	PR_3/1/1_5	142,5	PR_3/1/1_8	106,1
PR_3/1/1_2	135,5	PR_3/1/1_6	101,7	PR_3/1/1_9	135,6
PR_3/1/1_3	108,4	PR_3/1/1_7	133,2	PR_3/1/1_10	115,2
PR_3/1/1_4	171,6				

Obrázek 19: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu PR_3_1_1 na lokalitě Přibice. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do tří intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

6.2.3. PR 2_1_1

Výška profilu je asi 150 cm od hrotu příkopu směrem k povrchu.

Obrázek 20: Pohled na profil PR 2_1_1 (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

Výplň příkopu je tvořena několika odlišnými vrstvami. V hrotu příkopu je asi 15 cm mocná vrstva světle hnědé až okrové zeminy s vysokým podílem písčité frakce, místy nahrazené větším podílem štěrku. Nad ní se v levé části profilu nachází vrstva přibližně 5 cm mocná, která směrem do pravé části příkopu vykliňuje. Tato vrstva má světle hnědou barvu a obsahuje pouze písčitou frakci. Třetí vrstva je přibližně 20 cm mocná a je taktéž uložena spíše v levé části příkopu. Zemina má tmavě hnědou barvu a vysoký podíl štěrkové a písčité frakce. Čtvrtá vrstva má mocnost asi 80 cm a je tvořena jemnozrnnější tmavě hnědou místy až hnědočernou zeminou, ve které jsou patrné stopy po kořenech rostlin. Nejvyšší vrstva je tvořena současnou světle hnědou, jemnozrnnou zeminou (obr. 20).

Z profilu bylo odebráno celkem 12 vzorků, středem příkopu od hrotu směrem k nejvyšší výplni příkopu.

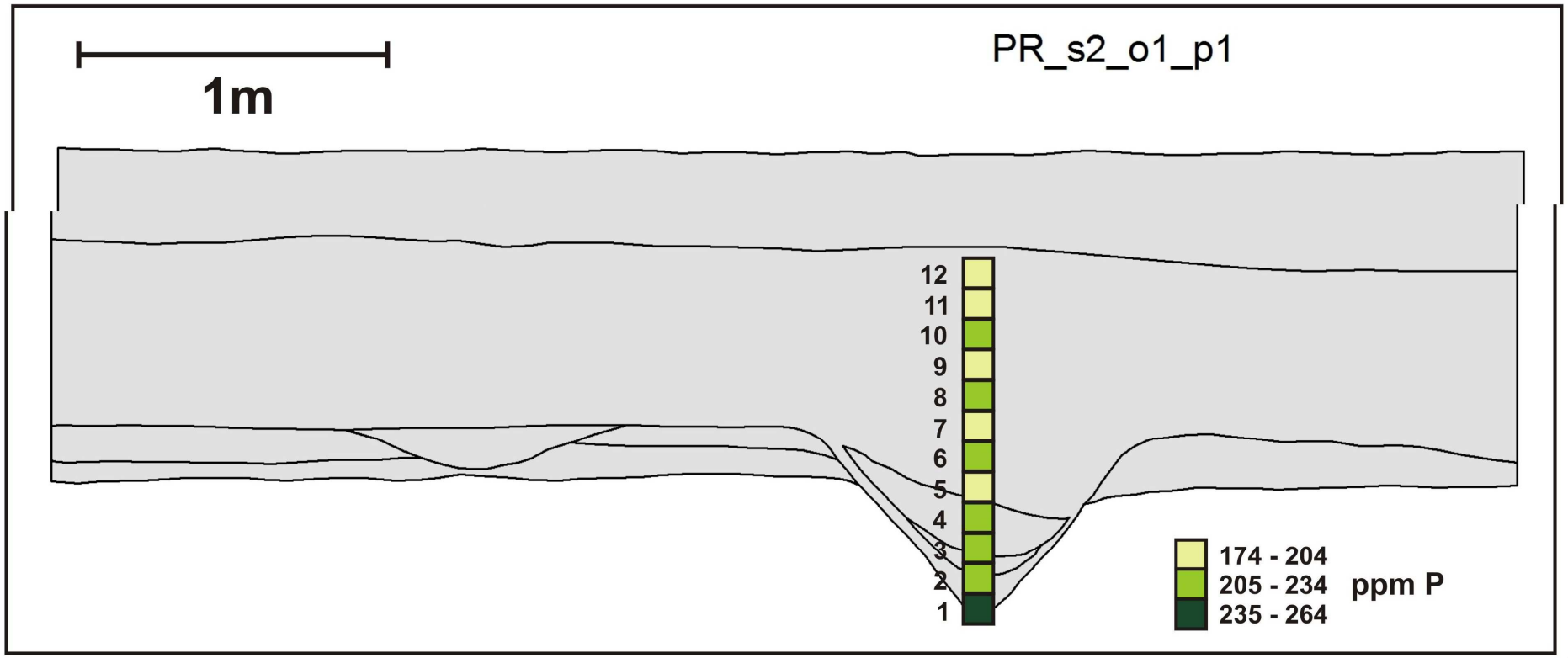
Obsah fosforu byl stanoven metodou výluhu v kyselině dusičné, naměřené hodnoty jsou v rozmezí 174,6 ppm u vzorku č. 7 po 262,4 ppm u vzorku č. 1 (tab. 10).

Číslo vzorku	ppm P
1	262,425
2	214,857
3	220,648
4	206,831
5	202,642
6	219,948
7	174,615
8	210,645
9	189,352
10	208,943
11	199,425
12	178,137

Tabulka 10: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu PR_2_1_1 z lokality Přibice, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Nejvyšší naměřený obsah fosforu opět pochází z hrotu příkopu (262,4 ppm), ve spodních vrstvách výplně příkopu se obsah fosforu pohybuje ve zvýšených hodnotách, u vzorků č. 2, 3, 4, 5 a 6, neklesá pod 200 ppm (průměrně 213,0 ppm P), až u vzorku č. 7, v nejvyšší vrstvě vyplňující příkop, dochází k poklesu na nejnižší naměřené množství v tomto profilu (174,6 ppm P).

U dalších vzorků odebraných v této vrstvě dochází k občasnému navýšení obsahu fosforu (vzorky č. 8 a 10) a v nejvyšší poloze opět obsah fosforu klesá (178,1 ppm) (obr. 21).



Obrázek 21: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu PR_2_1_1 na lokalitě Přibice. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do tří intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

6.2.4. PR 2_2_1

Výška profilu je asi 120 cm od hrotu příkopu směrem k povrchu.

Výplň je tvořena několika vrstvami. V hrotu příkopu je asi 15cm vrstva okrové silně štěrkovité a písčité zeminy. Nad ní se nachází přibližně 20 cm mocná vrstva světle hnědé štěrkovité zeminy, která se místy střídá s polohami tmavší jemnozrnnější zeminy. Třetí vrstva je asi 15 cm mocná a lemuje obě stěny příkopu, zemina v této vrstvě je okrová, velmi silně štěrkovitá s valouny až 5 cm velkými. Nejvyšší vrstva v příkopu (30 cm mocná) je tvořena v pravé části jemnozrnnou až písčitou zeminou světle hnědé barvy, která je místy mramorovaná tmavě hnědou zeminou. V levé části přechází zemina ve vrstvě z písčité do štěrkovité, bez tmavě hnědého mramorování. Příkop je překryt recentní zeminou hnědé barvy s menší příměsí štěrku (obr. 22).

Obrázek 22: Pohled na profil PR 2_2_1 (foto: Archeologický ústav Akademie věd v.v.i.).

Celkem bylo v profilu odebráno 11 vzorků. Nejdříve 7 v levé části profilu, středem nejvyšší vrstvy vyplňující příkop až po recentní zeminu, a poté 4 vzorky od hrotu ke třetí vrstvě.

Obsah fosforu byl stanoven **metodou výluhu v kyselině dusičné**.

Stanovená množství se pohybují v rozmezí od 163,7 ppm u vzorku č. 4 po 346,8 ppm u vzorku č. 7 (tab. 11).

