

# FOTOMETRICKÉ STANOVENÍ FOSFOREČNANŮ V PŮDĚ JAKO NEDESTRUKTIVNÍ METODA ARCHEOLOGICKÉHO VÝZKUMU

JAN HRDLIČKA<sup>a</sup>, PETR BAIERL<sup>a</sup>, LUKÁŠ HOLATA<sup>b</sup>, MARCELA ČEKALOVÁ<sup>a</sup>, JOSEF BRANDŠTÝL<sup>c</sup> a PAVEL VAŘEKA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň*, <sup>b</sup> *Katedra archeologie, Západočeská univerzita v Plzni, Sedláčkova 15, 306 14 Plzeň*, <sup>c</sup> *Katedra chemie, Západočeská univerzita v Plzni, Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň*  
hrdlicka@kch.zcu.cz

Došlo 20.12.12, přepracováno 12.6.13, přijato 26.6.13.

Klíčová slova: stanovení fosforečnanů, archeologie

## Úvod

Fosforečnany se v půdě vyskytují ve formě málo rozpustných sloučenin (např. apatity, vivianit, lazulit atp.). Pokud se dostane do půdy rozpuštěný fosforečnan, vcelku rychle vznikají málo rozpustné sloučeniny s vápníkem, železem nebo hliníkem v závislosti na vlastnostech půdy. Tyto nově vzniklé sloučeniny jsou však oproti stabilnějším vázaným fosforečnanům relativně snadno vyextrahovatelné. Toho se využívá při zkoumání archeologické lokality, kde lze předpokládat rozdílné hodnoty fosforečnanů na místech, kde bylo nahromaděno větší množství organického materiálu antropogenního původu (odpadní areály, hnojště) nebo v místech, kde byla chována zvířata (stáje, chlévy). Na vybraná místa lze pak zacílit podrobnější průzkum.

Samotná analýza obsahu fosforu je dosti podrobně rozpracovaná, protože se mimo jiné velmi často využívá při stanovení vlastností půd v agronomii. Extrakce fosforu jsou prováděny různými činidly a v závislosti na použitých činidlech se pak vyextrahovává různý podíl fosforečnanů obsažených v půdě. Rozlišují se pak různé formy fosforu (anorganický, organický, celkový atp.) v závislosti na použité metodě extrakce<sup>1</sup>.

Pro využití v archeologii je možné přístup ke stanovení fosforečnanů vidět buď jako totální, tj. co nejvíce vyextrahovaných fosforečnanů, které jsou pak stanoveny nejčastěji fotometricky nebo relativní, tj. extrahovat šetrnějším způsobem jen slabě vázané a rozpustné fosforečnany, u kterých je předpokládáno, že byly do půdy vneseny až v historické době a jsou tedy především produktem lidské činnosti. Při stanovení celkového dostupného množství fosforečnanů jsou výsledné rozdíly malé a je

třeba je opatrně interpretovat i s ohledem na celkovou situaci na lokalitě. Při relativní metodě stanovení fosforečnanů jsou procentuální rozdíly mezi jednotlivými stanoveními větší, ale vyextrahované množství fosforu je řádově nižší<sup>2,3</sup>.

V českých zemích propagoval v nedávné době fosforečnanovou analýzu jako doplňkovou metodu pro archeologii ve větším měřítku A. Majer<sup>4</sup>, který používal jako extrakční činidlo zředěnou kyselinu octovou za varu. Vyextrahované fosforečnany pak po reakci s molybdenanem redukoval chloridem cínatým na molybdenovou modř.

## Experimentální část

### Přístroje

Fotometrická měření byla provedena na dvoupráskovém spektrofotometru s karuselem na 6 kyvet Hitachi U-2010 (Hitachi High-Technologies Corporation, Japonsko). Použity byly 1cm kyvety z křemenného skla, srovnávací kyveta byla naplněna destilovanou vodou. Absorbance byla odečítána automaticky v maximu píku v oblasti kolem 825 nm.

Měření metodou rentgenové fluorescence bylo provedeno na vlnově-disperzním rentgenovém spektrometru Explorer S4 (Bruker, Karlsruhe, Německo). Vzorek byl vložen do vzorkovnice s detekčním průměrem 8 mm a poté změřen přednastavenou metodou určenou pro neznámé vzorky. Měření probíhalo za vakua, napětí na rentgenové lampě bylo 50 kV a detekce záření probíhala pomocí porporcionálního detektoru.

