

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE**

**GEOCHEMICKÉ ANALÝZY PŮD
V ARCHEOLOGII**

**Fosfátová půdní analýza materiálu z lokality
Olomouc-Nemilany**

Bakalářská práce

Zuzana Lendřáková

**Environmentální geologie (B1201)
Prezenční studium**

Vedoucí práce: Mgr. Andrea Grígelová

Duben 2011

Prohlášení

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

V Prostějově dne 13. 5. 2011

Zuzana Lendáková

Poděkování

Rády bych tímto poděkovala těm, kdo mě při tvorbě mé bakalářské práce podporovali. Děkuji především vedoucí mé práce Mgr. Andree Grígelové za poskytnutí rad a trpělivost při opravování mých chyb. Dále děkuji RNDr. Petru Sulovskému Ph.D. za pomoc při XRF analýzách, Ing. Ladě Hýlové za pomoc při práci s modelováním dat, panu Pavlu Kadlecovi za pomoc a rady při laboratorních analýzách a Mgr. Marku Kalábkovi z Archeologického centra Olomouc za poskytnutí archeologických podkladů.

1 Obsah

1	<u>OBSAH</u>	4
2	<u>ABSTRAKT</u>	6
3	<u>ÚVOD</u>	8
4	<u>GEOCHEMICKÁ ANALÝZA PŮD V ARCHEOLOGII</u>	10
4.1	CHEMICKÉ PŮDNÍ ANALÝZY	10
4.2	FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA	10
4.2.1	HISTORIE	10
4.2.2	OBLASTI VYUŽITÍ	11
5	<u>FOSFÁTY V PŮDĚ</u>	13
5.1	FORMY FOSFORU	14
5.1.1	MINERÁLNÍ FOSFOR P_{MIN}	15
5.1.2	DOSTUPNÝ FOSFOR P_{AV}	15
5.1.3	ORGANICKÝ FOSFOR P_{ORG}	16
5.1.4	ANORGANICKÝ FOSFOR P_{IN}	16
5.1.5	CELKOVÝ FOSFOR P_{TOT}	17
6	<u>FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VÝSKYT FOSFÁTŮ V PŮDĚ</u>	19
6.1	MINERÁLNÍ OBSAH	19
6.2	ORGANICKÁ HMOTA	19
6.3	KYSELOST - PH	20
6.4	PŮDNÍ VLHKOST	20
6.5	VELIKOST PŮDNÍCH ČÁSTIC	20
7	<u>VÝZKUM FOSFÁTŮ</u>	21
7.1	ODBĚRY VZORKŮ	21
8	<u>METODY FOSFÁTOVÝCH ANALÝZ</u>	23
8.1	TERÉNNÍ METODY (KVALITATIVNÍ STANOVENÍ)	23
8.1.1	GUNDLACHŮV TEST NA FOSFOR	23
8.1.2	ZRYCHLENÝ CHEMICKÝ POLNÍ TEST PRO ARCHEOLOGICKÝ PRŮZKUM	24
8.1.3	TERÉNNÍ MĚŘENÍ POMOCÍ TESTOVACÍCH PROUŽKŮ	25
8.1.4	KVANTITATIVNÍ TERÉNNÍ MĚŘENÍ	26
8.1.5	RYCHLÝ KROKOVÝ TEST	26
8.2	LABORATORNÍ METODY (KVANTITATIVNÍ STANOVENÍ)	28
8.2.1	KVANTITATIVNÍ METODA PŮDNÍ FOSFÁTOVÉ ANALÝZY (EIDT 1977)	29

8.2.2	RELATIVNÍ METODA FOSFÁTOVÉ PŮDNÍ ANALÝZY (MAJER 1984)	30
8.3	INSTRUMENTÁLNÍ METODY	33
9	<u>STANOVENÍ OBSAHU FOSFORU V PŮDĚ Z LOKALITY OLOMOUC – NEMILANY</u>	36
9.1	LOKALITA	36
9.1.1	GEOLOGICKÉ POMĚRY NA LOKALITĚ	37
9.1.2	POPIS LOKALITY	38
9.1.3	ARCHEOLOGICKÁ DATACE LOKALITY	38
10	<u>METODIKA A REALIZACE</u>	40
10.1	ODBĚR VZORKŮ	40
10.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	41
10.3	STANOVENÍ FOSFORU METODOU VÝLUHU V KYSELINĚ DUSIČNÉ	41
10.3.1	POPIS POUŽITÉ METODY	42
10.3.2	VÝSLEDKY	44
10.3.3	GRAFICKÉ ZNÁZORNĚNÍ	47
10.4	STANOVENÍ FOSFORU METODOU RENTGENOVÉ FLUORESCENCE	50
10.4.1	POPIS POUŽITÉ METODY	50
10.4.2	VÝSLEDKY ANALÝZY	51
10.4.3	GRAFICKÉ ZNÁZORNĚNÍ VÝSLEDKŮ	53
10.5	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ OBOU METOD	54
10.6	INTERPRETACE NAMĚŘENÝCH HODNOT	57
11	<u>DISKUZE</u>	58
12	<u>ZÁVĚR</u>	59
13	<u>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</u>	60

2 Abstrakt

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Zuzana Lendřáková

Název práce: Geochemické analýzy půd v archeologii – Fosfátová analýza materiálu z lokality Olomouc - Nemilany

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: Mgr. Andrea Grígelová

Rok obhajoby práce: 2011

Abstrakt: Fosfátová analýza je již dlouhá léta součástí výzkumu archeologických lokalit ve světě i u nás. Cílem této práce je v rešeršní části podat charakteristiku fosfátů, odlišit od sebe jednotlivé typy fosfátů a zhodnotit jejich využívání v archeologii. Byl také vypracován přehled metod využívaných při terénních měřeních i při měřeních v laboratorních podmínkách. Výzkumná část se zabývá stanovením celkového fosforu na vzorcích odebraných na lokalitě Olomouc – Nemilany ze dna a profilu zahloubeného objektu na polykulturní archeologické lokalitě. Ke stanovení byly využity dvě metody, a to metoda celkového výluhu v kyselině dusičné a rentgenová fluorescence. Ačkoli metodou rentgenové fluorescence se nepodařilo stanovit vzorky s nižšími obsahy fosforu a naměřené vzorky měly nižší hodnoty než ty získané pomocí celkového výluhu v kyselině, z grafického znázornění obou analýz jasně vyplývá shoda stanovení. Pomocí obou metod byla shodně identifikována místa s výrazným obohacením půdy fosforem. Tato místa byla korelována se stručnou zprávou podanou archeology a na jejím základě je provedena základní interpretace využití tohoto areálu.

Klíčová slova: fosfáty, fosfor, fosfátová půdní analýza, archeologie, rentgenová fluorescence

Počet stran: 61

Počet příloh: 0

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname: Zuzana Lendřáková

Title: Geochemical analysis of soils in archaeology - Phosphate analysis of material from the site of Olomouc-Nemilany

Type of thesis: bachelor

Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: Mgr. Andrea Grígelová

The year of presentation: 2011

Abstrakt: Phosphate analysis has been a part of the reaserch of archaeological sites for years both in the world and in the our country. The aim of this paper is to give a brief characteristics of phosphates in the literature search part,

distinguishing different types of phosphates and evaluating their use in archeology. Also, an overview of methods used in field measurement and laboratory measurement is discussed. The field and laboratory research itself deals with the determination of total phosphorus in a sample collected at the site of Olomouc – Nemiřany from the bottom and profile of an uncovered object on polyculture archaeological site. Two methods of determination were applied, method of total extraction with nitric acid and X-ray fluorescence. Although the X-ray fluorescence method could not provide valid data for samples with low phosphorus content and the measured sample provided lower absolute values of P content than those obtained using total extraction with acid, the graphical comparison and superposition of both analyses clearly shows high correlation. Both methods led to identification of areas with a significant phosphorus soil enrichment. These areas were compared with a brief report submitted from the archaeologists and on its basis a functional interpretation of this site was carried.

Keywords: phosphates, phosphorus, soil phosphates analysis, archeology, X-ray fluorescence

Number of pages: 61

Number of appendices: 0

Language: Czech

3 Úvod

Fosfor je jedním z nejlepších ukazatelů historické aktivity na archeologických lokalitách. Aplikace fosfátové analýzy se již v minulosti ukázala být vhodná na řadě lokalit po celém světě. Například Parnell (2002) popisuje její využití ke korelaci chemických vlastností půd a artefaktů v nich obsažených, Ernée a Majer (2009) ji používají k objasnění nálezových situací na pohřebišti.

Největší výhoda fosforu spočívá v tom, že poté co se jednou uloží v půdě jako produkt rozkladu organické hmoty, zůstávají jeho koncentrace neměnné po staletí. Zvýšené koncentrace fosfátů jsou zřetelně patrné především na místech, která byla dříve využívána lidmi, a kde je větší předpoklad pro ukládání většího množství organického materiálu pocházejícího ze zbytků jídel, popela z ohnišť, pohřebišť, rituálních míst, ze zbytků po ustájených zvířatech a ze zemědělství.

Cílem rešeršní části bakalářské práce je podat přehledné informace o fosfátových analýzách zemin využívaných v archeologii společně s přehledem metod používaných jak v terénu, tak v laboratorních podmínkách.

V praktické části budou zkoumány vzorky pocházející z lokality Olomouc – Nemilany, která byla objevena při výměně povrchu místní komunikace. Vzorky byly odebrány z čtverce XXIX., ve kterém bylo archeology doloženo několik objektů různého stáří (od eneolitu po pozdní dobu bronzovou). Vzorky byly odebrány z východního profilu čtverce a z jeho dna.

Na vzorcích bude provedena fosfátová analýza za použití dvou metod a to laboratorní metodou výluhu v kyselině dusičné a přístrojovou metodou rentgenové fluorescence. Vzhledem k tomu, že obě metody pracují se stanovením celkového fosforu, měly by výstupy z provedených analýz vést k podobným závěrům. Místa s většími či menšími obsahy fosforu by měla být jak v profilu, tak na dně čtverce totožná.

Podle naměřených výsledků a podkladů dodaných archeology bude provedena korelace dat a následně posouzení jednotlivých objektů ve čtverci a zjištění jejich pravděpodobné funkce.

REŠERŠNÍ ČÁST

4 Geochemická analýza půd v archeologii

4.1 Chemické půdní analýzy

Interpretace lidského chování podle nalezených artefaktů v krajině je základem archeologie. V dnešní době mohou k interpretaci archeologických kontextů velkou měrou přispívat moderní chemické metody založené na detekci různých chemických ukazatelů (prvků) v půdě (Parnell 2002).

Lidská sídelní aktivita na jednom místě po poměrně dlouhý časový úsek je základním předpokladem k tomu, aby byly půdní chemické analýzy úspěšné. Lidská aktivita po sobě může zanechat zřetelné chemické znaky a pozůstatky zachycené v půdě. Potencionální síla půdních chemických analýz, jako metod využívaných v archeologickém výzkumu, spočívá v jejich schopnosti předpovídat významné archeologické znaky závislé na chemických vlastnostech. Některé z těchto znaků jsou po staletí relativně neměnné, ačkoli čas a zvětrávání mohou zničit veškeré fyzické stopy, které po sobě lidské zanechají. Data z chemických půdních analýz nám tak poskytují důležitá vodítka o aktivitě uvnitř archeologických lokalit, a to i v případě že nejsou zachovány žádné artefakty (Parnell 2002).

4.2 Fosfátová půdní analýza

4.2.1 Historie

Fosfátová půdní analýza již po řadu desetiletí představuje v archeologii standardně využívanou geochemickou metodu (Ernée – Majer 2009).

Prvním, kdo se ve své práci zaměřil na souvislost mezi zvýšeným obsahem fosfátů v půdě a historickým osídlením, byl ve dvacátých a třicátých letech minulého století Švéd O. Arrhenius, který při vytváření pedologických map zjistil, že půdy z oblastí středověkého osídlení obsahují zvýšené koncentrace fosforu v porovnání s půdami z dříve neosídlených oblastí (Wells 2004). V roce 1940 byl následován W. Lorchem, který publikoval svoji práci zaměřenou na poměrně rychlé určení půdních horizontů na opuštěných

sídelních (Eidt 1973). Dalším byl např. F. Feigl, jenž představil rychlou kapkovou zkoušku, která byla ale značně problematická, kvůli toxicitě použitých chemikálií (Eidt 1973). Tyto problémy ale v roce 1961 vyřešil H. Gundlach, který používal méně toxické chemikálie a zkrátil čas potřebný na stanovení jednoho vzorku na dvě minuty. Objevení Gundlachovy jednoduché analytické metody bylo průlomové a značně usnadnilo detekci opuštěných sídelních oblastí v Evropě, a to i při průzkumech bez přítomnosti artefaktů (Eidt 1973).

Významný vliv na zkoumání fosfátů antropogenního původu v půdě měl v sedmdesátých a osmdesátých letech Robert C. Eidt (Eidt 1972,1977), který do běžné praxe uvedl 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 šedesátých 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. Majer 2009).

4.2.2 Oblasti využití

Fosfátová půdní analýza je metodou, která slouží ke stanovení obsahu fosfátů¹ v půdě. V archeologii se využívá v mnoha oblastech výzkumu. Právě změny koncentrace fosfátů v půdě nám mohou hodně napovědět o předešlých osídleních, pokud dojde v přírodě ke změně nebo úplnému odstranění fyzických stop těchto oblastí lidské aktivity (Eidt 1977).

Jak uvádí Rypkema et al (2007), nejrozšířenější oblastí, ve které se fosfátová půdní analýza využívá je horizontální průzkum. Rozděluje ho do třech hlavních oblastí:

1. prospekce ve velkém měřítku
2. vymezení oblasti výzkumu
3. vnitřní funkční analýza

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, 2007).

Prospekce ve velkém měřítku zahrnuje systematické sbírání a analyzování vzorků půdy z rozsáhlých ploch o rozloze stovek hektarů, a následnou interpretaci lokálně zvýšených koncentrací fosfátu jakožto ukazatele lidské aktivity (Rypkema et al 2007). Také může být využita v krajině archeologii, ke zkoumání starých hospodářských zvyků (Parnell 2002).

Vymezením oblasti výzkumu jako předmětu fosfátové půdní analýzy se rozumí ustanovení oblastí, ve kterých došlo k nahromadění lidské aktivity a stanovení jejích hranic. Tento postup vyžaduje přesně stanovenou síť, ze které jsou vzorky odebírány a následně centralizované zpracování vzorků (Rypkema et al 2007).

Vnitřní funkční analýza je v archeologii běžně užívána ke zkoumání využití jednotlivých objektů uvnitř jednoho většího celku, jsou to například prostory pro uskladnění potravin, smetiště, stání pro dobytek atd. (Rypkema et al 2007). Fosfátová půdní analýza může být využita při korelaci archeologických rysů, jako je nahromadění artefaktů a jejich prostorová distribuce s chemickými vlastnostmi půdy v těchto místech (Parnell 2002). Další oblastí, ve které je fosfátová půdní analýza využívána je výzkum pohřebišť, kde může sloužit k identifikaci pozůstatků rozkladu lidských těl v hrobech bez zachovaných ostatků (Ernée-Majer 2009). Fosfátová analýza nemusí být využívána jen před a po proběhnutí archeologického výzkumu, ale i během něho. A to tak, že nám při lokalizaci nejrůznějších objektů pomáhá nasměrovat další průběh vykopávek (Parnell 2002).

Fosfátová půdní analýza je využívána i při vertikálním průzkumu uloženin, kde pomáhá rozlišovat jednotlivé vrstvy v rámci kulturního souvrství a může tak pomoci vymezit jednotlivé horizonty lidských aktivit (Ernée 2005).

5 Fosfáty v půdě

Nejběžnějšími chemickými prvky ovlivněnými lidskou aktivitou jsou uhlík, dusík, sodík, fosfor a v menší míře také draslík, hořčík, síra, měď, zinek a další (Holliday, Gartner 2007). V současné době je fosfor nejvyužívanějším chemickým ukazatelem lidské aktivity (Schlezinger, Howes 2000).

Fosfor je pro svou vazbu na lidskou činnost zvláště vhodný pro detekci osídlení poznamenaných půd, známých jako antroposoly² (Eidt 1977). Jeho využívání při půdních chemických analýzách vychází z předpokladu, že během osídlení určitého místa dochází ke zvýšení povrchové depozice organického materiálu, která mimo jiné obsahuje organickou formu fosforu (Schlezinger, Howes 2000). Všechny lidské činnosti tak vedou k nahromadění fosforu v úrovních, které jsou snadno detekovatelné pomocí jednoduchých chemických metod (Terry et al 2000). Těmito činnostmi jsou např. ustájení dobytka, hnojení organickými zbytky, odstraňování odpadů z domácností a výkalů (Terry et al 2000). Lidské odpady zahrnují materiál organického původu, jako jsou kosti, maso, ryby, části rostlin a popela (Holliday, Gartner 2007). Vysoké koncentrace fosforu obsahuje vedle kostí také krev, a proto se fosfor hromadí i okolo pohřebišť a rituálních míst. Vzhledem k tomu, že se fosfor v půdě stává rychle nerozpustným, jeho nahromadění jsou měřitelná i o staletí později (Terry et al 2000).