Číslo vzorku	ppm P
1	175,729
2	198,077
3	199,348
4	163,689
5	171,794
6	297,970
7	346,839
8	243,073
9	211,375
10	242,603
11	232,134

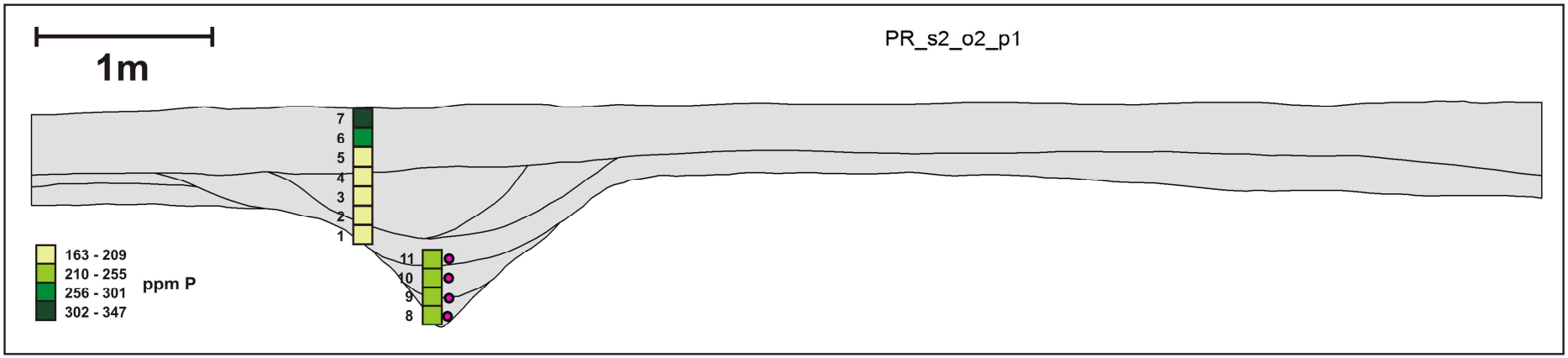
Tabulka 11: Naměřené hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu PR_2_2_1 z lokality Přibice, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Obsah fosforu v hrotu příkopu je i v tomto profilu velký (243,1 ppm) a k jeho výraznému úbytku nedochází ani v průběhu dalších dvou vrstev. K výraznému snížení obsahu fosforu dochází až v nejvyšší vrstvě vyplňující příkop (vzorky č. 1, 2, 3 a 4), kde jsou hodnoty fosforu v průměru 184,2 ppm, a kde je zastiženo nejnižší množství fosforu v příkopu (163,7 ppm). K velkému nárůstu hodnot dochází až ve vrstvě moderní zeminy. Zde obsah fosforu těsně pod povrchem stoupá až na 346,8 ppm (obr. 23).

6.3. Vráble

Lokalita Vráble se nachází ve Slovenské republice přibližně 40 km východně od obce Nitra a 0,5 km jižně od obce Vráble. Geologické podloží je tvořeno fluviálními sedimenty mladšího pleistocénu – štěrky, písečné štěrky a písky s pokryvem spraší a deluviálních splavů (Štátný geologický ústav Dionýza Štúra 2008).

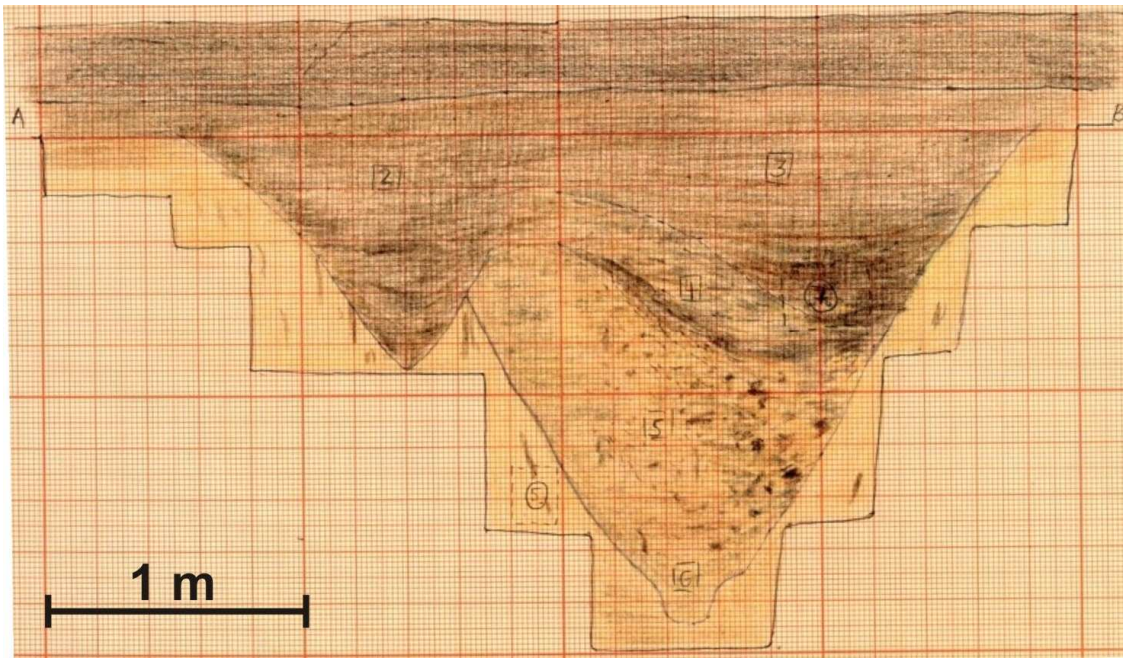
Odběr vzorků probíhal v říjnu 2012 ze dvou profilů (VR_2/9/12 a VR_1/10/12). Každý profil pochází z jiného příkopu.



Obrázek 23: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu PR_2_2_1 na lokalitě Přibice. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do čtyř intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

6.3.1. VR_2/9/12

Celý profil je asi 2,5 m vysoký. Jsou v něm zachyceny dva příkopy, větší v pravé části a menší v levé části. Vzorky byly odebírány z menšího (mladšího) příkopu. Jeho výplň je tvořena dvěma vrstvami zeminy, tmavě hnědá, jemnozrnná ve spodní části a světlejší (okrová) jemnozrnná až jílovitá zemina ve vrchní části, oba příkopy jsou překryty vrstvou světle hnědé jemnozrnné zemina a vrstvou moderní ornice (obr. 24).



Obrázek 24: Nákres profilu VR_2/9/12 z lokality Vráble, kde jsou zachyceny dva příkopy. Větší starší příkop vpravo a mladší menší příkop vlevo (Nákres poskytnul J. Rajtár, Archeologický ústav Slovenskej akadémie vied).

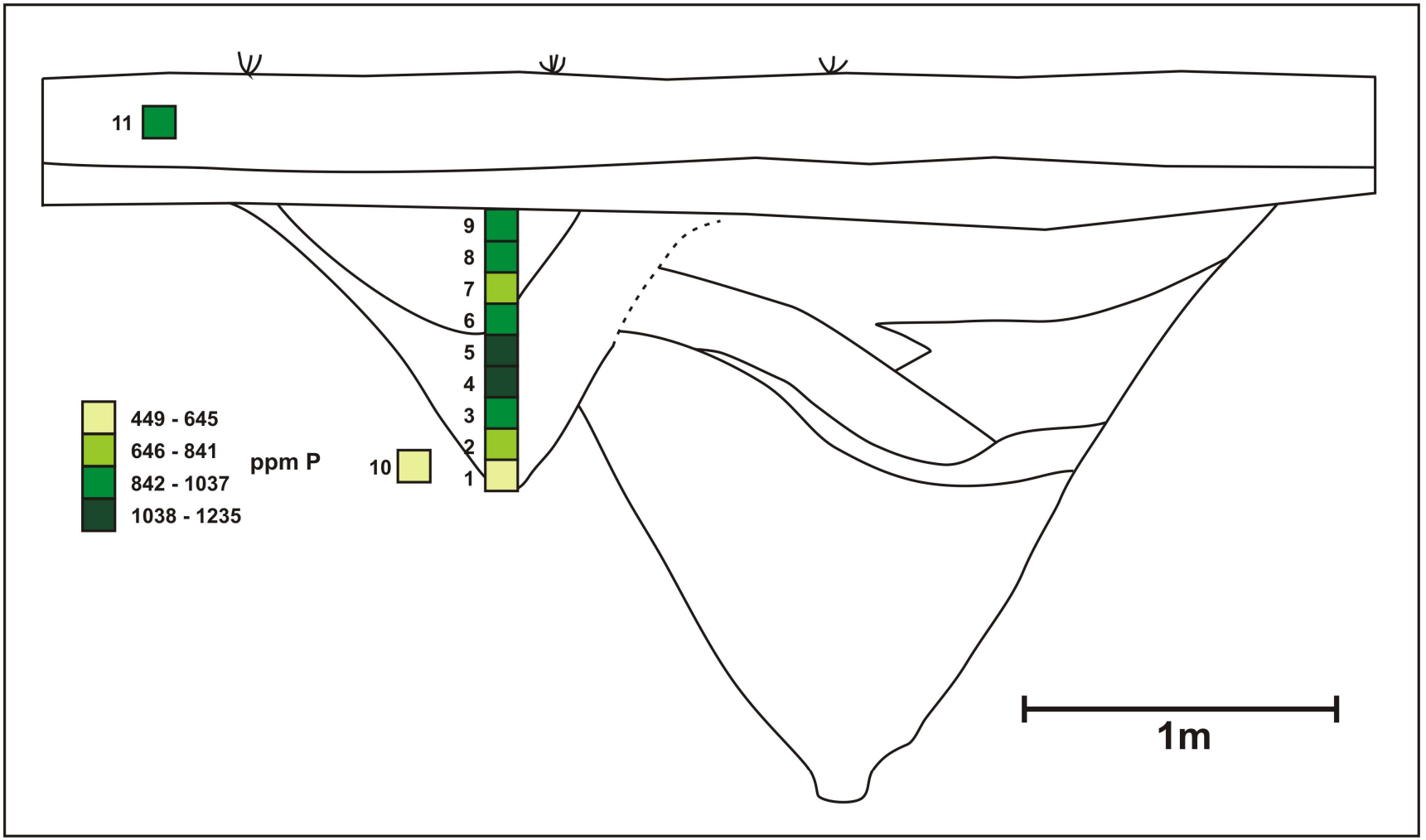
Celkem bylo odebráno 11 vzorků. Středem menšího příkopu, od hrotu směrem k povrchu, bylo odebráno 9 vzorů ve vzdálenosti 10 cm. Jeden vzorek byl odebrán ze zeminy, do které byl příkop zahlouben a jeden z vrstvy moderní ornice.

Obsah fosforu byl u vzorků měřen **metodou výluhu v kyselině dusičné**. Naměřené množství se pohybuje v intervalu od 449,1 ppm P u vzorku č. 10 po 1234,1 ppm P u vzorku č. 4 (tab. 12).

Číslo vzorku	ppm P
1	543,310
2	746,340
3	936,378
4	1234,090
5	1113,719
6	932,543
7	810,711
8	928,940
9	856,396
10	449,100
11	971,915

Tabulka 12: Hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu VR_2/9/12 z lokality Vráble, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

V grafickém znázornění získaných dat (obr. 25) je patrné, že nejnižší naměřené množství fosforu ve výplni příkopu (543,3 ppm) je v jeho hrotu. Směrem vzhůru dochází ve spodní vrstvě k značnému nárůstu množství fosforu, kdy nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve vrchní části vrstvy (1234,1 a 1113,7 ppm P). Nad ní ležící vrstva je na fosfor chudší, naměřená množství fosforu jsou tu v rozmezí 810,7 – 932,5 ppm, o něco vyšší množství fosforu bylo naměřeno i vrstvě ornice (971,9 ppm). Množství fosforu v okolní zemině je nižší než u všech vzorků z výplně příkopu (449,1 ppm P).

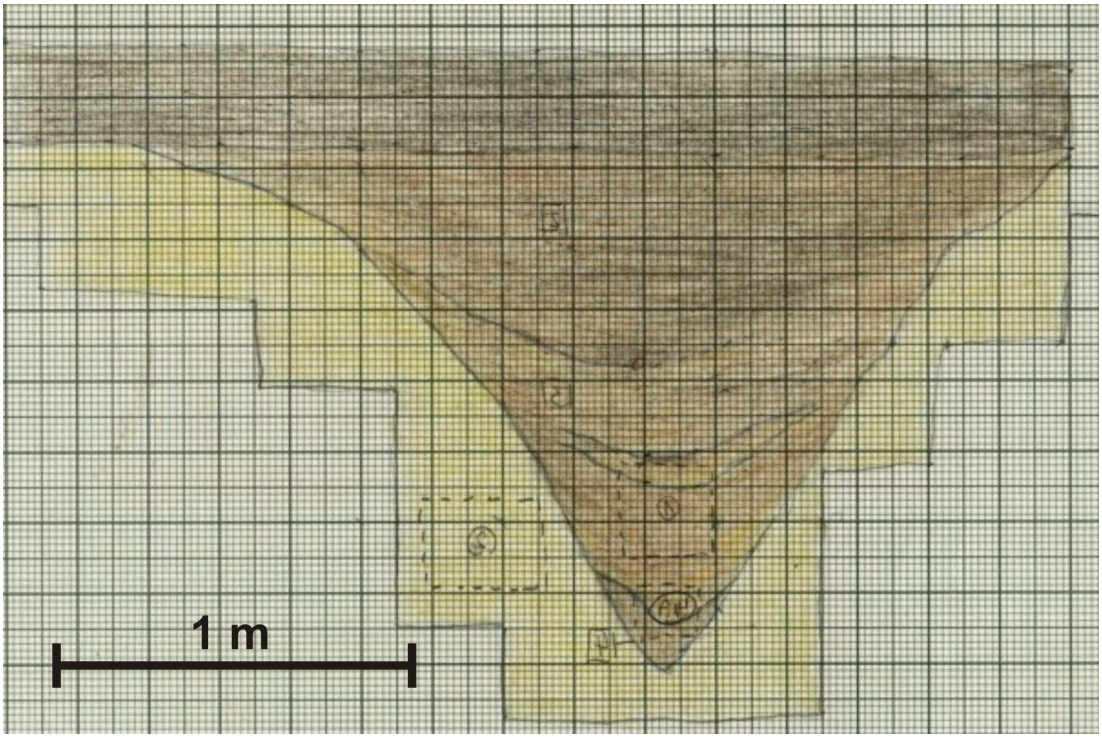


Obrázek 25: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu VR_2/9/12 na lokalitě Vráble. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do čtyř intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

6.3.2. VR_1/10/12

Profil je asi 180 cm vysoký a příkop v něm zachycený je vyplněn několika vrstvami zeminy. Spodní vrstvy jsou tvořeny jemnozrnnou zeminou světle hnědé barvy s občasnými polohami okrové zeminy s příměsí jílovité frakce, tato výplň dosahuje do výšky asi 80 cm. Zbytek příkopu je vyplněn tmavě hnědou jemnozrnnou zeminou, která je ve výšce 150 cm překryta vrstvou ornice, mocnou asi 35 cm (obr. 26).