Imobilita fosforu je způsobená tím, že jeho nahromadění se v půdě nesnižuje pomocí běžných oxidačních, redukčních a vyluhovacích procesů jako tomu je u jiných prvků v půdě (např. N, Ca, C, S, a další) (Eidt 1977). Organické prvky, jako je dusík a uhlík, jsou na rozdíl od fosforu přeměněny do anorganických forem, které nejsou pevně vázány v půdním sloupci (Schlezinger, Howes 2000). Mnoho rozpustných organických komponent je vyluhováno, mineralizováno nebo zůstávají v půdě nepřeměněny. Uhlík přechází nejčastěji do oxidu uhličitého, organický dusík se přeměňuje na

² Půdy vzniklé buď výraznou modifikací půdních horizontů kultivačními, melioračními opatřeními, pohřbením původních půdních horizontů nebo půdy vzniklé z přemístěných materiálů (taxonomický klasifikační systém půd ČR)
http://klasifikace.pedologie.czu.cz/index.php?action=showPudniTypy&id_categoryNode=147
(platné k 3.5. 2011)

rozpustnou anorganickou formu (amonný kation NH_4^+ , dusičný kation NO_3^- nebo plynný dusík N_2) (Schlezinger, Howes 2000). Fosfor je naproti tomu mineralizován do anorganického fosfátu, který je rychle zachycován půdními částicemi, nebo vysrážen do nerozpustné formy. V důsledku rozdílných vlastností koncových produktů z rozpadu biogenních prvků se půda stává po určité době více bohatá fosforem, namísto uhlíkem nebo dusíkem (Schlezinger, Howes 2000).

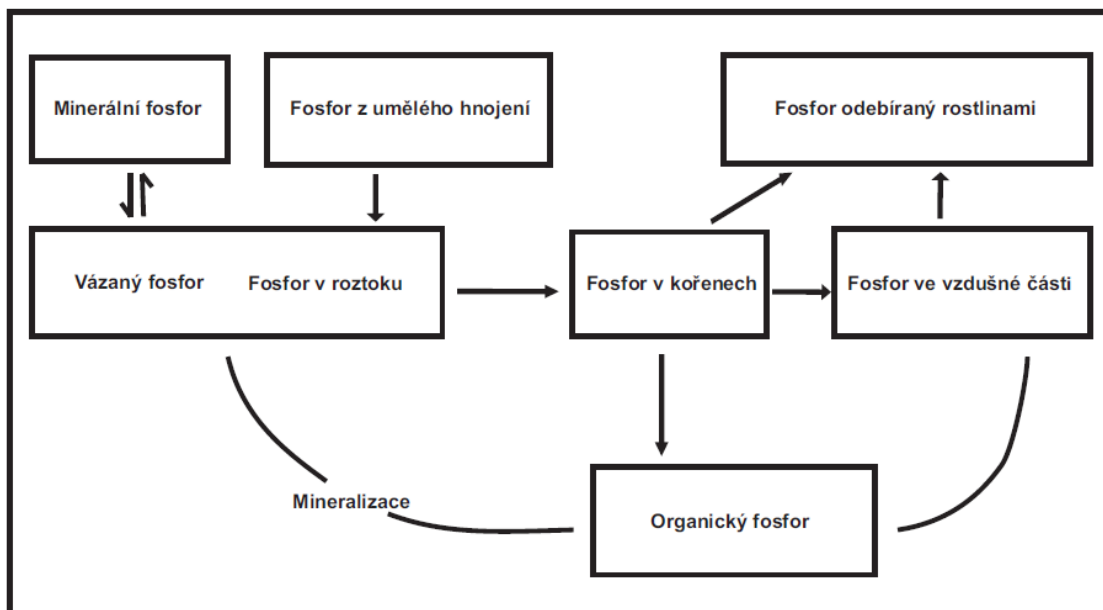
5.1 Formy fosforu

Fosfor v půdě vytváří široké spektrum sloučenin, proto také existuje mnoho forem půdního fosforu. Klasifikace půdního fosforu může být vytvořena na základě několika kritérií (Holliday, Gartner 2007):

- a) z chemického hlediska se dělí na fosfor organický (P_{org}), fosfor anorganický (P_{in}), fosfor celkový (P_{tot}) a někdy se vyčleňuje i fosfor minerální (P_{min})
- b) z pohledu biogeochemických cyklů se fosfor dělí na nestálý, dostupný a vázaný (labile, available, occluded), podle typu, získaného postupnou extrakcí (např. Ca-P)

Znalosti jednotlivých forem fosforu v půdě jsou založeny na chemické frakcionaci fosfátových sloučenin pomocí různých chemických činidel (Leonardi 1998). Jednoduché schéma koloběhu fosforu v půdě je znázorněno na obrázku 1 (str. 15).

Tabulka 1 (str. 18) slouží jako přehled základních forem fosfátů spolu s výhodami a nevýhodami jejich využití jako indikátoru lidské aktivity v archeologii.



Obrázek 1: Cyklus fosforu v půdě (upraveno podle G. Leonardi et al., 1998)

5.1.1 Minerální fosfor P_{\min}

Primárním zdrojem fosforu v půdě je skalní podloží a jeho matečný materiál (Eidt 1977, Leonardi 1998). Množství minerálního fosforu v půdě se může místo od místa lišit, v závislosti na typu skalního podloží. V důsledku těchto odlišností musí být v každé studované oblasti experimentálně stanovena hodnota pozadí tzv. background (Leonardi 1998).

5.1.2 Dostupný fosfor P_{av}

Volná forma fosforu v půdě se označuje jako fosfor dostupný. Nachází se v roztoku ve formě orthofosfátových iontů (PO_4^{3-}) v množství asi 0,1-1 mg/l. Fosfor v této formě je dostupný pro rostliny, které jej do určité hloubky čerpají kořeny (Leonardi 1998). Metody pro měření P_{av} byly vyvinuty nejprve pro potřeby zemědělské výroby, kde jsou užívány k měření dostupnosti živin pro rostliny. Na měření P_{av} byla zaměřena většina starších výzkumů (např. Arrhenius, Lorch), díky čemuž dnes existuje velké množství metod pro identifikaci a měření P_{av} , které mohou být využívány archeology (Holliday, Gartner 2007).

Vzhledem k tomu, že se P_{av} vyskytuje v roztoku, který nemá jednotné chemické složení a představuje pouze okamžitou část (asi 1-3 %) z celkového fosforu obsaženého v půdě, existují jisté výhrady k interpretaci výsledků analýz

P_{av} v archeologickém kontextu a nemusí, tak být nejvhodnějším indikátorem lidské aktivity. Například používání rozdílných extraktantů, pravděpodobně vede k získání odlišných forem P_{av} (Holliday, Gartner 2007).

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 lze získat už při promývání půdy vodou (Holliday, Gartner 2007).

5.1.3 Organický fosfor P_{org}

Organický podíl fosforu může být v půdě zastoupen v rozmezí 5-95% z celkového množství fosforu (Leonardi 1998). Jak uvádí Holliday a Gartner (2007), většina půd ovlivněných lidskou aktivitou je však na organický fosfor chudší, což je způsobeno vyšším obsahem anorganického fosforu na který se přeměnil. Organický fosfor prostupuje všechny živé organismy přes mikroby, rostliny a živočichy, tak že když jsou jejich zbytky uloženy v zemi, mineralizace postupně přemění malá množství organického fosforu na fosfor anorganický (Eidt 1977). Při rozkladu dochází k uvolnění fytinu a nukleových kyselin, které jsou v půdě zachycovány do nerozpustných sloučenin. Fytin je dostupný jak v alkalickém, tak v kyselém prostředí, zatímco nukleové kyseliny jsou méně dostupné v kyselém prostředí (Leonardi 1998).

5.1.4 Anorganický fosfor P_{in}

Jak již bylo uvedeno, většina fosfátu, který se dostane do půdy je ihned nebo postupně mineralizována a přechází do nerozpustných forem, které jsou v půdě stabilní, a nejsou tak odčerpávány rostlinami. Pouze minimální množství anorganického fosforu vstupuje do půdního roztoku (Eidt 1977, Holliday 2007, Schlezinger, Howes 2000).

Měření anorganického fosforu je pro archeologii vhodnější metodikou než měření fosforu dostupného nebo celkového (Eidt 1977). Existuje mnoho metod a mnoho druhů anorganického fosforu, které lze těmito metodami stanovit. Jako nejkomplexnější se zdá být Eidtova metoda postupné extrakce (Eidt 1977), která je ovšem náročná jak na čas a práci, tak na finanční zdroje (Holliday, Gartner 2007).

5.1.5 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 (Holliday, Gartner 2007). 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 schopna vylouhovat všechny fosfor vázaný v minerálech (Holliday, Gartner 2007). 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 (Holliday, Gartner 2007). Stanovení celkového fosforu se nejčastěji využívá při stanovení obsahu organického fosforu. V tomto případě se jeho objem stanovuje jako rozdíl mezi fosforem celkovým a anorganickým (Holliday, Gartner 2007). 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 úroveň (Holliday, Gartner 2007).

Měřená forma P (metoda)	Výhody	Nevýhody
Spot test (část P_{av})	Levná, rychlá a jednoduchá metoda	Výsledky mohou být zavádějící a obtížně interpretovatelné
	Není nutná příprava vzorků	Získáme pouze kvalitativní data
	Rychlá dostupnost výsledků, které jsou okamžitě k dispozici pro další postup prací	Vhodná pouze pro prospekci a vymezení hranic oblasti
	Nemusí ji provádět odborník	
P_{av} (dostupný pro rostliny)	Kvantitativní a jednoduchá metoda	Množství P_{av} se může s časem měnit
		Nutno pracovat v laboratoři - pomalá odezva v terénních pracích
		Vyžaduje přísné podmínky
		Nepříliš vhodné pro stanovování antropogenního P
P_{in}	Relativně rychlá metoda, přizpůsobitelná polním i laboratorním podmínkám	
	Jen minimální příprava vzorků (sušení, přesívání)	
	Získáme kvantitativní data	
P_{tot}	Kvantitativní metoda	metoda je poměrně nákladná, náročná na lidskou práci
	Data mohou být užita při statistickém zpracování a identifikaci obohacených oblastí	Extrahuje všechny formy P, i ty archeologicky nevýznamné
	Extrahuje všechny P	
	Odstraňuje potřebu porozumět vztahu mezi P_{av} a jeho začleněním v archeologickém kontextu	

Tabulka 1: Porovnání výhod a nevýhod odlišných druhů fosfátů (metod) pro detekci půdního fosforu v archeologii (upraveno podle Ayala a kol. 2007).

6 Faktory ovlivňující výskyt fosfátů v půdě

Schopnost jednotlivých půd vázat fosfor se různí. Míra detekovatelnosti fosforu v půdách závisí na dvou základních předpokladech. Za prvé, objem organické hmoty uvolněné v průběhu různých typů lidské činnosti na daném místě se zvyšuje (Schlezinger, Howes 2000). Za druhé, ve zkoumané oblasti jsou vhodné půdní podmínky pro vazbu fosforu (Ernée-Majer 2009, Majer 1984).

Jak uvádí Holliday (2007), 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.

6.1 Minerální obsah

V půdě se fosfor vyskytuje v podobě dihydrogenfosforečnanu (H_2PO_4^-), hydrogenfosforečnanu (HPO_4^{2-}) a fosforečnanu (PO_4^{3-}) spíše než v elementární podobě, což je způsobeno silným vztahem mezi fosforem a kyslíkem (Eidt 1977). Pro zachování fosfátových úrovní jsou vhodné půdy bohaté na sloučeniny železa, hliníku a vápníku, jelikož společně s ionty fosforu vytváří nerozpustné anorganické sloučeniny, jako jsou fosforečnan železitý, fosforečnan hlinitý a fosforečnan vápenatý (Pelikán 1955). Kvůli tomu, že vápenaté, hlinité a železité ionty jsou v půdě takřka všudypřítomné, dochází tak k zachycování a ukládání fosfátu ve velké míře (Eidt 1977).

6.2 Organická hmota

Organická hmota je hlavním biologickým a antropogenním zdrojem půdního fosforu (Holliday, Gartner 2000). Rozkladem organické hmoty jsou do půdy uvolňovány organické částice a chemické látky, které mají vliv na reaktivitu fosforu. Přítomnost organických látek, tak ovlivňuje celou řadu chemických reakcí v procesech, jako jsou například desorpce a rozpouštění

fosforu (F. Iyamuremye in Holliday, Gartner 2007). Na organické komponenty v půdě se fosfát váže v množství od 2,5 do 75%, z celkového množství fosfátu.

6.3 Kyselost - pH

Hodnota pH, čili acidita hraje velkou roli při srážení a rozpouštění fosfátů. V kyselém prostředí se fosfát váže spíše na hlinité a železité komponenty a se stoupající hodnotou pH půdy se jeho vaznost na hliník a železo snižuje (Holliday, Gartner 2007). Při neutrálním pH (například u písčítých půd) je rozpustnost a mobilita fosfátů nejlepší. S postupným nárůstem pH do zásadité oblasti se fosfát váže spíše na vápenaté komponenty. Z čehož vyplývá, že stabilní formy fosfátů mohou být mobilizovány se změnou pH, a také že neutrální písčité půdy nejsou příliš vhodné pro zachování vysokých fosfátových úrovní. I přes to mohou být analýzy půdního fosfátu využívány v širokém rozmezí archeologických lokalit (Eidt 1973; Holliday, Gartner 2007).

6.4 Půdní vlhkost

Vlhkostní podmínky v půdě také ovlivňují rozpustnost a mobilitu fosfátů v chemických a biologických mechanismech. Například půdy s lepší drenáží mohou zachycovat více anorganického fosfátu, než půdy špatně odvodňované. U špatně odvodňovaných půd dochází ke ztrátě fosfátů při saturaci, kdy nastává redukce železitého iontu Fe^{3+} na železnatý iont Fe^{2+} (F. Iyamuremye in Holliday, Gartner 2007).

6.5 Velikost půdních částic

Velikost částic je přímo úměrná účinnosti fosforových receptorů. Například jílové částice mají menší velikost, tím pádem větší povrch a jsou proto více reaktivní než částice s větší velikostí a menším povrchem, jako je například písek (Holliday, Gartner 2007). V důsledku toho dochází u jílových částic k rychlejšímu spojování s organickou hmotou a vytváření organo-minerálních komplexů s vysokým obsahem fosforu (Holliday, Gartner 2007).

7 Výzkum fosfátů

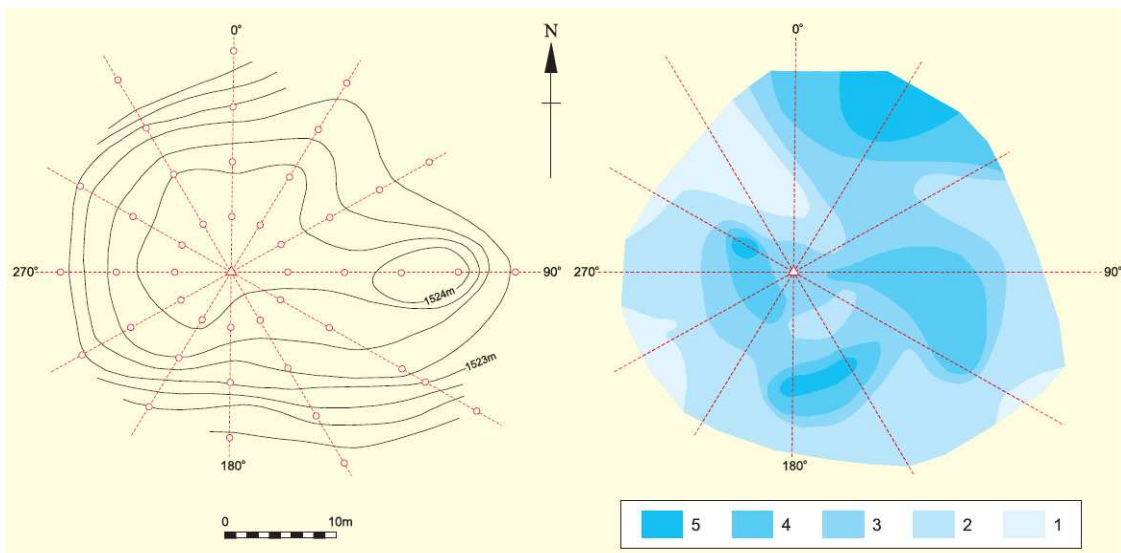
Výzkum fosfátů probíhá v několika úrovních, nejprve je nutné vzorky odebrat v terénu. Pokud to zvolená metoda vyžaduje je nutné vzorky dále upravovat, například vysušit, rozmělnit a odvážit požadovaná množství. Některé polní metody nekladou na úpravu vzorků takové nároky jako přesné laboratorní metody. Po úpravě vzorku následuje samotné stanovení obsahu fosfátu ve vzorku dle postu u zvolené metody. Na závěr je nutné dosažené výsledky interpretovat, a to například pomocí grafů nebo schémat k tomu určených (Bjelajac 1996; Holliday, Gartner 2007; Parnell 2002; Rypkema et al 2007).

7.1 Odběry vzorků

Vzorky lze v terénu odebírat několika způsoby, a to v profilech, v sítích nebo paprskově a nahodile (Ayala 2007, Bjelajac 1996, Parnell 2002, Terry et al 2000).