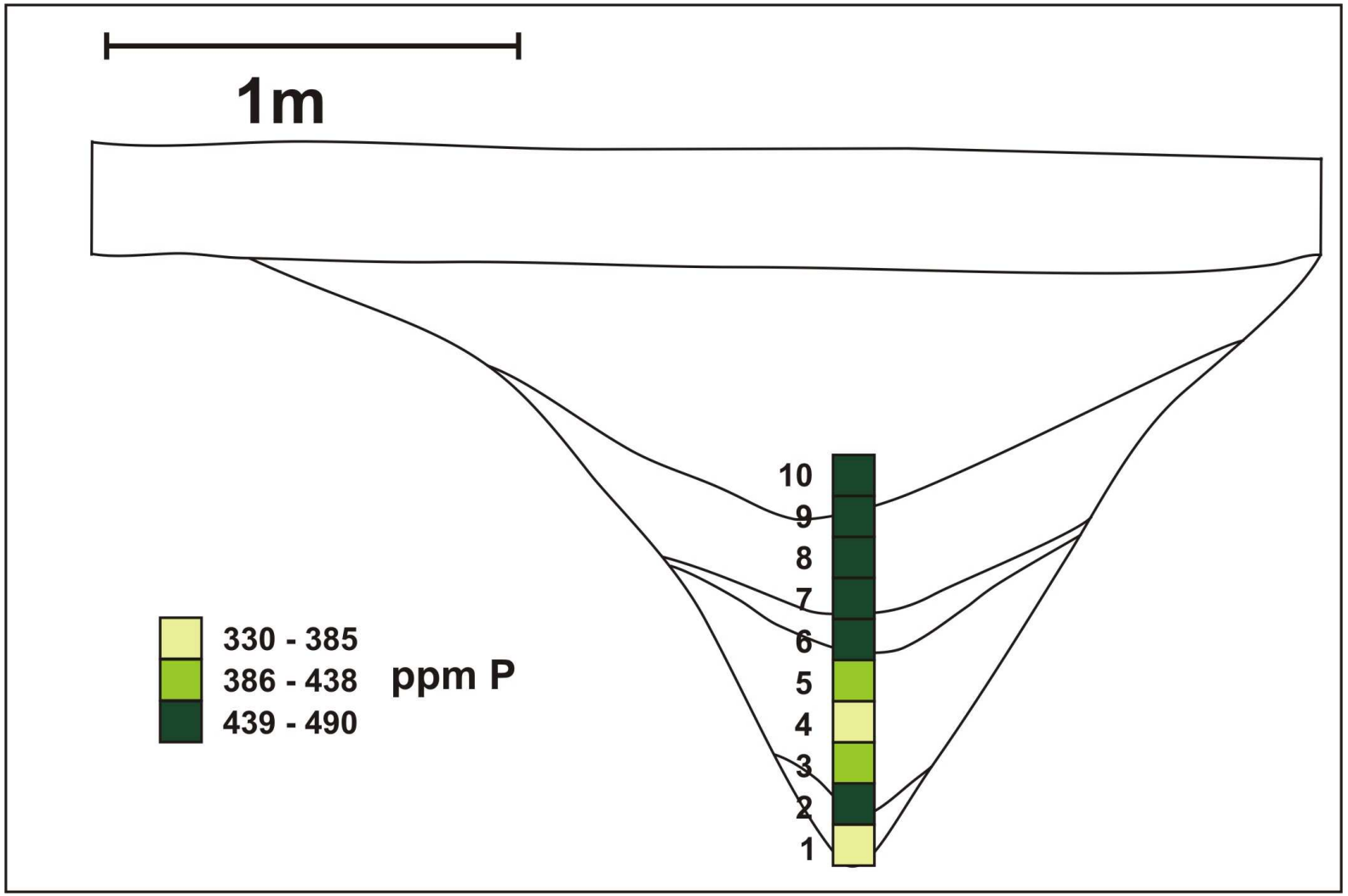
Příkop zachycený v profilu je pravděpodobně pokračováním většího příkopu z profilu VR_2/9/12 na téže lokalitě.



Obrázek 26: Nákres profilu VR_1/10/12 z lokality Vráble (Nákres poskytnul J. Rajtár, Archeologický ústav Slovenskej akadémie vied).

Celkem bylo z profilu odebráno 10 vzorků, ze středu příkopu od hrotu směrem vzhůru, po 10 cm.

Obsah fosforu byl měřen **metodou výluhu v kyselině dusičné**. Naměřené množství se pohybuje v rozmezí 332,1 ppm P u vzorku č. 4 po 488,6 ppm P u vzorku č. 8 (tab. 13).



Obrázek 27: Grafické znázornění obsahu fosforu v profilu VR_1/10/12 na lokalitě Vráble. Hodnoty fosforu (ppm) jsou statisticky rozděleny do tří intervalů a barevně odlišeny. Na obrázku jsou zaznačeny i vrstvy sedimentu v příkopu.

Číslo vzorku	ppm P
1	336,521
2	487,788
3	405,588
4	332,074
5	428,772
6	441,687
7	441,753
8	488,617
9	446,624
10	469,535

Tabulka 13: Hodnoty obsahu fosforu v ppm z profilu VR_1/10/12 z lokality Vráble, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Obsah fosforu ve výplni hrotu je nižší než u ostatních vzorků z profilu (336,5 ppm). Obecně je obsah fosforu ve spodní části příkopu nižší (332,1 až 405,6 ppm) kromě vzorku č. 2, kde byla zachycena poloha s druhým nejvyšším množstvím fosforu (487,7 ppm). K výraznému nárůstu obsahu fosforu dochází u vzorku č. 6 (441,7 ppm) a směrem k vyšším vrstvám množství fosforu ještě stoupá (488,6 ppm P u vzorku č. 8). Grafické znázornění obsahu fosforu je zobrazeno na obr. 27.

6.4. Olomouc - Neředín

Lokalita Olomouc – Neředín se nachází v Neředíně, části obce Olomouc, 20 m jižně od točny tramvají. Geologické podloží tvoří neogenní (pliocén) pestré písky, štěrky, silty, jíly a pestré jíly (fluviální, fluviolakustrinní) (Česká geologická služba 2003).

Odběr vzorku probíhal v květnu 2012, během archeologického záchranného výzkumu. Vzorky byly odebrány z jednoho profilu v jednom příkopu (NR_profil).

6.4.1. NR_profil

Výška profilu je asi 120 cm, ve výplni příkopu je patrných několik odlišných vrstev zeminy. Nejspodnější vrstva sahá od hrotu do výšky přibližně 45 cm, je tvořena velmi jemnozrnnou zeminou tmavě hnědé barvy, na ní leží vrstva asi 10 cm mocná, vyplněná světle hnědou zeminou s drobnými hrudkami okrové, místy až oranžové, zeminy. Zbytek výplně příkopu tvoří přibližně 50 cm mocná vrstva jílové světle hnědé, až šedé, zeminy. Nejvyšší vrstva je tvořena zeminou velice světle hnědé barvy. Recentní vrstva zeminy zde chybí, jelikož byla při výkopových pracích odstraněna.

Celkem bylo na lokalitě odebráno 5 vzorků, středem profilu od hrotu příkopu k povrchu, vzdálených od sebe 20 cm.

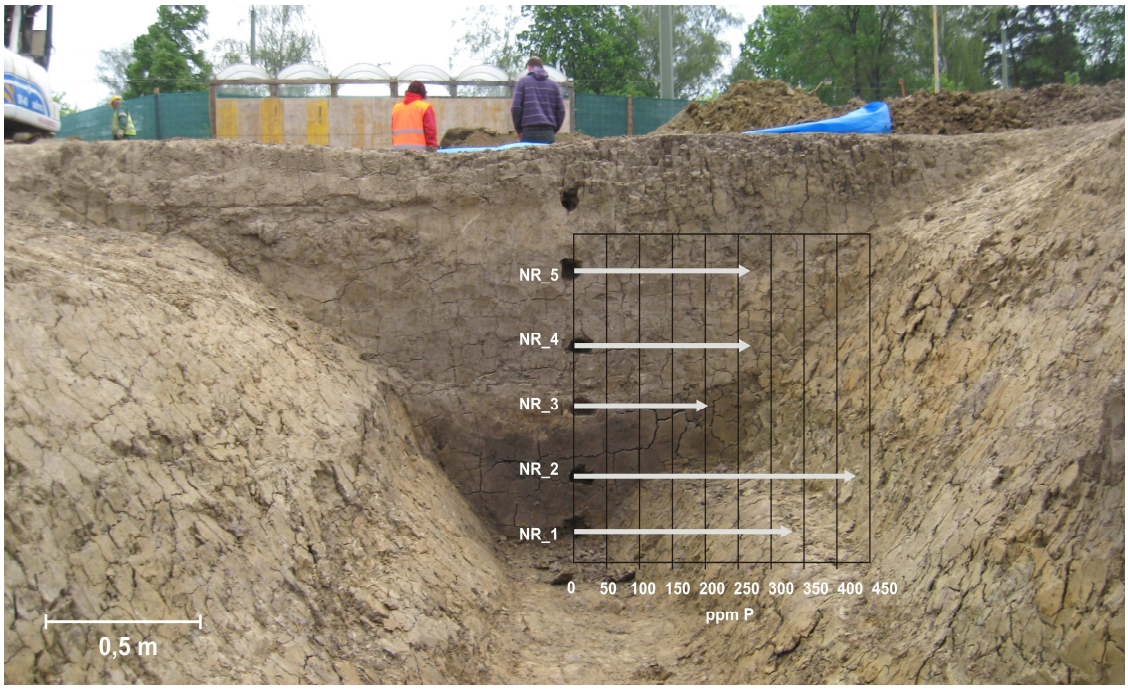
Vzorky byly měřeny **metodou výluhu v kyselině dusičné,** naměřené hodnoty fosforu se pohybují v rozmezí od 202,5 do 425,8 ppm P (tab. 14).

Číslo vzorku	ppm P
1	329,767
2	425,824
3	202,488
4	266,725
5	265,751

Tabulka 14: Hodnoty obsahu fosforu v ppm z NR_profil z lokality Olomouc - Neředín, stanovené metodou výluhu v kyselině dusičné. Šedě je vyznačen maximální a minimální obsah P.

Kvůli nízkému počtu vzorků nebyly hodnoty pro grafické znázornění rozdělovány do intervalů, ale k znázornění obsahů fosforu ve výplni příkopu byl použit graf v kombinaci s fotografickou dokumentací (obr. 28).

Z tohoto grafického znázornění je patrné, že spodní výplň příkopu obsahuje značně vysoké hodnoty fofru (329,7 a 425,8 ppm), naopak tenká vrstva nad ní je na fosfor poměrně chudá (202,4 ppm) a hodnoty nejvyšší části příkopu jsou si podobné (266,7 a 265,7 ppm P).



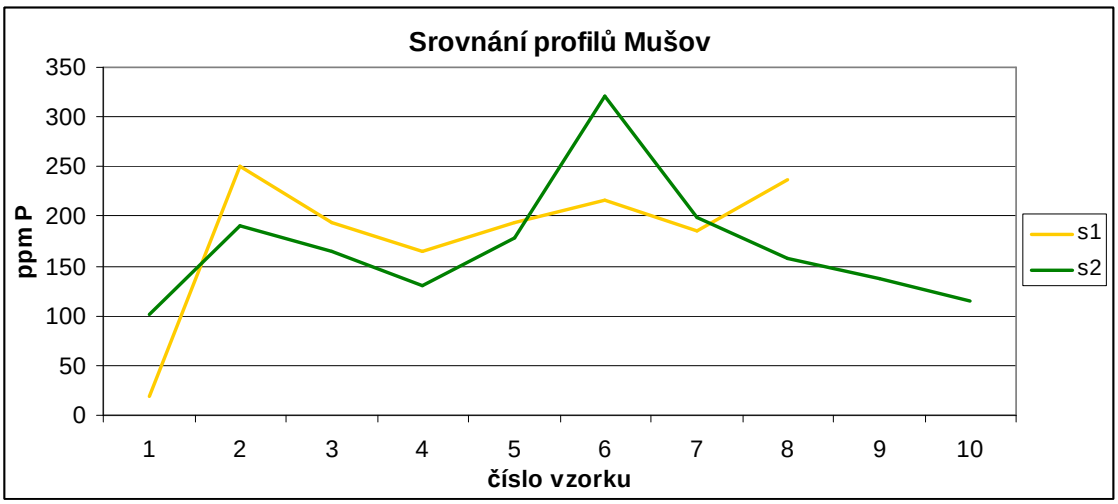
Obrázek 28: Pohled na profil z lokality Olomouc – Neředín s vyznačenými obsahy fosforu, stanovenými metodou výluhu v kyselině dusičné.

7. Diskuze a interpretace

Pomocí metody výluhu v kyselině dusičné byl u všech vzorků stanoven obsah celkového fosforu (Ptot) a u profilu PR_1_1_1 z Přibic byla navíc použita i metoda frakcionace anorganického fosforu (frakce A, B a C, jejichž součtem je obsah anorganického fosforu Pin).

Na lokalitě Mušov byla fosfátová analýza využita k interpretaci dvou profilů, které byly oba zachyceny ve stejném příkopu. Přes tuto skutečnost byla výplň příkopu v obou profilech značně odlišná, proto bylo hned od začátku předpokládáno, že obsah fosforu v nich bude odlišný.

Z obr. 29 je patrné, že i přes odlišnou výplň jsou obsahy a vývoj Ptot ve spodních částech profilů podobné. Výrazný znak je především velmi nízký obsah Ptot v hrotech u obou profilů. To by mohlo naznačovat na rychlé zaplnění hrotu příkopu, během kterého nedošlo k usazení většího množství materiálu bohatého na fosfor (v tomto případě spíše rostlinných těl).



Obrázek 29: Srovnání obsahů Ptot z obou profilů na lokalitě Mušov (do srovnání byly použity jen data ze vzorků, jejichž poloha v profilech je přibližně stejná).

Ve vrchní části jsou obsahy fosforu odlišné, obzvlášť u sondy MN_8/12_s2 došlo k výraznému obohacení fosforu u vzorků č. 6 a 11. Tu má za následek přítomnost kosterních pozůstatků zvěře, která zde byla hlavním zdrojem fosforu.

Přítomnost kosterních pozůstatků a rozklad tkání z těl zvířat by mohla mít vliv i na zvýšený obsah Ptot u vzorku č. 5 (178,4 ppm), který pochází z nižší vrstvy (vrstva 4 je barvou i strukturou výplně značně odlišná od ostatních vrstev vyplňujících příkop), kde byl obsah Ptot stanoven na 131,1 ppm a 130,9 ppm (vzorky č. 4 a 12). Toto zvýšení obsahu fosforu by mohlo být důkazem o mírném vertikálním prosakování fosfátů.

Dalším zajímavým zjištěním na lokalitě Mušov je značná různorodost obsahu Ptot ve spodní šikmé vrstvě profilu MN_8/12_s1 (obr. 10). Vzorky byly odebrány z více částí této vrstvy a naměřená množství Ptot se v jejím průběhu značně liší (od 153,5 ppm v pravé části vrstvy přes 194,3 ve středu až po 250,8 ppm těsně nad hrotem, což je obdobné množství jako v moderní ornici na této lokalitě). Vysvětlením takto rozdílných hodnot v rámci jedné vrstvy by mohlo být, že se jedná o pozůstatky valu, ve kterém by se dala předpokládat stejná různorodost obsahů fosforu. To za předpokladu, že val byl vytvořen materiálem původně vyplňujícím příkop a došlo k jeho překopání. Pokud by takto překopaný materiál, tedy s různorodými obsahy fosforu, byl opět sedimentován do prostoru příkopu, došlo by tak k dalšímu promíchání původních uloženin, a tím ke vzniku vrstvy s proměnlivým obsahem fosforu.

Z lokality Přibice pochází vzorky celkem ze tří příkopů, z nichž byly odebírány ve čtyřech profilech (profily PR_1_1_1 a PR_3_1_1 pochází ze stejného příkopu, který sloužil jako tzv. předsunutý příkop před bránou do tábora).

Hodnoty Ptot naměřené v profilu PR_1_1_1 vykazují značnou různorodost. Ve spodní části profilu, včetně hrotu, je množství Ptot poměrně zvýšené, v porovnání s množstvím Ptot obsaženém v dalších dvou štěrkovitých vrstvách. Tento pokles by mohl být způsoben nepříliš vhodnými podmínkami pro zachování fosfátu v hrubozrnných půdách (viz kapitola 3.4.1a). Naproti tomu vrchní část výplně, s tmavší (také humóznější) zeminou, obsahuje největší množství Ptot, která zde mohou být v důsledku ukládáním většího množství organické hmoty, ze které byl fosfát uvolněn, a to zřejmě i po delší dobu, dokud nebyl příkop zcela zaplněn.