V profilu se vzorky odebírají v různých měřících v závislosti na požadavcích stanovení. Profilovým odběrem nejčastěji vymezujeme různé kulturní horizonty v rámci vertikálních řezů uloženinami antropogenního původu – tzv. kulturními vrstvami. Vzorky se odebírají z jednotlivých vrstev souvrství v odkrytých řezech (Ernée 2005, Erneé-Majer 2009).

Síťový průzkum je obvykle veden systémem souřadnicové sítě. Vzdálenosti mezi jednotlivými vzorky se uzpůsobují velikosti zkoumaného území. Pokud provádíme průzkum větších oblastí, za účelem odhalení fosfátových anomálií, volíme větší rozestupy mezi vzorky od 1 m do 20 m skrz celé území. V rámci menších objektů volíme menší měřítko v závislosti na typu objektu (Ayala et. all 2007). Erneé a Majer (2009) například uvádějí u odběru vzorků ze dna hrobů menší čtvercovou síť o rozměrech 10 x 10 cm. Méně užívanou, zato však velmi efektivní metodou odběru vzorků je paprskový (radiální) průzkum viz Obrázek 2 (str. 22).



Obrázek 2: Schéma paprskového průřezu (převzato z Ayala et. all 2007).

Paprskový průřez je založen na principu linií vycházejících z určitého bodu se známým archeologickým významem. Vzorky se potom odebírají po určeném intervalu podél každé linie (Ayala et. all 2007).

Nahodile popřípadě úmyslně odebírané vzorky mimo síť slouží k doplnění informací, které byly zjištěny jednou z předchozích metod (Majer 1984).

Jak dále uvádí Majer (1984, 2004) fosfáty, které identifikují přítomnost archeologických objektů, jsou obsaženy v objektech samých nebo do určité hloubky pod jejich úrovní, kam jsou zaneseny půdním roztokem předtím, než dojde k jejich ustálení v nerozpustné formě. Převážná většina archeologických objektů je však překryta pokrývnými útvary (minimálně vrstva orné půdy), proto je nutno vzorky odebírat pomocí pedologického vrtáku, a to z takové hloubky, ve které je zachycena úroveň objektů (viz obrázek 3) a v dostatečném množství tak, aby bylo dostatek materiálu pro stanovení a případně pro opakované stanovení, pokud by došlo k chybě při měření.

Odebíráme většinou několik gramů půdy, kterou ukládáme do plastových sáčků řádně označených názvem lokality a číslem vzorku (Bjelajac 1996, Majer 1984).

Při odebírání vzorků se též musíme vyvarovat tomu, abychom společně s půdou neodebírali i kořeny stromů a jiné předměty recentních uloženin, které mohou mít zvýšený obsah fosforu (Cavanagh et al 1988).

8 Metody fosfátových analýz

Proces fosfátové půdní analýzy lze rozdělit do tří základních stupňů:

- a) příprava
- b) extrakce (měření)
- c) interpretace

Při typickém laboratorním měření trvá každý z těchto kroků poměrně dlouhou dobu, což činí tento proces nepraktickým v terénních podmínkách (Rypkema et al 2007). Dále by měla být věnována velká pozornost čistotě laboratorního prostředí. Jak uvádí Eidt (1973), všechno používané laboratorní sklo by mělo být umyto v kyselině chlorovodíkové s vodou v poměru 1:10 a několikrát omyto destilovanou vodou a na závěr ještě samotným činidlem. Takováto opatření činí analýzy v terénu značně nepraktickými, a byly proto vyvinuty postupy detekce fosfátů v terénu, které nejsou tak náročné na přípravu vzorků a čistotu prostředí jako laboratorní metody.

Terénní metody jsou založeny pouze na kvalitativních výsledcích (přinášejí informace o přítomnosti antropogenního fosfátu či nikoli). Naproti tomu existuje velké množství laboratorních metod, které jsou založeny na měření kvantitativním (přináší přesné koncentrace fosfátů v půdě) (Eidt 1972).

8.1 Terénní metody (kvalitativní stanovení)

Terénní metody jsou využívány výzkumníky především pro jejich rychlost a jednoduchost což je při práci v terénu jejich hlavní výhodou. Naopak mezi nevýhody těchto metod patří především nemožnost zpracovávat získané výsledky statisticky a to kvůli subjektivnímu hodnocení vzorků, které se může lišit z místa na místo. Závisí na velikosti vzorku, vnímání barvy, teplotě a rozdílných typech vyextrahovaných fosfátů. V terénu nelze rozlišit půdy, které mají přírodní vysoký obsah fosfátu od půd, které byly fosfátem obohaceny antropogenně (Eidt 1977).

8.1.1 Gundlachův test na fosfor

Pracuje na principu vizuálního porovnávání intenzity zbarvení jednotlivých vzorků, což je zároveň hlavní nevýhodou testu. Dochází

k subjektivnímu posuzování barevných odstínů vzorků, proto výsledky nemusí být příliš přesné. Výhodou je jeho rychlost a snadná proveditelnost převážně tam, kde jsou velké rozdíly v koncentracích fosfátů v půdě. Pomocí Gundlachova testu lze zpracovat až několik set vzorků za den (Majer in Kuna 2004).

Postup Gundlachova testu je poměrně jednoduchý. Na filtrační papír s číslem vzorku se nanese malé množství zeminy (asi 0,2 g), které se zakápně dvěma kapkami molybdenové soluce (7,5 g molybdenanu amonného v 50 ml vody a 50 ml kyseliny dusičné o hustotě 1,2 g/ml) a po uplynutí dvou minut se redukuje vzniklý fosfomolybdenan dvěma kapkami kyseliny askorbové (2% roztok ve vodě) za vzniku molybdenové modři. Intenzita zbarvení vzorků se posléze posuzuje podle stupnice:

- a) žádná či stěží patrná skvrna
- b) slabé zbarvení
- c) střední zbarvení
- d) silné zbarvení
- e) velmi silné zbarvení

Nedoporučuje se pracovat na silném slunci, které způsobuje vyblednutí skvrn a zkresluje výsledky. Po odstranění zeminy lze filtrační papír uschovat i po několik let (Majer in Kuna 2004).

8.1.2 Zrychlený chemický polní test pro archeologický průzkum

Kvalitativní metoda sloužící ke zjišťování přítomnosti fosfátu v půdě. Nevýhodou této metody je opět subjektivní posuzování jednotlivých vzorků, ačkoli délka a hustota barevných paprsků lze ohodnotit pomocí Eidtem sestavené tabulky (viz. tabulka 2 na str. 25), nelze takto získané údaje dále vědecky zpracovávat. Význam metody tak není v její přesnosti ale v jednoduchosti a rychlosti (Eidt 1973).

Fosfátová hodnota	Délka paprskových linií (mm)	Čas objevení linií	Procenta kruhu okolo vzorku
1. žádný	0	0	0
2. slabý	≤1	2	variabilní
3. normální	2	1-2	50
4. dobrý	3-5	0,5-1	75
5. silný	8	0,5	100

Tabulka 2: Hodnoty fosfátů (převzato podle Eidt 1973)

Eidt (1973) zjistil, že kyselina chlorovodíková poskytuje lepší výsledky než Gundlachem využívaná kyselina dusičná. Stejně jako Gundlach využívá i Eidt dvě činidla. Činidlo A připravené s 30 ml 5 molární kyseliny chlorovodíkové a 5 g molybdenanu amonného ve 100ml destilované vody. A činidlo B, z 1 g kyseliny askorbové ve 200 ml destilované vody. Toto činidlo má pouze omezenou trvanlivost a je nutné připravit ho každý den znovu. V terénu lze práci usnadnit použitím předem naváženého množství činidla uchovávaného např. v kapslích.

Postup je opět poměrně jednoduchý, 50 mg rozdrčené zeminy (zhruba na špičku nože) se vloží do středu filtračního papíru a zakápně se dvěma kapkami činidla A a po 30 sekundách stejným množstvím činidla B. Asi po dalších 30 sekundách se začnou na filtračním papíře objevovat modré linie směřující paprskovitě ze středu filtračního papíru. Jejich délka a hustota s časem narůstá. U slabších koncentrací fosfátů může vývoj barevných linií trvat déle. Stanovení obsahu fosfátu by se nemělo provádět po době delší než 2 minuty od přidání činidla B, jelikož pozdější údaje již nejsou přesné (okolo 8 až 10 minut po přidání činidla B vypadají všechny vzorky téměř stejně, dojde k vytvoření modrého prstence okolo vzorku). Postupující vývoj barvy lze zastavit vypráním filtračního papíru v roztoku citronanu sodného a vody v poměru 1:2. Filtrační papír lze po vysušení trvale uložit (Eidt 1973, 1977).

8.1.3 Terénní měření pomocí testovacích proužků

K vývoji této metody vedla snaha o zvýšení užitečnosti a dostupnosti fosfátové půdní analýzy při terénních průzkumech. Jde o standardizovanou metodu, která je rychlá, levná a zároveň praktická. Zpracování výsledků není zatíženo chybou, jako je tomu u subjektivního posuzování a porovnávání

vzorků podle intenzity zabarvení. Další výhodou tohoto postupu je, že kromě extrakčního činidla nejsou zapotřebí jiné chemikálie, což činí metodu bezpečnější a praktičtější při přepravě v terénu (Persson 1997).

Principem metody je využívání dvou typů testovacích proužků, které se ponoří do roztoku půdy v kyselině (první typ využívá kyselinu sírovou, druhý kyselinu chlorovodíkovou) a dále se vyhodnocují (Persson 1997).

První typ proužků je založen na reflektometrickém měření v přenosném fotometru. Takto získaná data jsou digitalizovaná a dají se snadno převést do terénního počítače (Persson 1997).

Druhý systém proužků pracuje na principu vizuálního porovnávání získaného odstínu proužku se standardní stupnicí. Tento systém je výhodná například, když nemáme k dispozici přenosný fotometr (Persson 1997).

8.1.4 Kvantitativní terénní měření

Jedná se o metodu, která byla vyvinuta pro měření v těžko dostupných oblastech, kde je potřeba získat přesná data, ale není možné vzorky přepravovat do laboratoře. Pracuje se v polní laboratoři a to s extrakčním činidlem Mehlich II (0,2M CH₃COOH + 0,015M NH₄H + 0,2M NH₄Cl + 0,012M HCl). Ke 20 ml Mehlichova činidla se přidají 2 g vysušené, rozmělněné a přesáté zeminy, vše se v baňce protřepává 5 minut, poté přefiltruje a 1 ml filtrátu se zředí na 10 ml, přidavkem dalšího činidla (PhosVer 3) dojde ke zbarvení vzorku a ten se poté stanovuje v přenosném bateriovém kolorimetru.

Jak autoři uvádí, takovýmto postupem je možné stanovit až 36 vzorků za hodinu a to poměrně levně. Zjištěná odchylka od přesného laboratorního měření je 7 % (Terry et. al. 2000).

8.1.5 Rychlý krokový test

Pro práci v terénu je většina laboratorních metod nevhodných pro jejich časovou náročnost, je proto potřeba zkrátit dobu analýzy, ale zároveň zachovat přesnost stanovení.

Rypkema et. al (2007) představil metodu, která stanovuje kvantitativní obsah fosfátů pomocí relativní stupnice, do které jsou zahrnuty přírodní

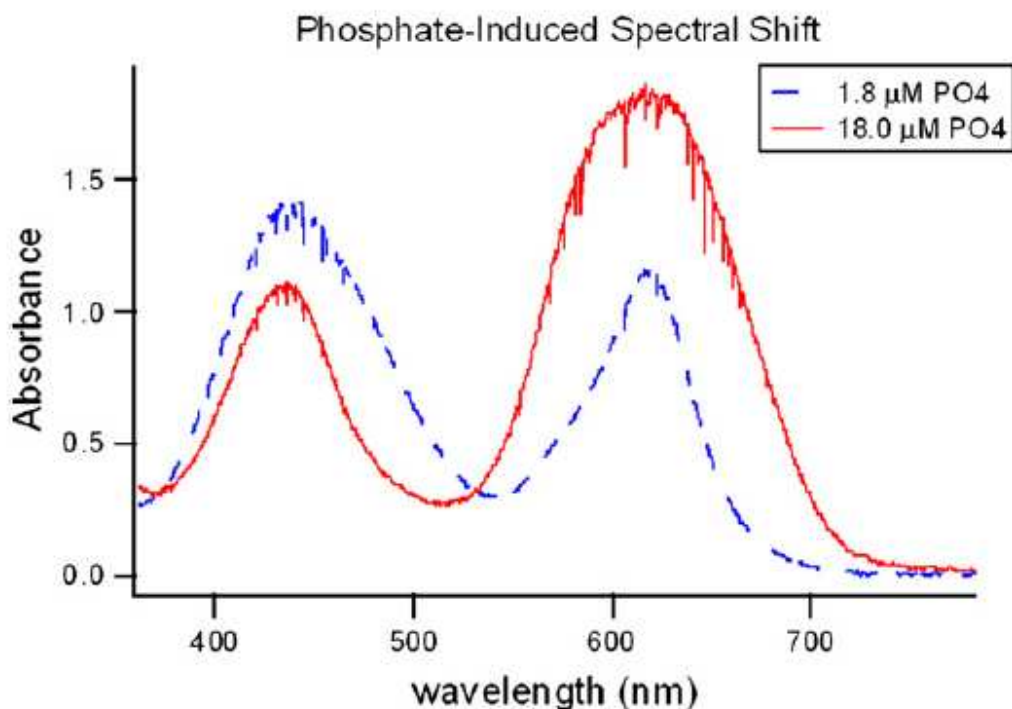
podmínky (obsahy fosfátů) v půdě na zvolené lokalitě. U stanovení zanedbává zdlouhavé sušení a pracuje s průměrnou vlhkostí v oblasti stanovení.

Použitým extrakčním činidlem je Mehlich III (CH_3COOH , NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_4F). Extrakce probíhá po dobu 5 minut a následně se musí vzniklý roztok přefiltrovat, aby došlo k odstranění zakalení roztoku (Rypkema et. al. 2007).

Ke stanovení obsahu fosfátů je potřeba vytvořit makromolekulární komplex fosforečnanu amonného s molybdenanem, ke kterému se přidává kationaktivní barvivo (malachitová zeleň). 3 ml přefiltrovaného roztoku se smíchají s 0,3 ml molybdenanu amonného v kyselině sírové a 0,3 ml malachitové zeleně v kyselině polyvinylové. Obě činidla jsou stabilní po dlouhou dobu a ve velkém teplotním rozmezí. Vzniklý roztok je zbarven v rozmezí od světle žluto-zelené po tmavě zelenou se stoupajícím obsahem fosfátu. Obsah fosfátu lze měřit přenosným kolorimetrem nebo přenosným spektrofotometrem napojeným a kapesní počítač (Rypkema et. al. 2007).

Novějším vylepšením této metody je odečítání obsahu fosfátu z křivek absorpčních spekter v roztoku. Metoda je založena na existenci 2 forem malachitové zeleně, u hodnot pH nižších než 2 se vyskytuje ve žluté formě, která dosahuje maximální absorpce při 450 nm. Naproti tomu přírodní zelená forma, která se váže na komplex fosfomolybdenanu je stálá za vyšších hodnot pH a její maximální absorpce je při 630 nm. Toto stanovení je založeno na přítomnosti obou forem v rovnováze ve slabě kyselých a neutrálních roztocích, kdy lze podle postavení obou píků usuzovat na obsah fosfátu (Rypkema et. al. 2007).

Znázornění absorpčních křivek jsou na obrázku 3 (str. 28).



Obrázek 3: Spektra malachitové zeleně/fosfomolybdenanového roztoku u dvou rozdílných obsahů fosfátů. Nárůst fosfátu tvoří posun mezi dvěma formami malachitové zeleně, reprezentovanými dvěma absorpčními píky. Zvýšení fosfátu způsobuje rovnovážný posun ve prospěch zelené formy barviva (převzato z Rypkema *et al.* 2007)

8.2 Laboratorní metody (kvantitativní stanovení)

Jak již bylo zmiňováno výše, laboratorní stanovení jsou náročná jak z hlediska časového (samotná délka stanovení, nároky na lidskou práci), tak z hlediska finančního (drahé chemikálie, přístroje), tak i co se bezpečnosti používaných chemikálií týče (silné kyseliny). Největší výhodou tak u laboratorních stanovení zůstává jejich přesnost a možnost výsledky dále statisticky zpracovávat (Eidt 1977; Holliday, Gartner 2007).

Jak uvádí Holliday a Gartner (2007), největší část výzkumu půdního fosforu je zaměřena na extrakční procesy, které pomáhají získat fosfor z půdy. Základním principem extrakce je rozbití vazeb mezi fosforovými molekulami a ostatními prvky, na které jsou navázány, a to pomocí jednoho nebo více činidel.

Holliday a Gartner (2007) tyto metody dále obecně rozdělují do dvou důležitých součástí:

- a) extrakce fosforu z půdy
- b) stanovení množství fosforu v extraktu

Dalšími metodami, které lze pro laboratorní stanovení využít jsou přístrojové metody ke stanovení celkového fosforu, mezi ně se řadí například ICP spektrometrie a rentgenová fluorescence (Holliday, Gartner 2007).

8.2.1 Kvantitativní metoda půdní fosfátové analýzy (Eidt 1977)

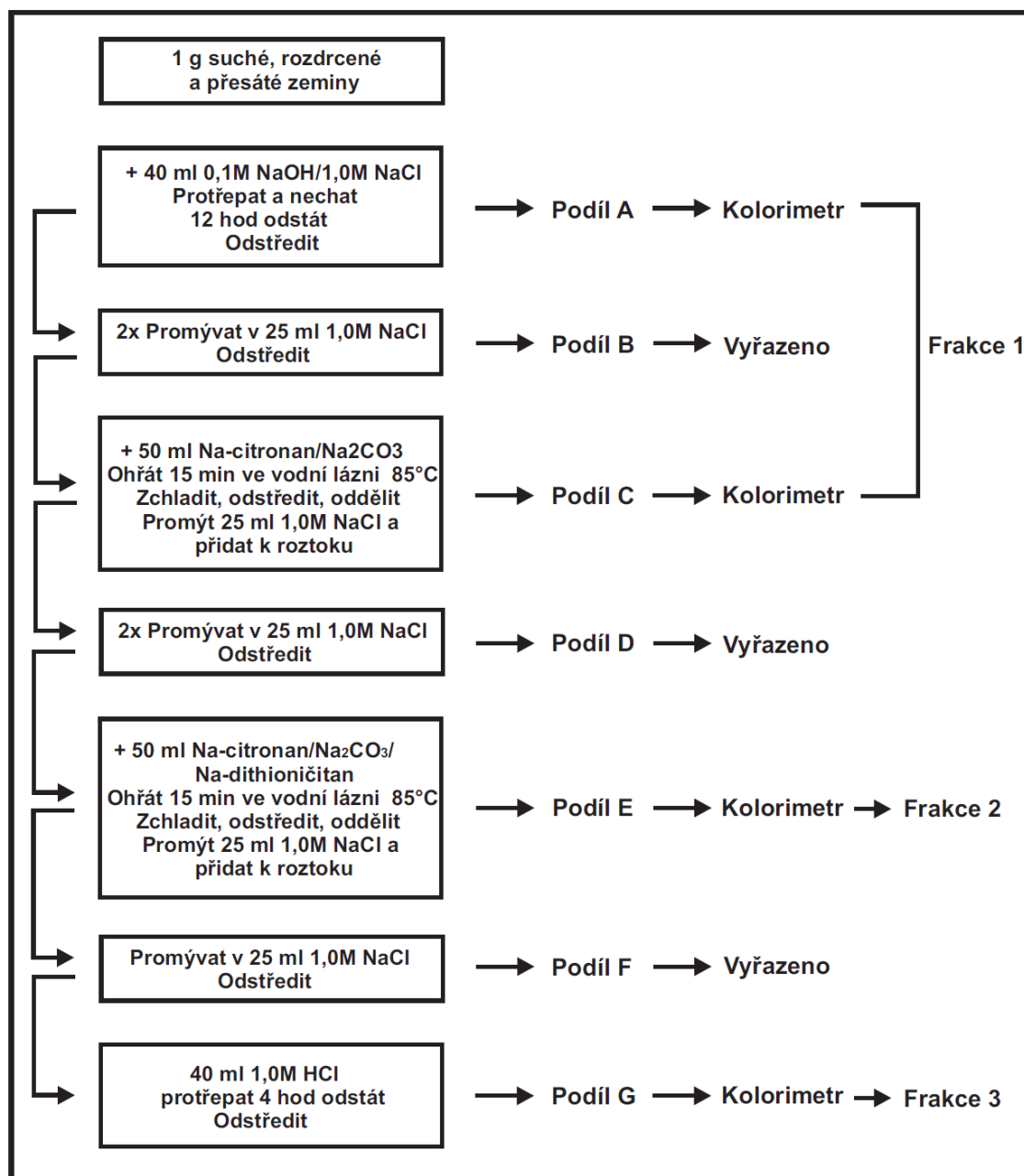
Jedná se o metodu, která slouží k frakcionaci půdních fosfátů. Eidt (1977) vycházel při modifikaci laboratorní metody pro svá stanovení z původního postupu vypracovaného Changem a Jacksonem (1957). Jejich postup se skládal ze sedmi kroků, které zahrnovaly postupné vymývání a extrakci fosfátů podle typu a síly jejich vazeb na půdní částice (např. Al-P, Fe-P, Ca-P). K vymývání a extrakci sloužily roztoky různě silných kyselin a zásad (např. směs hydroxidu sodného a kyseliny sírové, kyselina sírová, směs citronanu sodného a dithioničitanu sodného, tavení v uhličitanu sodném) (Eidt 1977). Tento postup byl využíván hlavně v půdní chemii pro analýzu retence fosfátů v půdě, zjišťování role fosfátů při iontové výměně v půdě, sledování rozdílu mezi volným a vázaným půdním fosfátem a ke sledování přeměny fosfátu pocházejícího z umělých hnojiv v půdě (Eidt 1977).

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

1. Jednoduše extrahovatelný fosfát. Složený hlavně z volně vázaných skupin Al-P a Fe-P resorbovaný na uhličitan vápenný, který zastupuje okamžité množství fosfátu přítomné v půdním roztoku. K odstranění 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 fosfát. Který je v půdě absorbovaný pomocí difuzní infiltrace nebo je začleněn v hlinitých a železitých oxidech a hydroxy-oxidech. Tato forma je extrahována směsí činidel citronanu sodného uhličitanu sodného a dithioničitanu sodného. Tento podíl se nazývá CBD frakce.

3. Uzavřený vápenatý fosfát a apatit extrahovaný kyselinou chlorovodíkovou. Tento podíl se nazývá HCl frakce.

Na obrázku 4 (str. 30) je vidět schéma původního Chang - Jacksonova postupu a znázornění tří frakcí, které použil pro analýzu Eidt.



Obrázek 4: Schéma postupu při kvantitativní frakcionaci fosfátů (podle Eidt 1977).

8.2.2 Relativní metoda fosfátové půdní analýzy (Majer 1984)

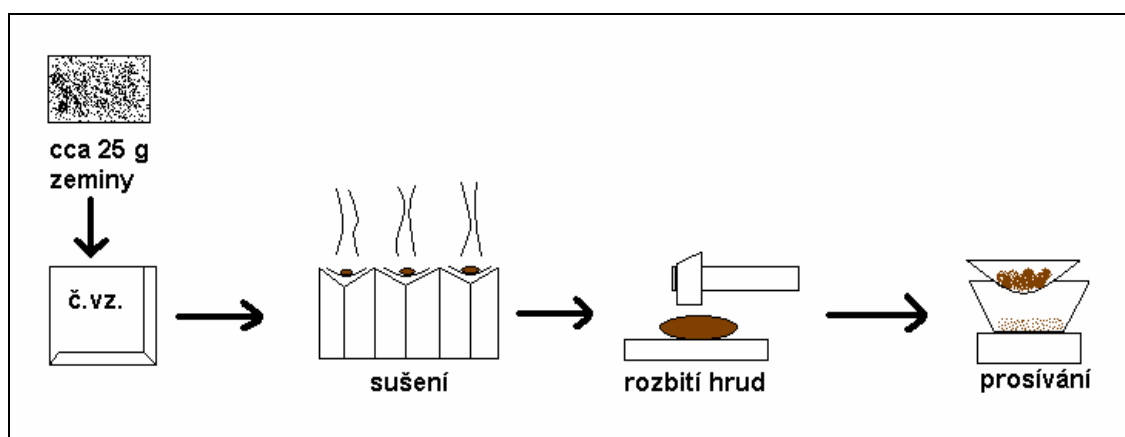
Princip metody je založen na extrakci fosfátů z půdy slabou organickou kyselinou, která je však silnější než kořenové sekrety vegetace (Majer 1984). Jako vhodnou se autorovi metody jeví kyselina octová, která je silnější než

kořenové sekrety ale zároveň je slabá pro extrakci fosfátů mineralogického původu.

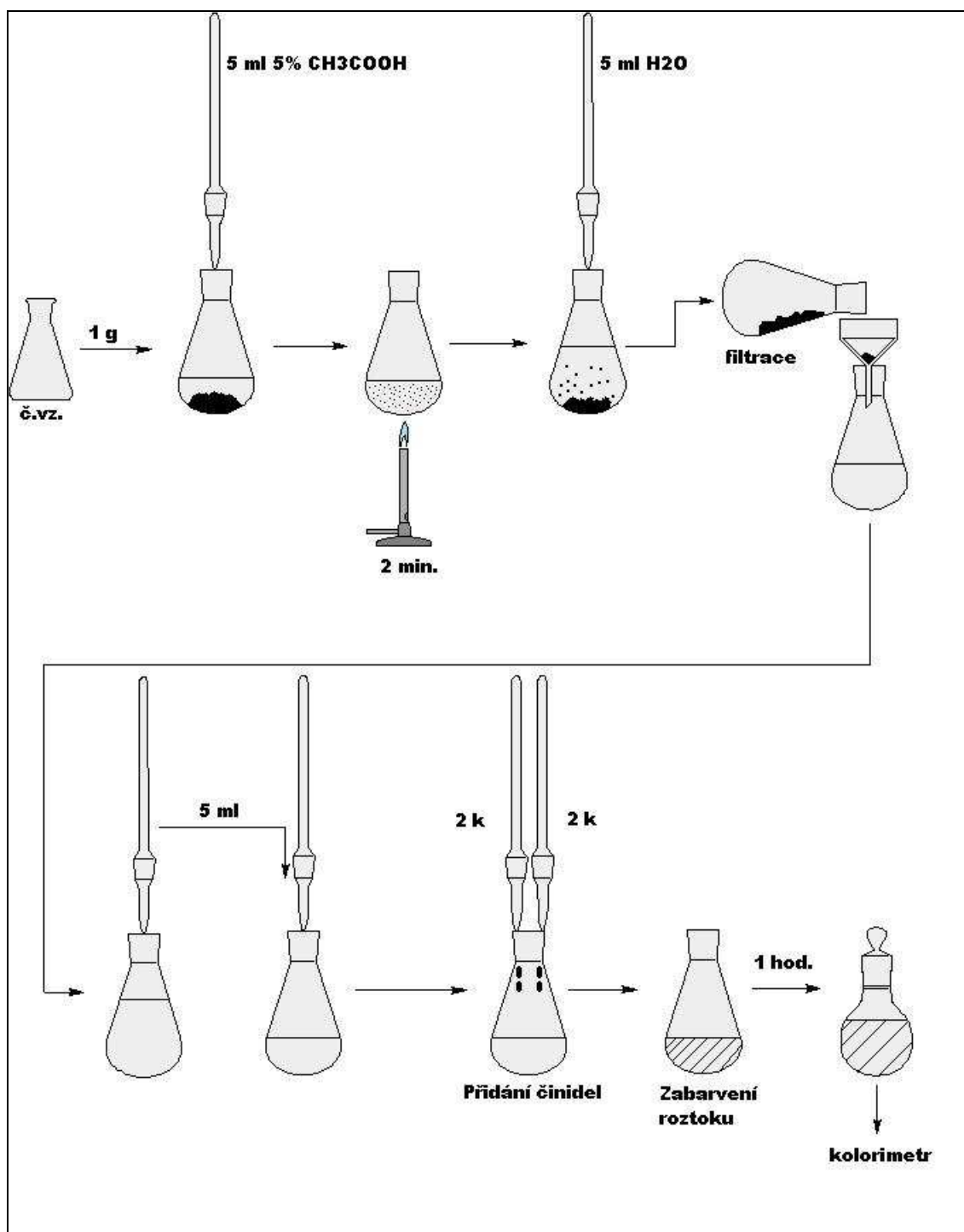
Před extrakcí fosfátů je nutné vzorky vysušit při teplotě 60-80 °C asi 3 hodiny, poté rozmělnit a přesít. Z takto zpracovaného vzorku se odváží 1 g do zkuševky a přidá se 5 ml 5% kyseliny octové. Zkuševka se protřepe a na lihovém kahanu povaří 2 minuty. Poté se doplní o 5 ml vody a ihned přefiltruje. K 5 ml filtrátu se postupně přidají 2 kapky molybdenanového činidla (roztok molybdenanu amonného ve vodě) a 2 kapky chloridu cínatého v kyselině chlorovodíkové. Zkuševka s vyextrahovaným vzorkem a činidly se nechá jednu hodinu odstát a poté se obsah oxidu fosforečného stanovuje fotokolorimetrem (Majer 1984).

Schéma úpravy vzorků je na obrázku 5 (str. 36).

Schéma stanovení je znázorněno na obrázku 6 (str. 32).



Obrázek 5: Schéma přípravy vzorků pro Relativní metodu fosfátové půdní analýzy (podle Majer 1984).



Obrázek 6: Schéma postupu při Relativní metodě fosfátové půdní analýzy (podle Majer 1984).

8.3 Instrumentální metody

Holliday a Gartner (2007) vyčleňují tři základní metody:

- a) Kolorimetrii
- b) ICP analýzu
- c) Rentgenovou fluorescenci

Základním principem při využívání kolorimetrie ke stanovení obsahu fosforu v půdě je redukce molybdo-fosforečných sloučenin v kyselém prostředí a vzniku modrého zbarvení v roztoku vzorku. Obsah fosforu je potom přímo úměrný intenzitě modrého zbarvení roztoku (Holliday, Gartner 2007). Samotné měření je potom založeno na principu buď absorpce, nebo transmise specifické vlnové délky světla. Obsah fosforu ve vzorku je odečítán ze standardní křivky (Holliday, Gartner 2007).

ICP analýza (Inductively coupled plasma) je relativně rychlou a přesnou metodou, která je v dnešní době běžně využívanou metodou v geoarcheologickém průzkumu. Slouží pro stanovení celkového fosforu ve vzorku společně s ostatními prvky při tzv. multiprvkové analýze (Holliday, Gartner 2007). Metoda využívá měření světelných spekter emitovaných prvky, které jsou spalovány v plazmovém hořáku. Vzorek je převeden do roztoku a extrahován kyselou digescí. Poté je roztok rozstříkán 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 spektrum, které se uvolňuje při jejich návratu do základního stavu. Emitované spektrum je vedeno do spektrometru, kde dochází k identifikaci a stanovení množství jednotlivých atomů (Holliday, Gartner 2007).

Holliday a Gartner (2007) dále vyčleňují v ICP analýze tři základní postupy:

- a) DCP-OES (Direct coupled plasma – Optical emission spectroscopy)
Při stanovení využívá optický spektrometr k měření vlnové délky emitované při uvolnění atomu do základního stavu.
- b) ICP-AES (Inductively coupled plasma – Atomic emission spectrometry)
Využívá fotonku, která měří intenzitu zbarvení jednotlivých prvků.

- c) ICP-MS (Inductively coupled plasma – Mass spectrometry)
Horké plasma ionizuje atomy a poté je vede do magnetu o vysokém napětí. Magnet je ohýbá v oblouku a vede na detektor iontů, kde jsou tříděny podle hmotnosti (Dráhy, po kterých jsou prvky ohýbány, jsou závislé na jejich hmotnosti, lehčí atomy mají dráhu zakřivenou více než těžší atomy).

Ačkoli je měření pomocí ICP velice přesné jeho výsledky jsou závislé na síle činidla použitého k extrakci vzorku. Aby došlo ke stanovení veškerého fosforu ve vzorku je potřeba ho vyextrahovat všechnen (Holliday, Gartner 2007).

Marwick (2005) využívá pro stanovení celkového fosforu v půdě rentgenovou fluorescenci. Metoda je ke stanovení vhodná pro svou přesnost, cenovou nenáročnost, jednoduché stanovení, krátkou dobou stanovení a také pro její nízkou hladinu detekce pro fosfor.

Princip metody spočívá v tom, že působením rentgenového záření (elektromagnetické záření o vlnové délce $10^{-2} - 10\text{nm}$) na prvky jsou elektrony jejich atomů excitovány do vyšších orbitalů. Zdrojem záření je rentgenová výbojka. Primární záření musí mít energii dostatečnou pro excitaci elektronů do vyšších orbitalů. Při excitaci dochází k uvolnění sekundárního rentgenového záření (tj. fluorescence), která je snímána detektorem. Každý prvek má charakteristické spektrum rentgenového záření. Pro stanovení množství jednotlivých prvků je použita intenzita jejich charakteristických spektrálních linií (Fišera et al. 2003 in Knésl et al. 2009; Marwick 2005).

PRAKTICKÁ ČÁST

9 Stanovení obsahu fosforu v půdě z lokality Olomouc – Nemilany

Pro praktickou část bakalářské práce byly vybrány dvě metody stanovení fosfátů v půdě:

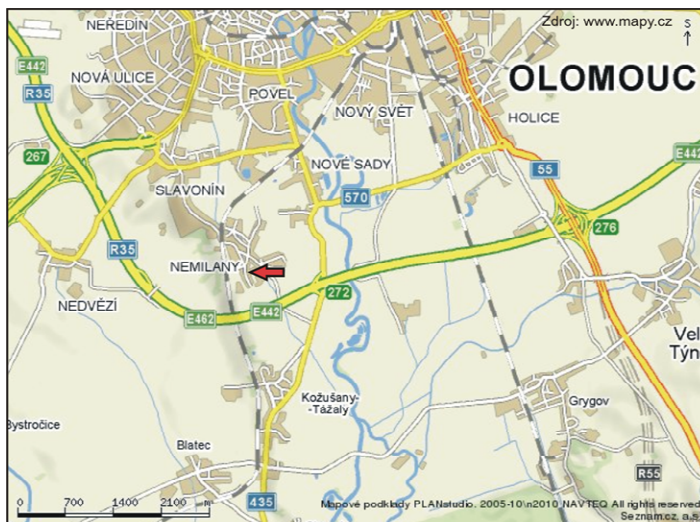
- a) metoda celkového výluhu kyselinou dusičnou a fotometrické stanovení
- b) metoda rentgenové fluorescence

Pro odběr vzorků byla zvolena lokalita Olomouc - Nemilany, na které probíhal záchranný archeologický výzkum. Lokalita byla objevena při výměně povrchu místní komunikace a pokládání nových inženýrských sítí. Byly odebírány vzorky půdy z objektu určeného archeology (čtverec XXIX) a to ze dna a profilu objektu. Celkem bylo odebráno 97 vzorků.