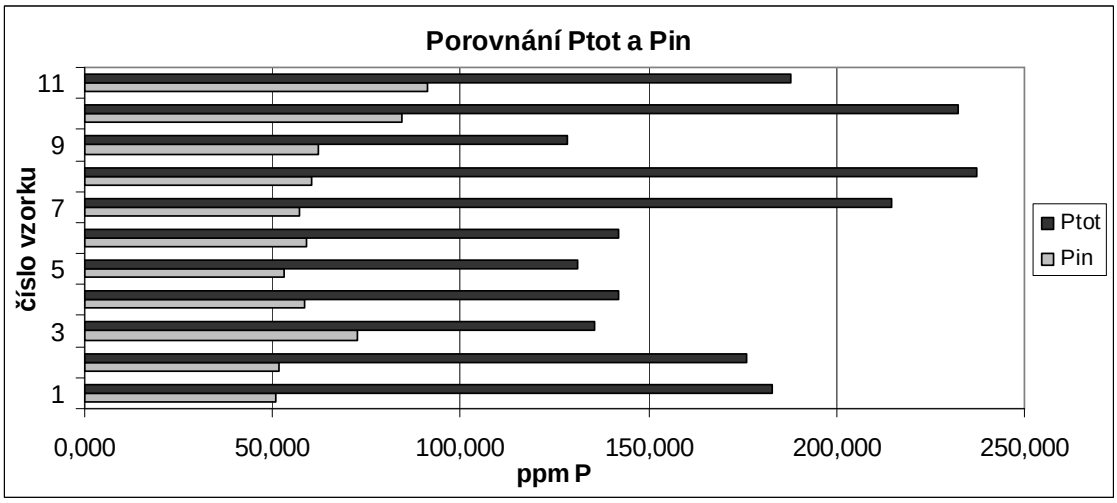
Metodou frakcionace anorganického fosforu bylo zjištěno, že množství frakce A tedy frakce, v níž je obsažen podíl rozpustného a slabě vázaného fosforu spolu s anorganickým podílem vázaným na hliník a železo, narůstá směrem k vyšším vrstvám v profilu (obr. 16 a obr. 17). Toto by jednak mohlo nasvědčovat tomu, že ze spodních písčitých vrstev byl rozpustný a slabě vázaný fosfát odplaven, a zůstala zde jen část frakce A zastoupená fosforem vázaným na hliník a železo, ale také to může být způsobeno podmínkami vhodnějšími pro vazbu fosforu na sloučeniny vápníku, což potvrzuje vysoký podíl frakce C v nejspodnějších vrstvách.

Podíl frakce C směrem k vyšším vrstvám mírně klesá a naproti tomu dochází k většímu nárůstu frakce A, to by tedy ukazovalo na odlišné podmínky ve spodní a horní části profilu.

Při porovnání výsledků získaných pomocí obou metod (obr. 30) je patrné, že obsah Pin je značně nižší než Ptot. Rozdíl mezi Ptot a Pin by tak mohl být interpretován jako obsah organického fosforu (Porg), jelikož jak uvádí Chang a Jackson (1957), 0,5M HCl by měla uvolnit i primární fosfor z apatitu, a tudíž by měl být všechen extrahován do frakce C.

Vypočítané hodnoty Porg jsou uvedeny v tab. 15. Z těchto hodnot je zřejmé, že nejvyšší obsahy Porg jsou jak v nejnižší části příkopu (vzorky č. 1 a 2), tak ve vrchní části výplně příkopu a v recentní zemině. Tyto vysoké obsahy Porg, by tak mohly naznačovat, že v těchto částech docházelo ve velkém

měřítku k tlení převážně rostlinných těl, která jsou hlavním zdrojem Porg (viz kapitola 3.3.2).



Obrázek 30: Porovnání obsahů celkového fosforu (Ptot) a anorganického fosforu (Pin).

Číslo vzorku	ppm Porg
1	131,709
2	124,276
3	62,763
4	83,762
5	78,020
6	83,279
7	157,195
8	176,571
9	66,339
10	148,201
11	96,443

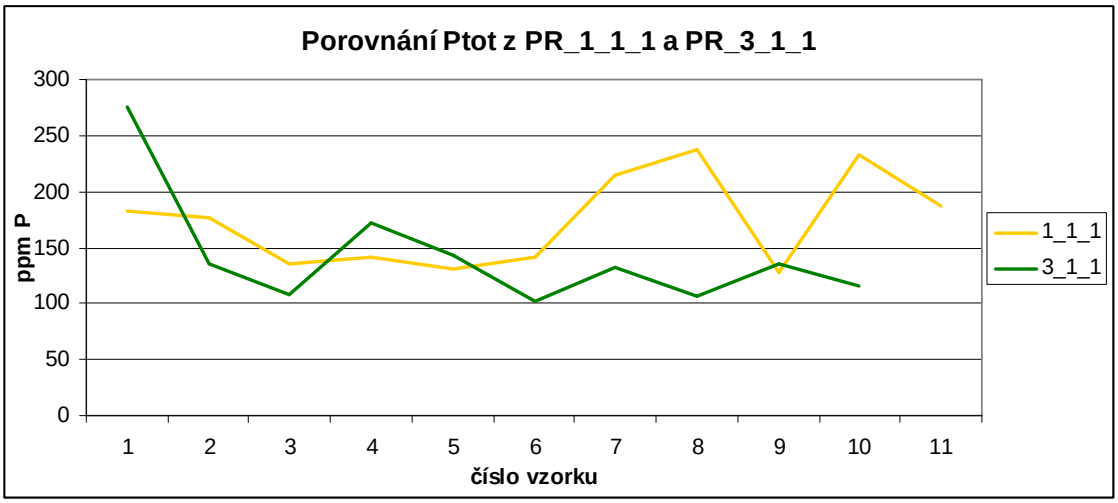
Tabulka 15: Obsah organického fosforu ve vzorcích z profilu PR_1_1_1 z lokality Přibice (Obsah Porg je stanoven jako rozdíl mezi Ptot a Pin).

Další možný způsob využití obsahu Porg je určení relativní rychlosti sedimentace v příkopu, kdy ve vrstvách s nízkými obsahy Porg (druhá a třetí vrstva v profilu) je možné usuzovat na relativně rychlejší sedimentaci materiálu (v důsledku např. splavů z okolí), která bránila zarostení příkopu vegetací.

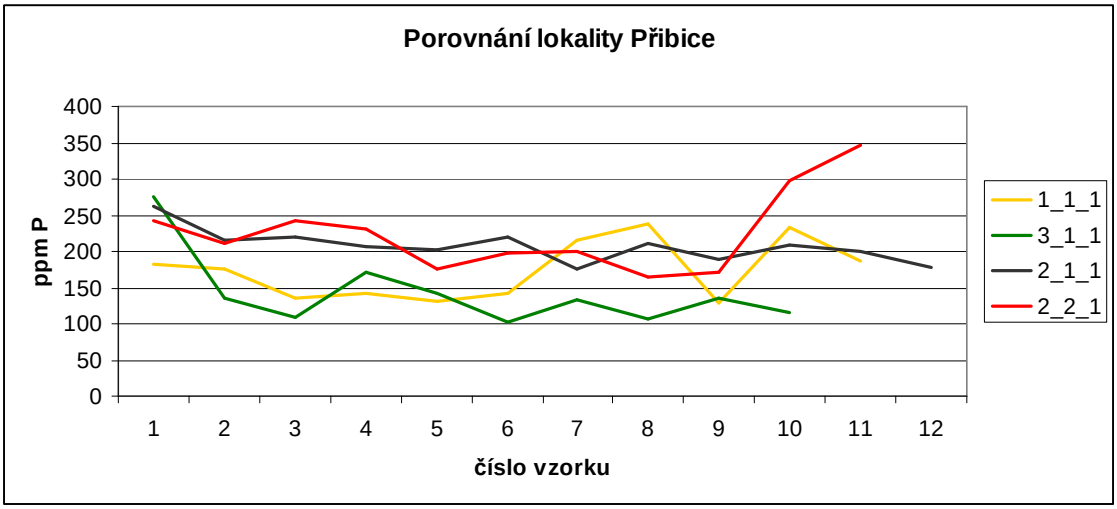
Obsahy Ptot v profilu PR_3_1_1 jsou jednoznačně více vyvážené než u profilu PR_1_1_1, který pochází ze stejného příkopu (viz. obr. 13) Zde byl

nejvyšší obsah fosforu zachycen v hrotu příkopu a směrem k vyšším vrstvám dochází jednoznačně k poklesu hodnot (s výjimkou vzorku č. 4).