Metodou výluhu v kyselině byly stanovovány vzorky ze dna objektu i z profilu a metodou rentgenové fluorescence pouze vzorky z profilu, a to kvůli obsahům fosforu, které byly pod limitem detekce zvoleného přístroje. Výsledky obou metod, tak bude možné porovnat na vzorcích z profilu.

9.1 Lokalita

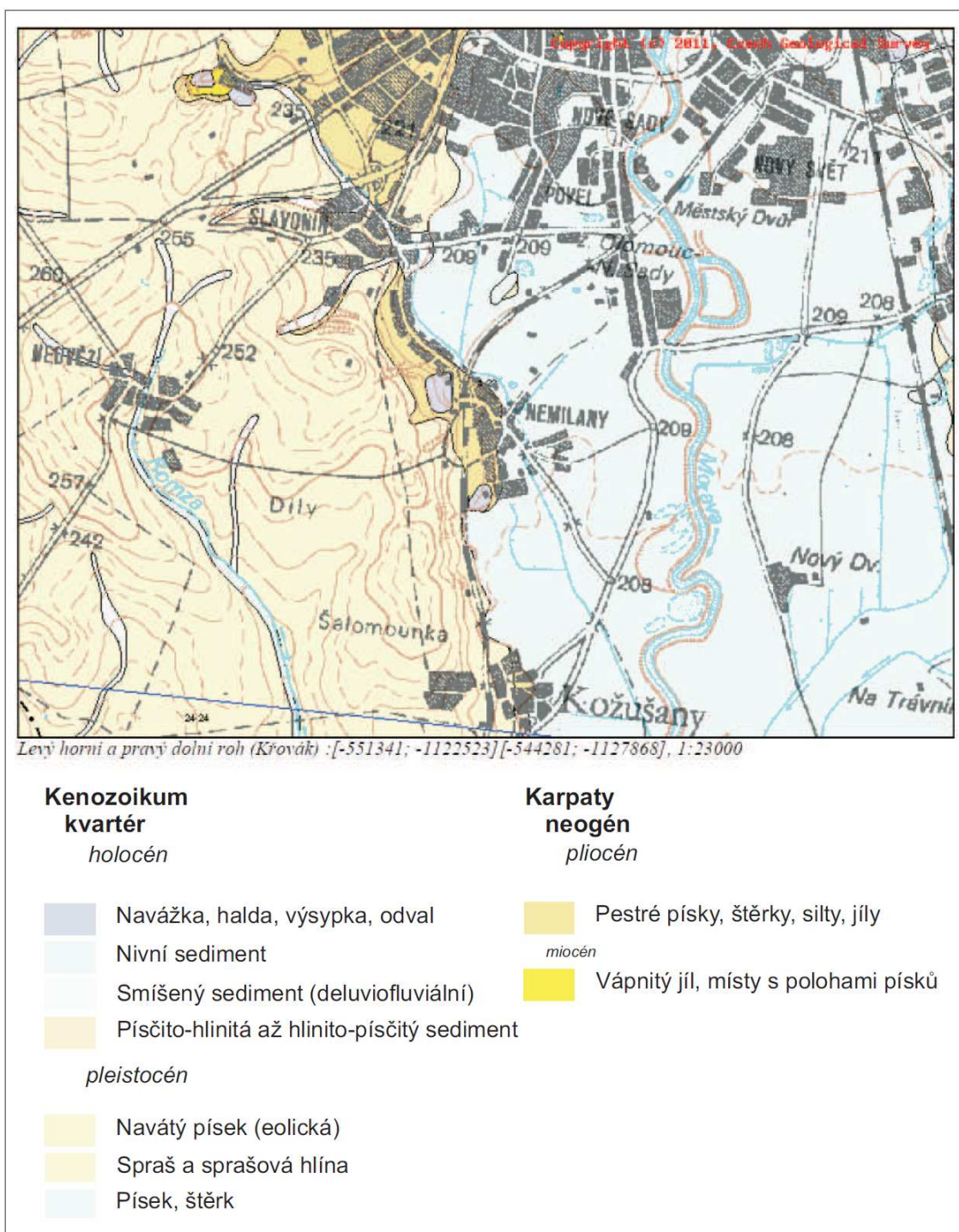
Zájmová lokalita se nachází asi 4 km jižně od obce Olomouc v obci Nemilany na ulici Kožušanská (viz obrázek 7 na str. 36). Lokalita leží ve východním svahu terasy nad údolní nivou řeky Moravy v nadmořské výšce 211 – 212 m. K odkrytí lokality došlo při výměně místní komunikace a obnově inženýrských sítí.



Obrázek 7:
Mapa lokality Olomouc -
Nemilany

9.1.1 Geologické poměry na lokalitě

Z geologického hlediska tvoří podloží v okolí lokality kvartérní uloženiny, jako jsou hlíny, spraše, písky a štěrky. V těsném okolí lokality jsou to potom neogénní (pliocén) pestré písky, štěrky, silty, jíly a pestré jíly (fluviální, fluvioakustrinní) viz obrázek 8 (str. 37).



Obrázek 8: Geologická mapa okolí lokality Nemilany (zdroj: www.geology.cz).

9.1.2 Popis lokality

Zvolená lokalita pro odběr vzorků leží ve čtverci XXIX. (obr. 9 str. 38). Jáma má na délku (směr S-J) přibližně 250 cm na výšku 150 cm a na šířku (směr V-Z) 120 cm. Na jejím dně se nachází jílovitá výrazně nažloutlá hlína. V profilu je možné rozeznat několik vrstev. Ve spodní části je to jemnozrná hnědošedá hlína s obsahem úlomků cihel a kořeny rostlin (na obrázku 10 str. 39 je zaznačena číslem 434), nad ní leží ve výšce přibližně 120 cm tenká vrstva (15 cm) nažloutlé hlíny, hrubozrná se zbytky mazanice (zaznačena číslem 418). Dále se v profilu směrem vzhůru nachází vrstva tmavě hnědošedé hrubozrnější hlíny, která obsahuje úlomky cihel a kousky uhlíků (zaznačena číslem 295).

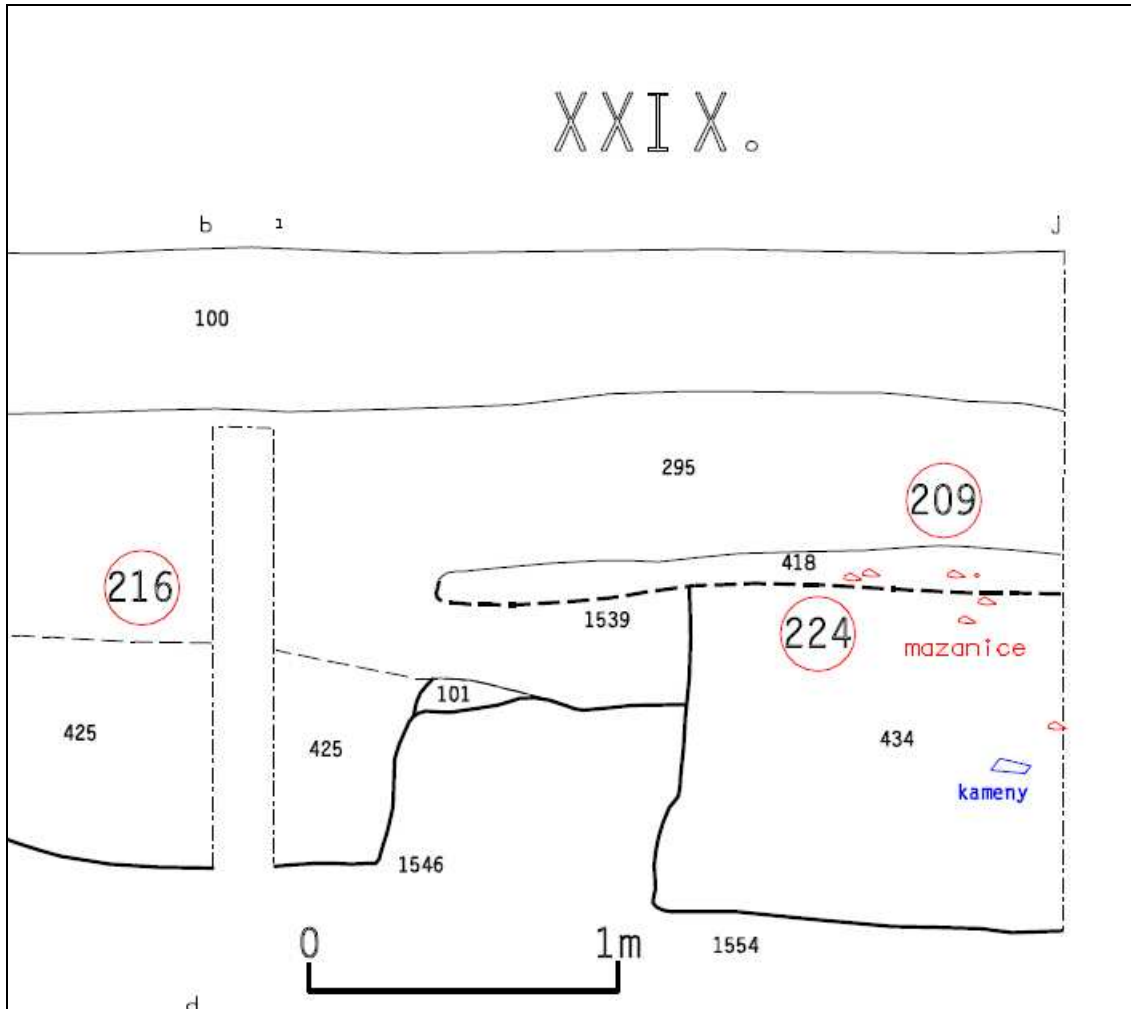


Obrázek 9: Pohled na čtverec XXIX. Zachycen profil a dno objektu 224 (vpravo), ze kterých byly odebrány vzorky (Kalábek ACOlomouc 2010).

9.1.3 Archeologická datace lokality

Ve čtverci XXIX., ze kterého byly odebírány vzorky, se nachází několik vrstev datovaných od eneolitu (konec 4. a 3. tisíciletí př.n.l.) až po pozdní dobu bronzovou (doba bronzová ve je podle Reineckeho ve stř. Evropě datována do období let 2200 – 750 př.n.l.). Eneolit je zachycen v uloženinách č. 425,

náležících k objektu 216, a dále také v uloženině 295, kde přechází až do pozdní doby bronzové. Uloženina č. 434 je datována do starší doby bronzové, náleží k objektu 224, a uloženina 418 do pozdní doby bronzové, objekt 209. Vrstvy jsou znázorněny na obrázku 10 str. 39.



Obrázek 10: Znázornění východní stěny profilu ze čtverce XXIX. 209, 216, 224 – objekty; 100, 101, 295, 418, 425, 434 – uloženiny; 1546, 1554 – čísla výkopů (podle Kalábek, Archeologické centrum Olomouc – dosud nepublikováno).

10 Metodika a realizace

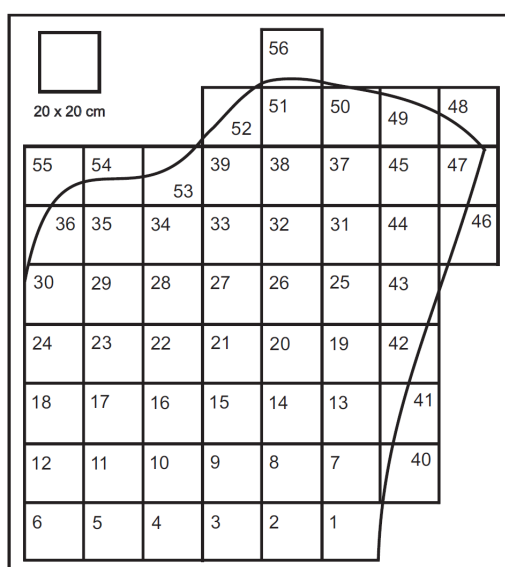
Lokalita v Olomouci - Nemilanech byla zkoumána pracovníky Archeologického centra Olomouc (ACO) a vedoucím výzkumu na lokalitě byl Mgr. M. Kalábek, od kterého pochází informace o dataci lokality a nákres čtverce XXIX. spolu se znázorněním jeho uložení.

Pro odběr vzorků byl zvolen čtverec XXIX., který byl odkryt pracovníky ACO. Vzorky byly odebrány, skladovány a zpracovány níže popsány postupy. Naměřené hodnoty byly dále zpracovány graficky v programech CorelDraw a Surfer.

10.1 Odběr vzorků

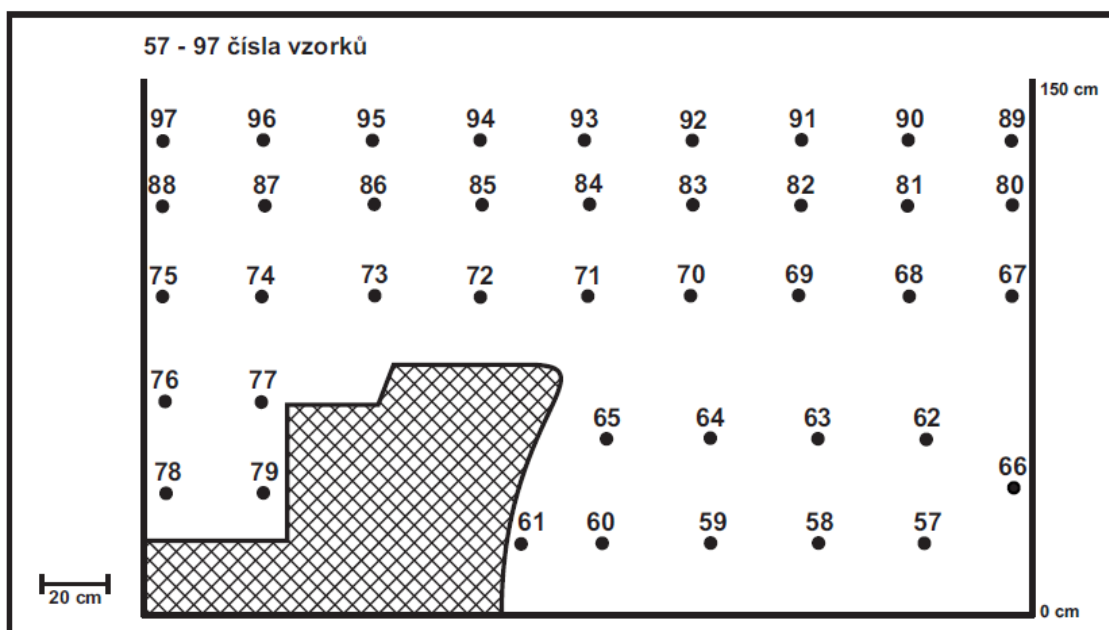
Vzorky byly odebírány ze čtverce XXIX., a to z profilu na východní straně čtverce a ze dna čtverce XXIX. Celkem bylo odebráno 97 vzorků. Vzorky byly odebírány do plastových sáčků v množství přibližně 50 g.

Ze dna čtverce bylo odebráno celkem 56 vzorků (1 – 56). Zvolená síť čtverců, ze které byly vzorky odebírány, měla rozměry 20x20 cm a vzorky byly odebírány ze středu čtverců. Tam kde nebylo možné vzorky odebrat ze středu, byly odebírány tak, aby se středu nejvíce blížily. Síť společně s tvarem dna objektu je znázorněna na obrázku 11 (str. 40).



Obrázek 11: Nákres dna objektu spolu s vyznačenou sítí čtverců a čísly vzorků.

Z profilu objektu bylo odebráno 41 vzorků (57 - 97). Vzorky byly odebírány postupně v pěti vrstvách a to ve vzdálenosti přibližně 30 cm. Rozložení míst, ze kterých byly vzorky odebírány, je vidět na obrázku 12 (str. 41).



Obrázek 12: Nákres profilu objektu s vyznačenými místy a čísla odběrů vzorků.

10.2 Příprava vzorků

Po návratu z terénu byly vzorky ponechány v rozevřených sáčcích a sušeny na vzduchu. Sušení před stanovením obsahu fosfátů bylo prováděno v elektrické sušárně při teplotě 80 °C po dobu 4 hodin. Po vysušení byly vzorky přesáty přes síto o velikosti oka 0,5 mm a poté rozetřeny v třecí misce.

10.3 Stanovení fosforu metodou výluhu v kyselině dusičné

Stanovení probíhala v Ústavu geologických věd Masarykovy Univerzity v Brně ve spolupráci s panem Pavlem Kadlecem. Byly stanovovány všechny vzorky ze dna i profilu. Ke stanovení byla použita metoda výluhu zeminy v koncentrované kyselině dusičné a následné fotometrické stanovení. Metoda je využívána pro fosfátovou analýzu na Ústavu geologických věd Masarykovy Univerzity v Brně a dosud nebyla publikována.

10.3.1 Popis použité metody

Vzorky byly pro analýzu připraveny podle postupu uvedeného v bodě 10.2. Od každého takto připraveného vzorku bylo odváženo 1,000 g zeminy a kvantitativně převedeno do odměrné baňky o objemu 200 ml. Do odměrné baňky bylo přidáno 10 ml kyseliny dusičné p.a. a dále byl vzorek zředěn vodou na přibližně 50 ml. Poté byly vzorky povařeny 5 minut na elektrickém vařiči, vychlazeny, doplněny vodou po značku a důkladně protřepány (obrázek 13 na str. 42).



Obrázek 13: Série odměrných baněk se vzorky po doplnění po rysku a protřepání.

Pro velký počet vzorků, neprobíhala následně filtrace obsahu odměrných baněk, ale vzorky byly nechány k odstátí do druhého dne, kdy došlo k usazení a následně byl odpipetován z nezkaleného vzorku alikvotní podíl 25 ml do odměrné baňky o objemu 100 ml. K odpipetovanému podílu vzorku bylo přidáno 5 ml koncentrované kyseliny dusičné p.a. a zředěno na 75 ml. Ke vzorku bylo dále přidáno 10 ml vybarvovacího roztoku (směs vanadičnanu a molybdenanu amonného) a odměrná baňka byla doplněna vodou po značku a důkladně promíchána. Fosforečnany ve vzorku vytvořily po přidavku

vanadičnanu a molybdenanu amonného intenzivně žlutě zbarvený komplex (obr. 14 na str. 43). Takto vybarvené vzorky byly v baňce ponechány odstát do druhého dne a následně byly obsahy fosfátů stanoveny pomocí fotometru.

Pro přípravu vybarvovacího roztoku je potřeba připravit roztok vanadičnanu amonného rozpuštěním 1,25 g vanadičnanu amonného (NH_4VO_3) ve 400 ml zředěné kyseliny dusičné. Následně připravit roztok molybdenanu amonného rozpuštěním 50 g molybdenanu amonného ($3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) v 500 ml vody s přidavkem několika ml NH_4OH . Po ochlazení se oba roztoky smísí a směs se uchovává v dobře těsnící láhvi. Činidlo je několik měsíců stálé. (Weiss et. all 1983).



Obrázek 14: Napravo je baňka se vzorkem obsahující fosfát po přidavku vybarvovacího roztoku, kde došlo k vytvoření žlutého zbarvení. Nalevo je baňka se vzorkem neobsahující fosfát, po přidání vybarvovacího roztoku zůstává bez zbarvení.

10.3.2 Výsledky

Fotometrickým stanovením lze získat obsah fosfátu vyjádřený jako množství P_2O_5 v mg. Následným přepočtem lze získat obsahu fosforu v ppm. Výsledky stanovení fosfátu pomocí výluhu v kyselině dusičné jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4 na stranách 45 a 46.

U vzorků ze dna čtverce byly stanoveny obsahy fosforu v rozmezí od 709 do 2186 ppm a průměr stanovených hodnot je 1291 ppm fosforu.

Pro statistické zpracování byly vzorky rozděleny do šesti intervalů vzdálených od sebe po 250 ppm:

Interval	ppm P
1	700-950
2	951-1200
3	1201-1450
4	1451-1700
5	1701-1950
6	1951-2200

Pomocí statistické funkce četnosti bylo zjištěno, že nejvíce hodnot se pohybuje v druhém intervalu 951 – 1200 ppm, a to celkem 21. Nejméně hodnot je v intervalu šestém 1951 – 2200 ppm, a to celkem 4.

U vzorků z profilu čtverce byly stanoveny hodnoty v rozmezí od 1563 do 12249 ppm fosforu a průměrná hodnota je 5240 ppm fosforu.

Pro statistické zpracování byly vzorky opět rozděleny do šesti intervalů vzdálených od sebe po 1780 ppm.

Interval	ppm P
1	1550-3330
2	3331-5110
3	5111-6890
4	6891-8670
5	8671-10450
6	10451-12250

Pomocí statistické funkce četnosti bylo stanoveno, že nejvíce hodnot bylo naměřeno v prvním intervalu 1550 – 3330 ppm, a to celkem 14. Nejméně hodnot bylo naopak naměřeno v posledním intervalu 10451 – 12250 ppm, a to pouze jedna.

číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,5524	0,3558	0,3203	0,3301	0,2665	0,3169	0,5192	0,3037	0,3791	0,4478	0,2458	0,278
přepočten na celek (*8)	4,4192	2,8464	2,5624	2,6408	2,132	2,5352	4,1536	2,4296	3,0328	3,5824	1,9664	2,224
ppm P ₂ O ₅	4419	2846	2562	2641	2132	2535	4154	2430	3033	3582	1966	2224
ppm P	1929	1242	1118	1153	930	1106	1813	1060	1324	1563	858	971

číslo vzorku	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,5341	0,4715	0,3795	0,5461	0,3233	0,2275	0,3822	0,4915	0,3033	0,4917	0,323	0,302
přepočten na celek (*8)	4,2728	3,772	3,036	4,3688	2,5864	1,82	3,0576	3,932	2,4264	3,9336	2,584	2,416
ppm P ₂ O ₅	4273	3772	3036	4369	2586	1820	3058	3932	2426	3934	2584	2416
ppm P	1865	1646	1325	1907	1129	794	1334	1716	1059	1717	1128	1054

číslo vzorku	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,371	0,3548	0,2492	0,5172	0,2506	0,2516	0,3318	0,4113	0,3429	0,4029	0,2922	0,2725
přepočten na celek (*8)	2,968	2,8384	1,9936	4,1376	2,0048	2,0128	2,6544	3,2904	2,7432	3,2232	2,3376	2,18
ppm P ₂ O ₅	2968	2838	1994	4138	2005	2013	2654	3290	2743	3223	2338	2180
ppm P	1295	1239	870	1806	875	878	1158	1436	1197	1407	1020	951

číslo vzorku	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,2512	0,3206	0,3879	0,6261	0,5805	0,6031	0,5798	0,3423	0,4329	0,3314	0,4715	0,4593
přepočten na celek (*8)	2,0096	2,5648	3,1032	5,0088	4,644	4,8248	4,6384	2,7384	3,4632	2,6512	3,772	3,6744
ppm P ₂ O ₅	2010	2565	3103	5009	4644	4825	4638	2738	3463	2651	3772	3674
ppm P	877	1119	1354	2186	2027	2106	2024	1195	1511	1157	1646	1604

číslo vzorku	49	50	51	52	53	54	55	56
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,327	0,3406	0,2181	0,2871	0,3104	0,2912	0,2032	0,2072
přepočten na celek (*8)	2,616	2,7248	1,7448	2,2968	2,4832	2,3296	1,6256	1,6576
ppm P ₂ O ₅	2616	2725	1745	2297	2483	2330	1626	1658
ppm P	1142	1189	761	1002	1084	1017	709	723

Tabulka 3: Výsledky obsahu P₂O₅ ze dna objektu naměřené metodou celkového výluhu v kyselině dusičné přepočtené na ppm fosforu (P). Červeně jsou označeny největší a nejmenší naměřená hodnota.

číslo vzorku	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
naměřeno mg P ₂ O ₅	0,8765	0,6569	0,4478	0,6586	0,5835	0,9713	1,0677	0,6363	0,8112	0,9087	1,5347	1,6068
přepočten na celek (*8)	7,012	5,2552	3,5824	5,2688	4,668	7,7704	8,5416	5,0904	6,4896	7,2696	12,2776	12,8544
ppm P ₂ O ₅	7012	5255	3582	5269	4668	7770	8542	5090	6490	7270	12278	12854
ppm P	3060	2294	1563	2299	2037	3391	3728	2222	2832	3173	5358	5610

číslo vzorku	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
naměřeno mg P ₂ O ₅	1,1723	1,1151	0,9892	0,862	0,8694	0,8163	1,6961	1,1063	0,7172	0,6383	0,6569	2,0328
přepočten na celek (*8)	9,3784	8,9208	7,9136	6,896	6,9552	6,5304	13,5688	8,8504	5,7376	5,1064	5,2552	16,2624
ppm P ₂ O ₅	9378	8921	7914	6896	6955	6530	13569	8850	5738	5106	5255	16262
ppm P	4093	3893	3454	3010	3035	2850	5922	3863	2504	2229	2294	7097

číslo vzorku	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
naměřeno mg P ₂ O ₅	2,2023	1,9533	2,0433	1,801	1,4555	1,7296	2,2815	1,8545	2,2761	2,5238	3,5088	2,3065
přepočten na celek (*8)	17,6184	15,6264	16,3464	14,408	11,644	13,8368	18,252	14,836	18,2088	20,1904	28,0704	18,452
ppm P ₂ O ₅	17618	15626	16346	14408	11644	13837	18252	14836	18209	20190	28070	18452
ppm P	7689	6820	7134	6288	5082	6039	7966	6475	7947	8812	12251	8053

číslo vzorku	93	94	95	96	97
naměřeno mg P ₂ O ₅	2,3221	1,9282	2,4493	2,785	2,6855
přepočten na celek (*8)	18,5768	15,4256	19,5944	22,28	21,484
ppm P ₂ O ₅	18577	15426	19594	22280	21484
ppm P	8107	6732	8552	9724	9376

Tabulka 4: Výsledky obsahu P₂O₅ z profilu objektu naměřené metodou celkového výluhu v kyselině dusičné přepočtené na ppm fosforu (P). Červeně jsou označeny největší a nejmenší naměřená hodnota.

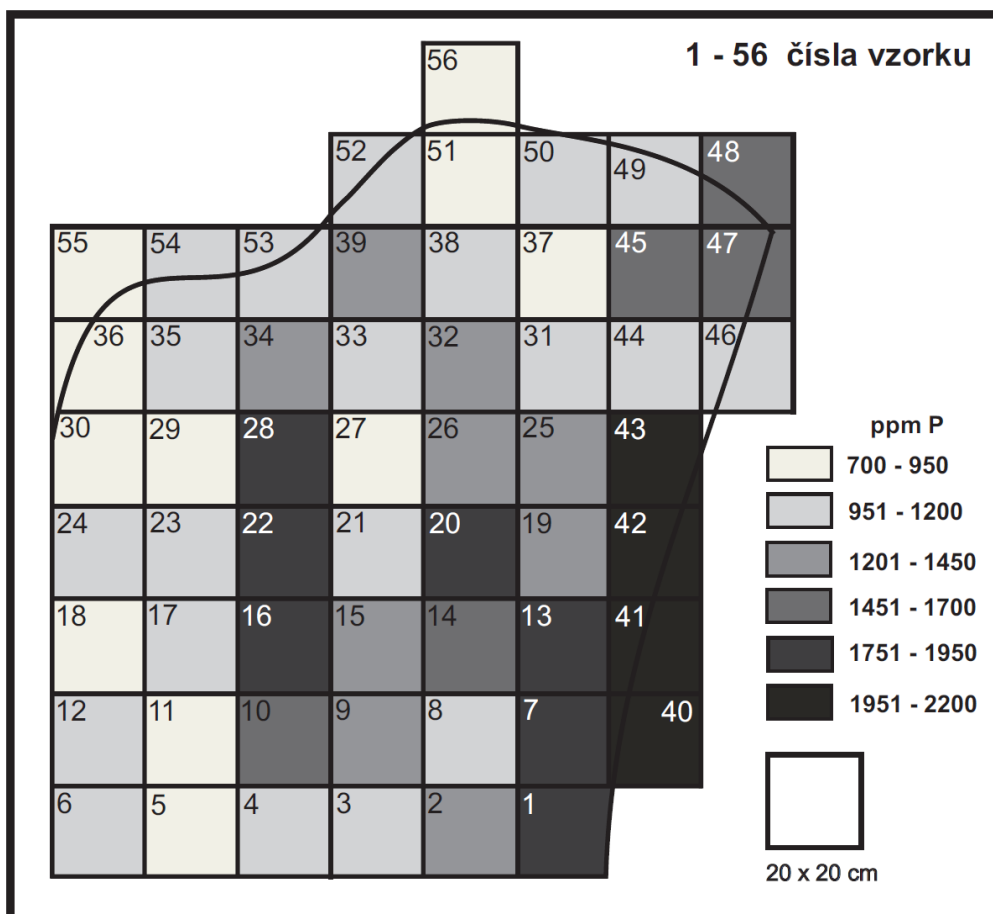
10.3.3 Grafické znázornění

Grafické znázornění výsledků bylo vytvořeno dvěma odlišnými způsoby:

- a) pomocí grafického programu CorelDraw[®] 12 (dále CorelDraw)
- b) pomocí modelačního programu Surfer[®] 8.0 (dále Surfer)

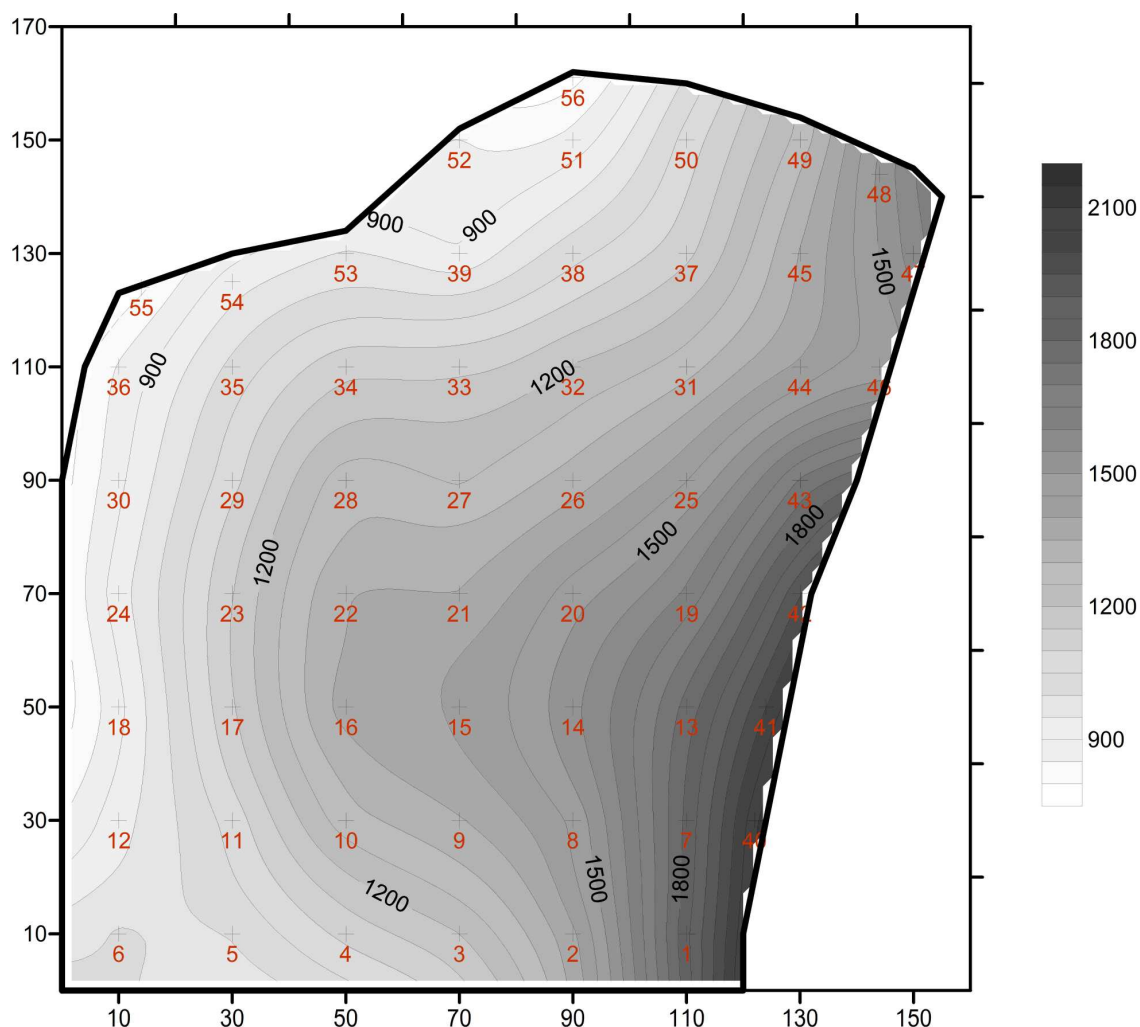
V programu **CorelDraw** bylo zakresleno **dno** čtverce, ze kterého byly odebírány vzorky. Dno bylo rozděleno do sítě 20x20 cm. Každý čtverec v síti znázorňuje místo odběru vzorku a je mu přiřazeno náležité číslo. Čtverce jsou vybarveny odstínem šedé barvy podle náležitosti k příslušnému intervalu. Ke znázornění rozmístění koncentrací fosforu byly použity intervaly z části 10.3.2.