Pokud porovnáme data z obou profilů předsunutého příkopu (obr. 31) je patrné, že hodnoty ve spodní části profilu jsou dosti blízké a mají ve většině případů podobný vývoj, to by mohlo znamenat, že spodní část příkopu sedimentovala stejně, nebo že sediment pochází ze stejného zdroje. Dále je ze srovnání patrné, že i když jsou obsahy Ptot v nich hodnotově podobné, zejména v nižších vrstvách, jejich konečná sedimentace probíhala odlišně.



Obrázek 31: Srovnání hodnot celkového fosfátu z profilů PR_1_1_1 a PR_3_1_1 z lokality Přibice.



Obrázek 32: Porovnání obsahů Ptot ze všech profilů na lokalitě Přibice.

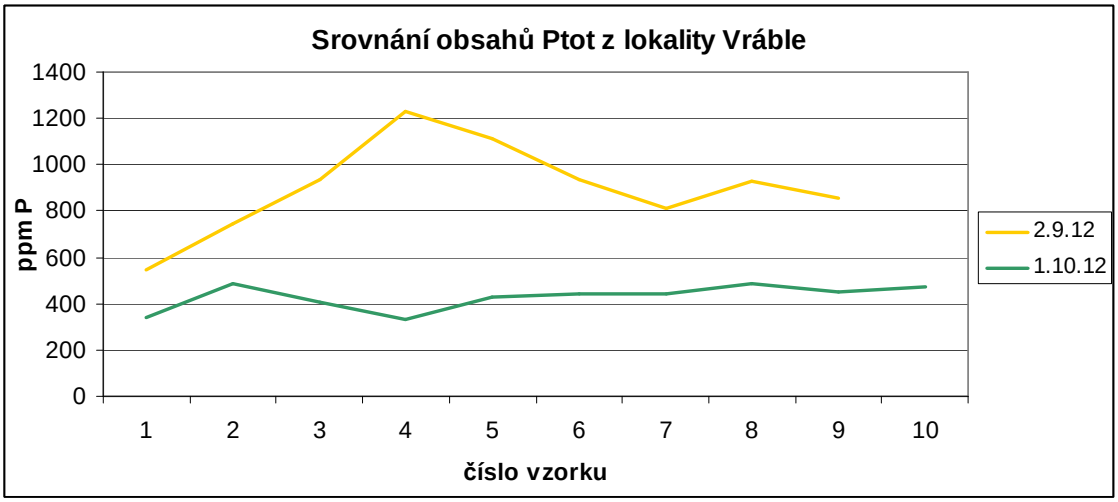
Pokud do grafického porovnání (obr. 32) přidáme i profily ze zbylých dvou příkopů (PR_2_1_1 a PR_2_2_1) je patrné, že hodnoty Ptot v těchto příkopech jsou mírně zvýšené oproti předešlým dvěma. Výrazné navýšení obsahu Ptot je

hlavně ve spodní části příkopů. V obou případech jsou zde velmi vysoké hodnoty naměřeny jak z hrotů, tak z dalších dvou vrstev, kde jak je vidět pravděpodobně taktéž docházelo k sedimentaci materiálem stejného původu. Rozdíly jsou opět patrné až ve vyšší vrstvě výplně, kde v případě profilu PR_2_2_1 dochází k výraznějšímu poklesu množství Ptot a poté značnému nárůstu, který je ale způsoben rozdílnou mocností profilu. Jelikož v případě profilu PR_2_2_1, byly nejvyšší vzorky odebírány z recentní zeminy, která jak je patrné také z profilu PR_1_1_1, obsahuje značně vyšší množství Ptot.

U profilu PR_2_1_1 je možné pozorovat nestejnorodé hodnoty Ptot v rámci nejvyšší vrstvy vyplňující příkop, což může být způsobeno např. lokálním zvýšení obsahu fosforu (např. výraznější nahromaděním organických zbytků na jenom místě).

Dalším zajímavým faktem je takřka totožný obsah Ptot v hrotech třech profilů PR_3_1_1, PR_2_1_1 a PR_2_2_1. O něco nižší je potom množství Ptot v hrotu profilu PR_1_1_1, kde jak se ukázalo je vysoký obsah Ptot dán především vysokým obsahem Porg. Pokud by na lokalitě platilo, že spodní část všech příkopů sedimentovala podobně nebo z podobného materiálu, potom by bylo možné usuzovat, že i u ostatních profilů je tento nárůst způsoben vysokým obsahem Porg. To by mohlo být v důsledku nahromadění velkého množství organického materiálu, především těl rostlin, které vedly ke zvýšení obsahu Porg a tím i Ptot.

Vzorky odebrané na lokalitě Vráble náleží ke dvěma odlišným příkopům, přičemž větší z nich je vzhledem ke svojí pozici (obr. 25) pravděpodobně starší. Porovnáním hodnot Ptot (obr. 33) získaných z obou příkopů je zřejmé, že hodnoty Ptot jsou zcela odlišné, z čehož je patrné, že materiál ve výplni příkopů je odlišný a sedimentace zde neprobíhala současně.



Obrázek 33: Porovnání hodnot Ptot z profilů VR_1.10.12 a VR_2.9.12 z lokality Vráble.

Dalším zjištěným faktem na lokalitě Vráble je, že ve vzorku odebraném mimo příkop, avšak v úrovni dna menšího příkopu, je obsah Ptot velmi nízký, to by mohlo vysvětlovat nízký obsah Ptot v hrotech u obou příkopů, kdy mohl být materiál z okolních stěn příkopů například splaven do hrotu, a tak zde nedošlo k výraznějšímu obohacení o fosfor, což by opět vypovídalo a poměrně velké rychlosti zaplnění hrotu.

Na lokalitě Olomouc – Neředín se taktéž projevilo výrazně vyšší obohacení fosforem v hrotu příkopu a ještě vyšší v celé spodní vrstvě. To by mohlo naznačovat, že k zaplnění této části příkopu docházelo postupně materiálem s vysokým obsahem fosforu anebo byl tento materiál o fosfor obohacován přímo v příkopu z uhynulých rostlin.

8. Závěry

V rešeršní části diplomové práce byl vypracován přehled historického využití fosfátové analýzy. Byly popsány principy a možnosti jejího využití v archeologii. Byl popsán koloběh fosforu v půdě, způsoby obohacení půdy o fosfor a formy fosforu v půdě společně s jejich využitelností pro archeologické interpretace a důležitými faktory, které se podílí na zadržení fosforu v půdě. Dále byl v rešeršní části vypracován podrobný přehled metod a činidel využívaných ke stanovení fosforu v půdě.

V rámci praktické části práce bylo odebráno celkem 102 vzorků z 9 profilů na 4 lokalitách. Lokalita Mušov (2 profily po 16 vzorcích), lokalita Přibice (4

profily – 11, 10, 12 a 11 vzorků), lokalita Olomouc - Neředín (1 profil – 5 vzorků) a lokalita Vráble – Slovensko (2 profily – 11 a 10 vzorků).

U všech vzorků byl laboratorně měřen obsah celkového fosforu (Ptot) metodou výluhu v kyselině dusičné a u vybraného profilu (PR_1_1_1) z lokality Přibice byla použita metoda frakcionace anorganického fosforu. Měření probíhala na Katedře analytické chemie Přf UP.

Výsledky měření Ptot byly u každého profilu zpracovány graficky, pro lepší znázornění odlišných hodnot.