Z obrázku 15 (str. 47) je zřejmé, že největší naměřené hodnoty fosforu (40, 41, 42, 43, 1, 7, 13) jsou koncentrovány při pravém okraji dna a další vysoké hodnoty (16, 20, 22, 28) byly stanoveny v blízkosti jeho středu a střední hodnoty (45, 47, 48) u pravého horního okraje dna.



Obrázek 15: Grafické znázornění obsahu fosforu ze dna objektu v programu CorelDraw. Černou čarou je vyznačen půdorys objektu a jednotlivé čtverce v síti 20x20 cm znázorňují místa odběru vzorků a jsou vybarveny podle příslušnosti k intervalu obsahů fosforu v ppm.

V programu **Surfer** byl vytvořen model **dna** čtverce, kde jednotlivé místa odběru vzorků jsou znázorněna pomocí bodů s příslušnými čísly vzorků. Naměřené hodnoty jsou zahrnuty ve stupnici a koncentrace fosforu jsou vykresleny pomocí izolinií stejného obsahu (obrázek 16 na str. 48). I na tomto modelu je vidět, že k největšímu obohacení půdy fosforem došlo v pravém dolním rohu, zvýšené hodnoty jsou patrné i v pravém horním rohu a také ve středu objektu.

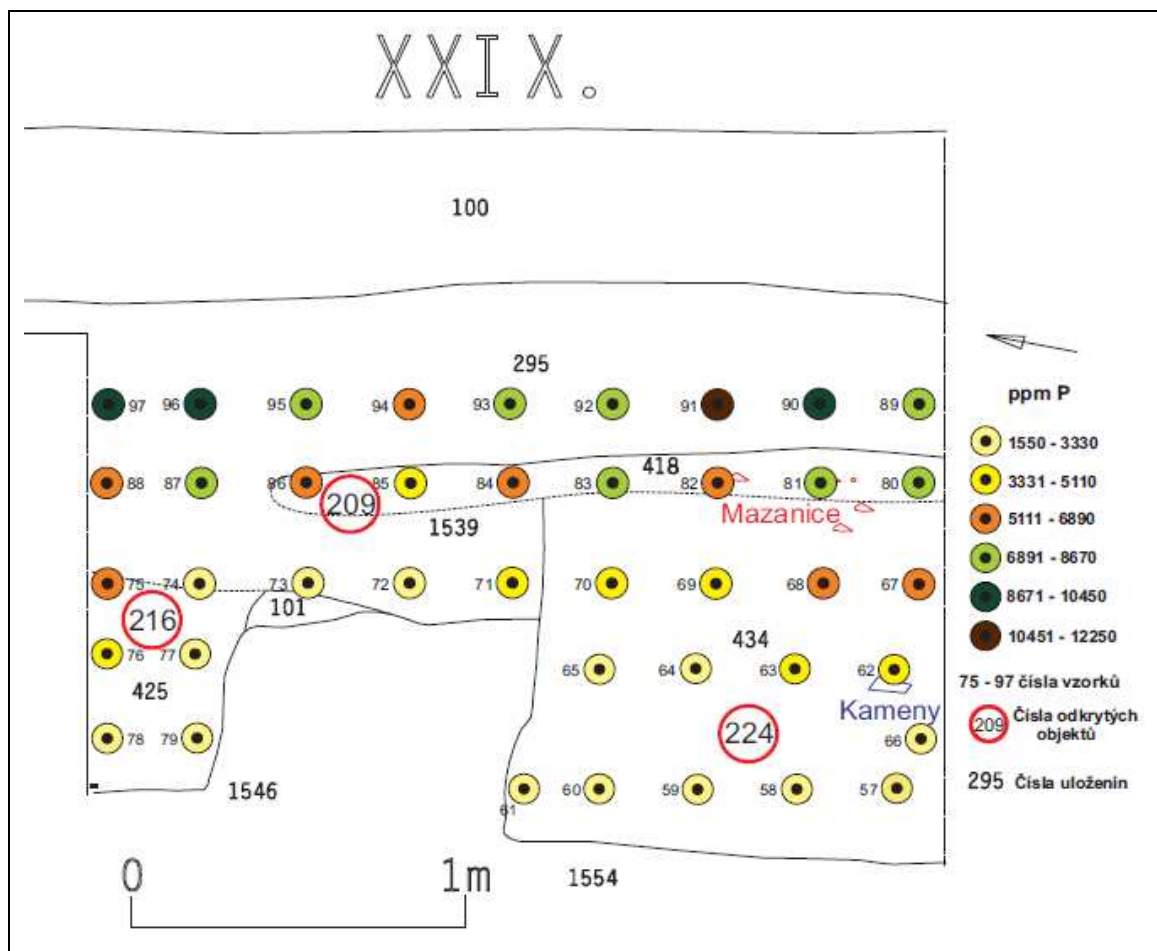


Obrázek 16: Znáznění obsahu fosforu ze dna objektu pomocí izolinií stejného obsahu v programu Surfer. Tlustou čarou je znázorněn půdorys objektu a červeně jsou vyznačeny čísla vzorků.

Profil objektu byl taktéž modelován v programu CorelDraw a v programu Surfer.

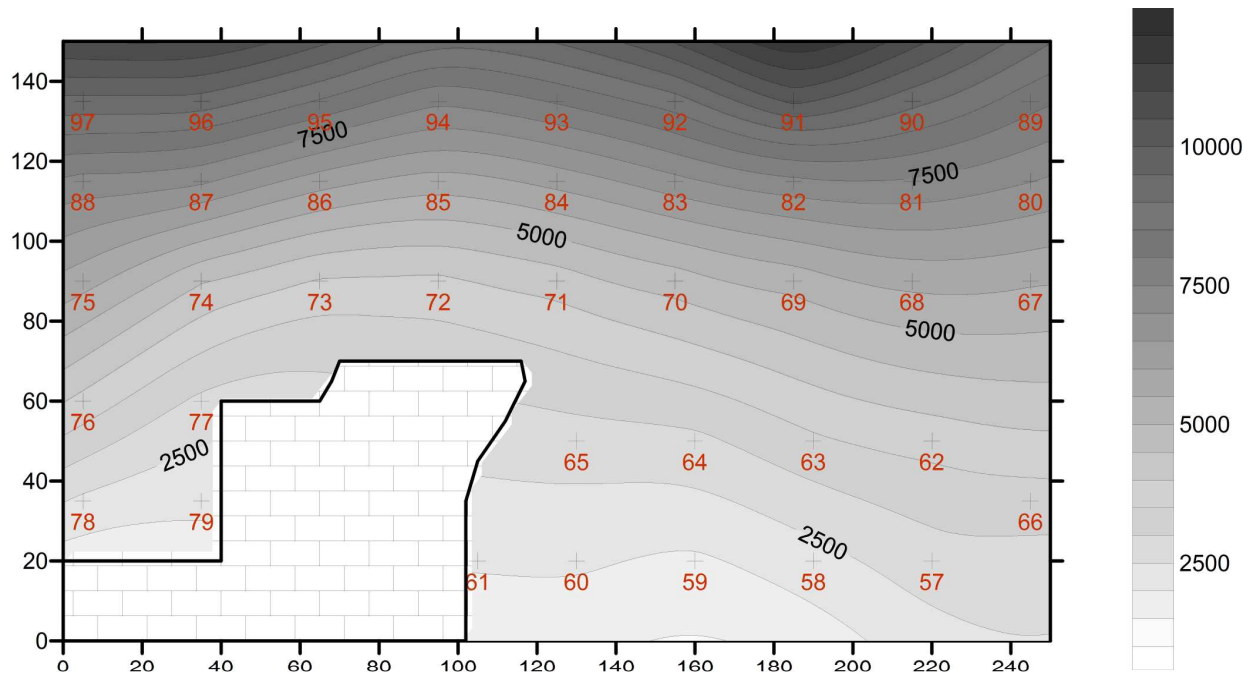
Na obrázku 17 (str. 49) je vidět grafické znázornění **profilu** v programu CorelDraw. Místa odběru vzorků jsou znázorněna černými body a jejich okolí je vybarveno podle příslušnosti k jednomu z intervalů. U každého bodu je

uvedeno číslo vzorku. Vzorky byly odebírány v jednotlivých vrstvách a z obrázku 17 (str. 49) je patrné, že s narůstající výškou vrstvy dochází ke zvyšování obsahu fosforu v zemině. Největší hodnoty jsou stanoveny z vrchní vrstvy (295) profilu (vzorky 91, 90, 96, 97) datované od eneolitu až po pozdní dobu bronzovou.



Obrázek 17: Grafické znázornění profilu objektu se zaznačenými horizonty uloženin a obsahy fosforu naměřených metodou výluhu v kyselině dusičné. Zakresleno pomocí programu CorelDraw.

Modelováním v programu **Surfer** byl také zachycen růst obsahu fosfátů směrem se stoupající výškou **profilu**, který je jasně patrný díky zobrazeným izoliniím obsahu fosforu (obrázek 18 na str. 50).



Obrázek 18: Znázornění obsahu fosforu z profilu objektu pomocí izolinií stejného obsahu v programu Surfer.

10.4 Stanovení fosforu metodou rentgenové fluorescence

Stanovení vzorků probíhalo na Katedře geologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci ve spolupráci s RNDr. Petrem Sulovským, Ph.D.

10.4.1 Popis použité metody

Princip stanovení metodou rentgenové fluorescence je uveden v rešeršní části v bodě 8.3.

Ke stanovení byl využit přístroj ED-XRF spektrometr Delta premium od společnosti Innov-X.

Pro stanovení byly vzorky upraveny postupem uvedeným v bodě 10.2. Následně byly vzorky převedeny do plastových kyvet a překryty fólií, přes kterou probíhalo jejich stanovení. Kyvety se vzorkem byly umístěny do stojanu pro spektrometr a následně byly měřeny po dobu 300 sekund pro zjištění obsahu fosforu.

10.4.2 Výsledky analýzy

Obsah fosforu byl metodou rentgenové fluorescence stanoven v ppm, součástí každého měření bylo i stanovení chyby, se kterou přístroj měří (+/-), přičemž chyba nesmí přesahovat 20 %.

Analýze bylo podrobena 41 vzorků z profilu, jelikož u hodnot ze dna se nepovedlo touto metodou stanovit obsah fosforu, kvůli hodnotám pod detekčním limitem přístroje. Z analyzovaných 41 vzorků se dále nepodařilo stanovit 11 vzorků (58, 59, 60, 61, 64, 64, 73, 74, 77, 78, 79). Výsledky stanovení metodou XRF jsou uvedeny v tabulce 5 na straně 52. V tabulce 5 na str. 52 jsou také zaznamenány chyby (odchyly) měření. Je patrné, že s narůstajícími hodnotami dochází ke snižování těchto chyb. Například pro nejnižší naměřenou hodnotu je chyba 19,24 %, naopak u nejvyšší hodnoty je to 5,17 %. Největší odchylka při měření 19,27 %, se vyskytla u vzorku č. 62 o obsahu fosforu 1759 ppm a nejnižší 5,17 %, u vzorku č. 97, obsah fosforu 7892 ppm, která je právě nejvyšší naměřenou hodnotou.

Obsah fosforu byl stanoven v rozmezí od 1627 ppm do 7892 ppm fosforu a průměr stanovených hodnot je 4638 ppm fosforu.

Pro statistické zpracování byly hodnoty rozděleny do šesti intervalů vzdálených od sebe 1100 ppm:

Interval	ppm P
1	1600 - 2700
2	2701 - 3800
3	3801 - 4900
4	4901 - 6000
5	6001 - 7100
6	7101 - 8200

Pomocí statistické funkce četnosti bylo zjištěno, že nejvíce hodnot se pohybuje v prvním intervalu (1600 - 2700 ppm) a to celkem 9. Nejméně hodnot se naopak pohybuje v intervalu druhém (2701 - 3800 ppm), a to celkem jedna.

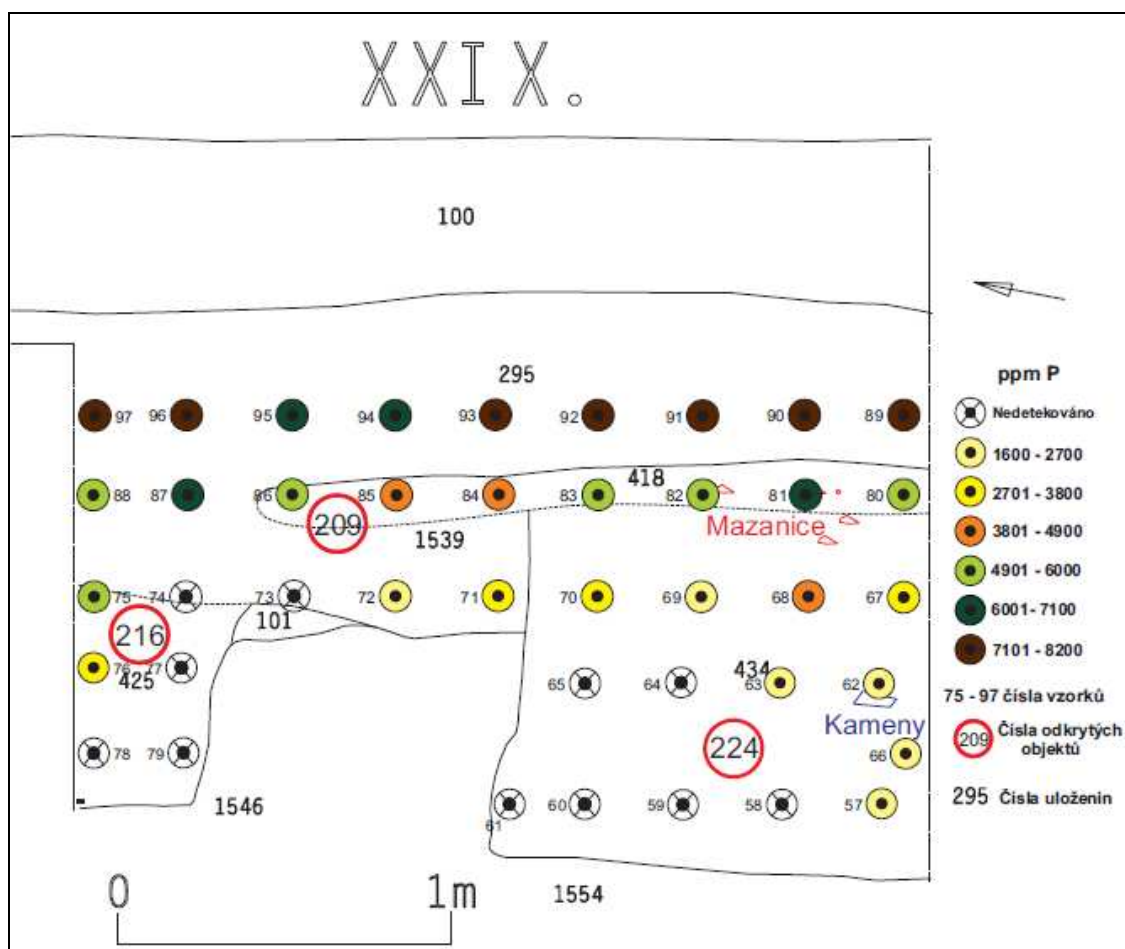
číslo vzorku	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
naměřeno ppm P	1687	ND	ND	ND	ND	1759	1821	ND	ND	1655	2944
chyba	318					339	311			317	366
chyba %	18,85					19,27	17,08			19,15	12,43
číslo vzorku	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
naměřeno ppm P	3867	1629	2383	2228	1627	ND	ND	4601	2364	ND	ND
chyba	334	310	325	321	313			371	327		
chyba %	8,64	19,03	13,64	14,41	19,24			8,06	13,83		
číslo vzorku	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
naměřeno ppm P	ND	4484	6586	4635	5001	4345	4272	4519	5853	5146	7521
chyba		396	383	405	401	392	388	374	392	392	425
chyba %		8,83	5,82	8,74	8,02	9,02	9,08	8,28	6,70	7,62	5,65
číslo vzorku	90	91	92	93	94	95	96	97			
naměřeno ppm P	7716	7463	7472	7523	6541	6604	7006	7892			
chyba	410	549	403	415	395	406	423	408			
chyba %	5,31	7,36	5,39	5,52	6,04	6,15	6,04	5,17			

Tabulka 5: Výsledky obsahu fosforu v ppm z profilu objektu naměřené metodou XRF a stanovená chyba měření přepočítaná na procenta. Červeně jsou označeny nejvyšší a nejnižší naměřená hodnota a nejvyšší a nejnižší stanovená chyba měření.