Z výsledků měření Ptot je patrné, že na všech lokalitách jsou v jednotlivých profilech obsaženy vrstvy jak s vyšším, tak i nižším obsahem fosforu, a že obsah fosforu může být značně podobný i v rámci několika vrstev (např. Přibice PR_1_1_1, PR_3_1_1, PR_2_2_1) a to i v rámci více profilů na lokalitě. V jiných případech se může výrazně lišit i v průběhu jedné vrstvy (např. Přibice PR 2_1_1 nebo Mušov MNII_8/12_s1). Z těchto zjištění tak bylo možné usoudit, že na lokalitě Přibice docházelo k sedimentaci v mladší fázi podobně a sedimentoval podobný materiál, naopak v pozdější fázi se průběh sedimentace lišil. Odlišné hodnoty fosforu v rámci jedné vrstvy byly interpretovány buď jako lokální navýšení fosforu (PR_2_1_1 a MNII_8/12_s2), nebo jako možný důkaz přítomnosti valu (MNII_8/12_s1).

Zcela odlišné obsahy Ptot ve výplni příkopů z Vráble ukázaly hlavně na odlišný způsob zaplnění, který poukázal na rozdílné stáří těchto příkopů.

Použitá metoda frakcionace anorganického fosfátu byla u profilu PR_1_1_1 užitečná jak pro pochopení vztahů mezi jednotlivými vrstvami, tak napomohla k zjištění obsahu Porg, který se ukázal nápomocen pro zjištění relativní rychlosti sedimentace v příkopu.

Vysoké nebo naopak nízké obsahy Ptot v hrotech příkopů na zkoumaných lokalitách vedly k závěrům, že i tyto hodnoty mohou ukazovat na rychlost sedimentování tohoto prostoru krátce po opuštění tábora (poměrně rychlé zaplnění bez rozkladu organických zbytků v případě Mušova a Vráble a naopak pomalu s rozkladem organických zbytků v Přibicích a Olomouci - Neředíně).

S užitím fosfátové analýzy se tak podařilo alespoň částečně odpovědět na otázky, jakým způsobem docházelo k sedimentaci v příkopech. Na lokalitě Mušov by mohla být potvrzena existence valu. Navíc byla fosfátová analýza

v několika případech užitečná při interpretaci relativní rychlosti zaplňování příkopů.

Tyto závěry by tak mohly být nápomocny v odpovědi na otázku, jakým způsobem došlo k zániku těchto příkopů, budou-li porovnány s výsledky dalších archeologických a geochemických metod.

Na závěr je tak možné říct, že fosfátová analýza může být při výzkumech a interpretaci římských příkopů nápomocná.

9. Seznam použité literatury

Bjelajac V., Luby E. M., Ray R. (1996): A Validation test of a field-based phosphate analysis technique. *Journal od Archaeological Science*, 23: 243-248.

Busman L., Lamb J., Randall G. R., Schmidt M. (2002): The Nature of phosphorus in soil. *Phosphorus in the agricultural environment*. University of Minnesota, 1-7.

Česká geologická služba (2003): Mapy on-line, www.geology.cz. [[http://mapy.geology.cz/website/geoinfo/viewer2.htm]]. Navštíveno: 2013-03-29.

Chang S. C., Jackson, M. L. (1957): Fractionation of soil phosphorus. *Soil science*, *84*(2): 133-144.

Dietz E. F. (1957): Phosphorus accumulation in soil of an Indian Habitation site. *American Antiquity,* 22(4): 405-409.

Eidt R. C. (1973): A Rapid chemical field test for archaeological site surveying. *American Antiquity*, 50: 206-210.

Eidt R. C. (1977): Detection and examination of anthrosols by phosphate analysis. *Science*, 197: 1327-1333.

Eidt R. C. (1984): Advances in abandoned settlement analysis: Application to prehistoric anthrosols in Columbia, South America. *The Center for Latin America*. University of Wisconsin – Millwaukee.

Eidt R. C., Woods W. I. (1974): Abandoned settlement analysis: Theory and practice. *Field test associates*.

Ernée M. (2005): Využití fosfátové půdní analýzy při interpretaci kulturního souvrství a zahloubených objektů z mladší a pozdní doby bronzové v Praze 10 – Záběhlicích. *Archeologické rozhledy*, 57: 303-330.

Ernée M., Majer A. (2009): Uniformita, či rozmanitost pohřebního ritu? Interpretace výsledků fosfátové půdní analýzy na pohřebišti únětické kultury v Praze 9 – Miškovicích. *Archeologické rozhledy*, 61: 493-508.

Filippelli G. M (2002): The Global Phosphorus Cycle. 391-418 in: Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance (M. J. Kohn, J.

Rakovan and J. M. Hughes, editors). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *48*.

Holliday V. T., Gartner W. G. (2007): Methods of soil P analysis in archeology. *Journal of Archaeological Science*, 34: 301-333.

Kuna M. et al (2004): Nedestruktivní archeologie, teorie, metody a cíle. *Academia*, Praha 2004.

Komoróczy, B. (2009): Římské fortifikace na barbarském území ve středním Podunají v období markomanských válek. In: *XXX. Mikulovské sympozium 2008. Hranice na jižní Moravě a její obrana od doby římské.* Brno 2009, 51-82.

Lenďáková Z. (2011): Geochemické analýzy půd v archeologii – fosfátová půdní analýza materiálu z lokality Olomouc-Nemilany, *Bakalářská práce.*

Leonardi G., Miglavacca M., Nardi S. (1999): soil phosphorus analysis as an interpretative tool for recognizing buried ancient ploughsoils. *Journal of Archaeological Science*, 26: 343-352.

Majer A. (1984): Relativní metoda fosfátové půdní analýzy. *Archeologické rozhledy*, 36: 297-313.

Pelikán J. B. (1955): Fosfátová půdní analysa. *Archeologické rozhledy*, 7: 374-384.

Parnell J. J., Terry R. E., Nelson Z. (2002): Soil chemical analysis applied as an interpretative tool for ancient human activities in Piedras Negras, Guatemala. *Journal of Archaeological Science*, 29: 379-404.

Persson K. B. (1997): Soil phosphate analysis: A new technique for measurement in the field using a test strips. *Archaeometry,* 39/2: 441-443.

Rypkema H. A., Lee W. E., Galaty M. L., Haws J. (2007): Rapid, in-stride soil phosphate measurement in archaeological surfy: a new method tested in Loudoun County, Virginia. *Journal of Archaeological Science*, 34: 1859-1867.

Schlezinger D. R., Howes B. L. (2000): Organic phosphorus and elemental ratios as indicator of prehistoric human occupation. *Journal of Archaeological Science*, 27: 479-492.

Sjöberg A. (1976): Phosphate analysis of anthropic soils. *Journal of field archaeology,* 3(4): 447-454.

Solecki R. S. (1951): Notes on soil analysis and archaeology. *American Antiquity*, 16(3): 254-256.

Štátný geologický ústav Dionýza Štúra (2008): Geologická mapa Slovenska M 1 : 50 000. ©ŠGÚDŠ, www.geology.sk. [[http://mserver.geology.sk:8085/gm50js/]]. Navštíveno: 2013-03-29

Terry R. E., Hardin P. J., Houston S. D., Nelson S. D., Jackson M. W., Carr J., Parnell J. (2000): Quantitative phosphorus measurement: A Field test procedure for archaeological site analysis at Piedras Negras, Guatemala. *Geoarchaeology: An International Journal*, 15/2: 151-166.

Wells E. C. (2004): A brief history of archaeological soil chemismy. *HPSSS Newsletter*, February 2004: 2-4.

White E. M., Hannus L. A. (1983): Weathering of bone in archaeological soils. *American Antiquity,* 48(2): 316-322.

Woods W. I. (1975): The analysis of abandoned settlements by a new phosphate field test method. *The Chesopiean, A Journal of North American archeolog,:* 13: 1-45.

Woods W. I. (1977): The quantitative analysis of soil phosphate. *American Antiquity,* 42: 248-251.

Zhang H., Kovar J. L. (2009): Fractionation of soil phosphorus, 50-60. in: Kovar J. L., Pierzynski G. M. (2009): *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*. Southern cooperative series bulletin, No. 408.