10.4.3 Grafické znázornění výsledků

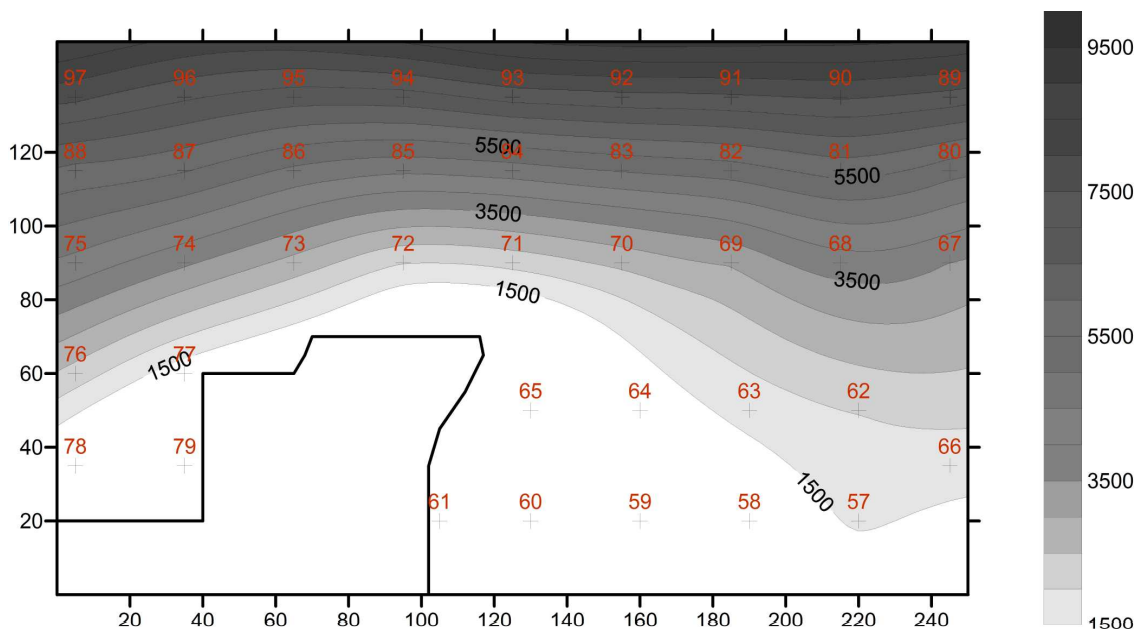
Grafické znázornění výsledků bylo stejně jako u předešlé metody vytvořeno ve dvou programech (CorelDraw a Surfer).

Pro znázornění v programu **CorelDraw** byl použit stejný model jako u předchozí metody (odstavec 10.3.3), jelikož bylo k analýze použito identických vzorků odebraných ve stejných bodech profilu. Došlo pouze ke změně hodnot a intervalů. Hodnoty, které se nepodařilo metodou XRF detekovat jsou na obrázku 19 (str. 53) znázorněny prázdným kroužkem a je pravděpodobné, že jsou menší než nejnižší naměřená hodnota (1627 ppm). Z obrázku jsou opět patrné zvyšující se obsahy fosforu směrem k horním vrstvám profilu (eneolit až pozdní doba bronzová). Nejvyšší hodnoty jsou v nejhornější vrstvě (89, 90, 91, 92, 93, 97).



Obrázek 19: Grafické znázornění profilu objektu se zaznačenými horizonty uložení a s obsahy fosforu u jednotlivých vzorků naměřených metodou XRF. Zakresleno pomocí programu CorelDraw.

Výsledek modelování v programu **Surfer** je na obrázku 20 na straně 54, znázorňující obsahy fosforu pomocí izolinií stejných hodnot. I z tohoto modelu je patrný jasný nárůst obsahu fosforu směrem se stoupající výškou profilu.



Obrázek 20: Znázornění obsahu fosforu z profilu objektu, stanovených metodou XRF, pomocí izolinií stejného obsahu. Zpracováno v programu Surfer.

10.5 Porovnání výsledků obou metod

Pro stanovení obsahů fosforu ve vzorcích byly použity dvě metody:

- a) metoda celkového výluhu kyselinou dusičnou a fotometrické stanovení
- b) metoda rentgenové fluorescence

K porovnání výsledků obou metod byly vzaty hodnoty získané použitím těchto metod na profilu objektu, jelikož vzorky ze dna objektu s nízkými obsahy fosforu nebylo možno pomocí metody rentgenové fluorescence stanovit.

Jak je zřejmé z tabulky 6 str. 56, hodnoty naměřené metodou rentgenové fluorescence jsou v některých případech až o polovinu nižší než hodnoty získané metodou výluhu v kyselině.

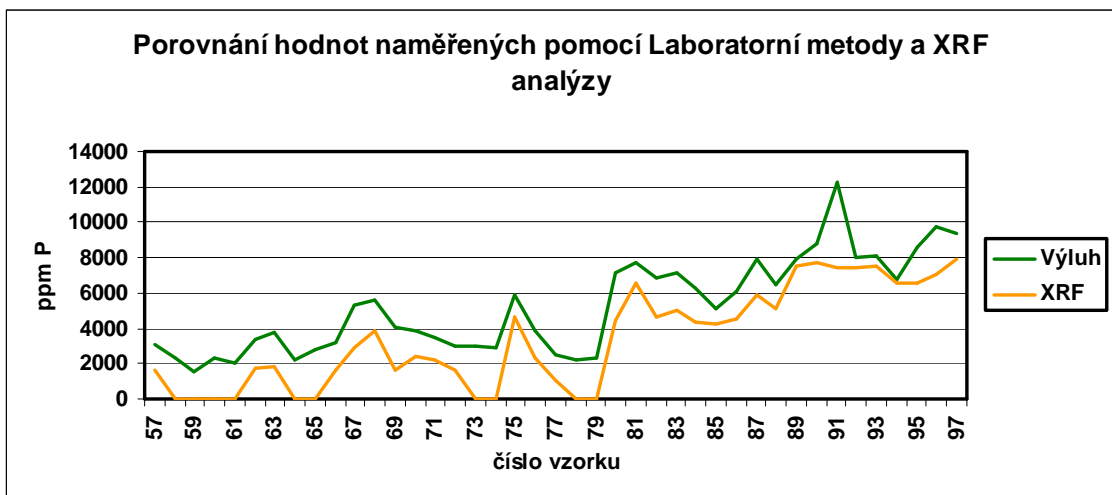
V tabulce 6 na str. 56 jsou také uvedeny rozdíly u obou měření, a to jak v ppm fosforu, tak v procentech. Je zřejmé, že největší rozdíly v měření jsou u vzorků s nižšími obsahy fosforu (až 60 % u vzorku č. 69), což může být způsobeno odchylkou v měření metodou rentgenové fluorescence, která je u

vzorků s nízkými obsahy fosforu větší. Některá z těchto měření měla stanovené odchylky blížíící se 20 %, což je maximální povolená chyba měření.

U vyšších obsahů fosforu dochází ke snižování rozdílů obou měření, a to až do 3 % u vzorku č. 94, kde je hodnota naměřená rentgenovou fluorescencí pouze o 190 ppm nižší než hodnota naměřená metodou výluhu v kyselině.

U vzorku 91, což je vzorek, u kterého byl metodou výluhu v kyselině stanoven největší obsah fosforu, je rozdíl měření 39 %, metodou rentgenové fluorescence byl naměřen obsah fosforu 7463 ppm. Je také patrné, že obsah fosforu, který byl stanoven metodou výluhu, se značně liší od obsahů fosforu stanovených u vzorků v jeho těsném okolí v téže vrstvě. U vzorku 90 byl stanoven obsah 8811 ppm fosforu a u vzorku 92, činí obsah fosforu 8052 ppm. Takový rozdíl může být způsoben hned několika faktory a to: nepřesností při měření, znečištěním vzorku nebo nehomogenitou vzorku.

Pro srovnání výsledků byl vytvořen graf (obr. 21 str. 55), na kterém křivky znázorňují vývoj naměřených hodnot. Z grafu je patrný trend, ve kterém křivka nižších hodnot (výsledky rentgenové fluorescence) ve většině případů kopíruje křivku vyšších hodnot (výsledky metody výluhu v kyselině).



Obrázek 21: Graf znázorňující vývoj hodnot získaných pomocí dvou použitých metod. Výluh – křivka hodnot získaných metodou výluhu v kyselině, XRF – křivka hodnot získaných rentgenovou fluorescencí.

číslo vzorku	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
XRF	1687	ND	ND	ND	ND	1759	1821	ND	ND	1655	2944
Výluh	3060	2293	1563	2299	2037	3391	3727	2221	2832	3172	5358
Rozdíl stanovení	1373					1632	1906			1517	2414
Rozdíl %	45					48	51			48	45
číslo vzorku	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
XRF	3867	1629	2383	2228	1627	ND	ND	4601	2364	1033	ND
Výluh	5609	4093	3893	3453	3009	3035	2850	5921	3862	2504	2228
Rozdíl stanovení	1742	2464	1510	1225	1382			1320	1498	1471	
Rozdíl %	31	60	39	35	46			22	39	59	
číslo vzorku	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
XRF	ND	4484	6586	4635	5001	4345	4272	4519	5853	5146	7521
Výluh	2293	7097	7688	6819	7133	6287	5081	6038	7965	6474	7946
Rozdíl stanovení		2613	1102	2184	2132	1942	809	1519	2112	1328	425
Rozdíl %		37	14	32	30	31	16	25	27	21	5
číslo vzorku	90	91	92	93	94	95	96	97			
XRF	7716	7463	7472	7523	6541	6604	7006	7892			
Výluh	8811	12249	8052	8107	6731	8551	9723	9375			
Rozdíl stanovení	1095	4786	580	584	190	1947	2717	1483			
Rozdíl %	12	39	7	7	3	23	28	16			

Tabulka 6: Srovnání výsledků metod použitých k analýze vzorků. XRF – metoda rentgenové fluorescence, Výluh – metoda výluhu v kyselině dusičné.

10.6 Interpretace naměřených hodnot

Jak již bylo zmíněno dříve, v profilu čtverce se nachází několik uloženin odlišného stáří. Uloženiny jsou datovány od eneolitu až po pozdní dobu bronzovou (Kalábek 2011) a množství obsaženého fosforu se v nich mění (obr. 17 str. 49).

Nejnižší naměřené hodnoty fosforu pochází ze spodních vrstev profilu. Zde se nachází objekt 224 vyplněný uloženinami starší doby bronzové. Z této doby je na lokalitě zachycen horizont, ve kterém jsou do starší kulturní vrstvy zahloubeny zásobní jámy s bohatými nálezy (Kalábek 2011). V případě objektu 224 by se mohlo jednat o jednu z těchto zásobních jam, která byla pravděpodobně později zasypána.

Ve spodní vrstvě profilu se nachází část objektu 216, který je datován do eneolitu a náleží ke kultuře s moravskou malovanou keramikou. Toto je období, ve kterém se zde začala tvořit kulturní vrstva dosahující mocnosti na některých místech až 0,7 m. V této vrstvě se mimo běžné sídelní objekty nacházejí i pece s propálenými dny (Kalábek 2011). V případě objektu 216 jde pravděpodobně o některý ze sídlištních objektů (zásobnice?).

Vrstva 295, ve které se nachází uloženiny, v nichž obsah fosforu narůstá s výškou, je datována od eneolitu navazujícího na objekt 224 (taktéž stáří eneolit) po pozdní dobu bronzovou (Kalábek 2011). Nárůst obsahu fosforu v těchto uloženinách je pravděpodobně možné korelovat s klesajícím stářím uloženin, a tím že zde docházelo v souvislosti s funkcí objektu k většímu ukládání organického materiálu.

Zhruba uprostřed vrstvy 295 se nachází objekt 209, který tvoří uloženiny 418 datované do pozdní doby bronzové (Kalábek 2011). V případě tohoto objektu by se mohlo jednat o pozůstatky mladšího (pozdní doba bronzová) sídelního objektu, který byl postaven na místě původní zásobnice.

Dno čtverce, ze kterého byly odebírány vzorky, není bohužel zachyceno v nákresech pořízených archeology. Pravděpodobně se jedná o dno objektu 224 zachyceného v profilu. Z obrázků 17 a 18 na str. 49 a 50 je patrné, že převážně u pravého okraje dna dochází k nárůstu obsahu fosforu, což by

v případě, že objekt sloužil jako zásobnice, bylo způsobeno rozkladem většího množství organického materiálu, který byl v jámě uložen.

11 Diskuze

Hlavním cílem praktické části bakalářské práce bylo stanovit obsah fosforu v sérii vzorků. Pro stanovení byly vybrány dvě metody a výsledky jimi získané měly být porovnány.

Metodou celkového výluhu v kyselině se podařilo stanovit všechny vzorky ze dna i profilu lokality na rozdíl od metody rentgenové fluorescence, kde kvůli nízké detekční schopnosti přístroje nebyly stanoveny vzorky ze dna a částečně i z profilu, čímž se značně zmenšila možnost výsledky obou metod porovnat. Vzorky, které se povedlo metodou rentgenové fluorescence stanovit, byly hlavně u hodnot s nižšími obsahy fosforu značně rozdílné, což by mohlo být způsobeno chybou měření, která se v některých případech blížila povolené hranici 20 %.

Z hlediska náročnosti se metoda rentgenové fluorescence jeví jako dostupnější. Stanovení probíhá v řádu sekund, zatímco u metody celkového výluhu se jedná o dny. I přes to se metoda celkového výluhu v kyselině jeví pro laboratorní použití jako vhodnější a pro stanovení přínosnější, jelikož detekuje i velice nízké obsahy fosforu.

Pro interpretaci naměřených hodnot a korelaci s daty získanými archeology, tak byly použity výsledky ze stanovení metodou celkového výluhu. Tyto výsledky byly pro interpretaci vhodnější, jelikož ukazovaly na zvýšené obsahy fosforu na dně lokality, které nebyly metodou rentgenové fluorescence zachyceny.

12 Závěr

Cílem rešeršní části bakalářské práce bylo podat informace o fosfátových půdních analýzách využívaných v archeologii a podat přehled těchto metod. Tento cíl se s použitím dostupné literatury podařilo splnit, k čemuž byl navíc zpracován přehled jednotlivých druhů fosfátů vyskytujících se v půdě (fosfor minerální, dostupný, organický, anorganický a celkový) a byly přidány informace o užitečnosti stanovení jednotlivých druhů fosfátu v archeologii.

V rámci praktické části bakalářské práce došlo k odběru vzorků na lokalitě Olomouc – Nemilany a to z profilu a dna čtverce XXIX. datovaného archeology od eneolitu po pozdní dobu bronzovou (časové rozpětí 2200 – 750 př.n.l.). Tyto vzorky byly následně zpracovány s využitím dvou metod pro stanovení celkového fosforu. Jednalo se o metodu celkového výluhu v kyselině dusičné a metodu rentgenové fluorescence.

Dalším s cílů práce bylo hodnoty naměřené za pomoci obou metod porovnat. Vzhledem k tomu, že metodou rentgenové fluorescence se nepodařilo stanovit nižší hodnoty ze dna a některé ze spodní části profilu, došlo k porovnání pouze těch hodnot z profilu, které stanoveny byly. Ačkoli hodnoty naměřené rentgenovou fluorescencí jsou v některých případech značně nižší než hodnoty získané metodou výluhu v kyselině, z grafického znázornění výsledků z profilu vyplývá, že identifikace míst obohacených antropogenním fosforem je shodná. Uloženiny s větším obohacením fosforem jsou totožné.

Za pomoci výsledků získaných z měření, jejich grafických znázornění a datace společně se stručnou zprávou dodanou Mgr. Kalábkem z Archeologického centra Olomouc, bylo usouzeno na funkce jednotlivých objektů ve čtverci, které mohli pravděpodobně sloužit jako zásobnice.

13 Seznam použité literatury

- Ayala G., Canti M., Heathcote J., Sidell J., Usai R. (2007): Geoarchaeology 2007, Using earth science to understand the archaeological record. *English Heritage*, 31 stran.
- Bjelajac V., Luby E.M., Ray R. (1996): A Validation test of a field-based phosphate analysis technice. *Journal od Archaeological Science*, 23: 243-248.
- Cavanah W.G., Hirst S., Litton C.D. (1988): Soil phosphate, soil boundaries, and Change point analysis, *Journal of field archaeology*, 15/1: 67-83.
- Eidt R.C. (1973): A rapid chemmical 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.
- 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.
- Holliday V.T., Gartner W.G. (2007): Methods of soil P analysis in archeology. *Journal of Archaeological Science*, 34: 301-333.
- Kalábek M. (2011): Závěrečná zpráva z výzkumu lokality Olomouc - Nemilany. Nепublikováno.
- Knésl I., Lukeš P., Dempírová L., Kříbek B. (2009): Rychlé stanovení stopových prvků přesnou rentgen-fluorescenční spektrometrií v geologickém výzkumu, při prospekci a v některých environmentálních aplikacích. *Geoscience reasearch reports for 2008*, Czech Geological Surfy, Prague 2009, 161-166.
- Kuna M. et al (2004): Nedestruktivní archeologie, teorie, metody cíle. *Academia*, Praha 2004.

- 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.
- Majer A. (2004): Geochemie v archeologii. In: Kuna M. a kol. (2004): Nedestruktivní archeologie. Teorie, metody a cíle. *Academia 2004*, 195-235.
- Marwick B. (2005): Element concentration and magnetic susceptibility of anthrosols: indicator of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Australia. *Journal of Archaeological Science*, 32: 1357-1368.
- Pelikán J.B. (1955): Fosfátová půdní analyza. *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.
- Schlezing D.R., Howes B.L. (2000): Organic phosphorus and elemental ratios as indicator of prehistoric human occupation. *Journal of Archaeological Science*, 27: 479-492.
- 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.
- Weiss D. et al. (1983): Metody chemických analýz nerostných surovin. *Ústřední ústav geologický*.
- Wells E.C. (2004): A brief history of archaeological soil chemismy. *HPSSS Newsletter*, February 2004: 2-4.