### Pracovní postupy

#### Odběr vzorků

V prostoru jedné zemědělské usedlosti I v zaniklé středověké vesnici Sloupek, která byla v letech 2005–2010 předmětem systematického archeologického odkryvu<sup>5</sup>, byly pedologickým vrtákem odebrány vzorky o hmotnosti 2–5 g ze tří různých úrovní; z nadložní vrstvy (zejména kulturní vrstvy vzniklé lidskými aktivitami, příp. destruktivní vrstvy) a několika úrovní v podloží (cca 5 cm a 25 až 35 cm). Na této lokalitě je podloží tvořeno eluviem (nepřemístěnými zvětralinami) porfyrických dioritů, jehož podstatnou složkou je i bělavý jílovitý minerál<sup>6</sup>. Ten způsobuje relativní neprostupnost pro vodu, a tak lze předpokládat i uchování nahromaděných fosforečnanů v půdě. Větší objem vzorku (cca 500 g) pro testování metody a pro porovnání s metodou XRF byl získán z několika drobných sond, položených rovněž v rámci usedlosti.

#### Postup stanovení

Extrakce fosforečnanů byla prováděna zředěnou 5% octovou kyselinou za varu po dobu 5 min, směsí 5% kyseliny sírové a 5% kyseliny dusičné a nebo činidlem podle Mehlicha (0,2M CH<sub>3</sub>COOH + 0,25M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0,013M HNO<sub>3</sub> + 0,015M NH<sub>4</sub>F + 0,001M EDTA), které bylo původně navrženo pro stanovení fosforu pro účely agroche-



Tabulka I

Absorbance vzorku v závislosti na použitém extrakčním činidlo pro 2 místa odběru vzorku

Extrakční činidlo	Absorbance	
	1	2
Mehlich-3	0,057	0,054
Kyselina octová	0,030	0,028
Kyseliny sírová a dusičná	0,003	

#### Testování vlivu hloubky odběru vzorku

V další fázi pak bylo přistoupeno k testování vlivu hloubky odběru. Podle předpokladů by měly fosforečnanů pomalu difundovat zeminou a nejvyšší hodnoty proto lze očekávat v různé hloubce pod kulturní vrstvou v závislosti na rychlosti tohoto pohybu. Proto byly na 4 místech odebrány vzorky z různých úrovní pod kulturní vrstvou (tab. II).

Podle rozložení fosforečnanů v půdě bylo nakonec zvoleno odebírání vzorků pedologickým vrtákem v úrovni asi 5 cm pod spodní hranici kulturní vrstvy, kde se nacházejí nejvyšší koncentrace fosforečnanů. Výjimkou z tohoto pravidla je odběr z místa 2, kde bylo zjištěno významné podmáčení půdy, které zřejmě ovlivnilo rozložení fosforečnanů v půdním profilu. Místa odběrů byla přesně prostorově zaznamenána a zanesena do geografických informačních systémů (ArcGIS 10), kde k nim byly přiřazeny výsledky fosforečnanové analýzy. Generovaný mapový podklad (obr. 1) zároveň zobrazuje i antropogenní tvary reliéfu, tedy pozůstatky jednotlivých objektů v usedlosti (zejména obytný dům – jizbu, komoru, špýchar, rybníčky), a další areály odhalené archeologickým odkryvem (chlév a hnojiště). Výsledky fosforečnanové analýzy tak mohly být komparovány s údaji získanými archeologickým výzkumem.

#### Srovnání s archeologickým výzkumem

Zástavba zkoumané usedlosti vykazuje znaky archaickeho uspořádání, jednotlivé objekty zde byly rozmístěny kolem prázdného prostranství. Základní komunikační schéma indikují místa s absencí nebo nízkým obsahem fosforečnanů. V levé přední části stála samostatně dvojice

Tabulka II

Rozložení obsahu fosforu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) v různých úrovních pod kulturní vrstvou (KV)

Hloubka odběru	Obsah fosforu [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]			
	1	2	3	4
5 cm pod KV	9,31	3,57	4,56	6,73
25 cm pod KV	2,65	7,34	1,99	4,08
35 cm pod KV	1,96	8,27		3,23

staveb, obytný dům – jizba s pecí a skladovací patrová komora, do nichž se vstupovalo ze zadní části. V tomto prostoru lze uvažovat o existenci síně či podsíně lehčí konstrukce. Vzhledem k předpokládanému pravidelnému čištění těchto areálů, které výrazně omezuje obohacení půdy o fosforečnanů, je velice překvapivý jejich vyšší obsah v interiéru jizby. Navýšení tak zřejmě neodráží primární lidské aktivity a využití objektu, ale spíše násilný způsob zániku vesnice; způsobeno mohlo být např. rozkladem většího objemu organických hmot, jejichž pozůstatky se v kyselém lesním prostředí sice přímo nedochovávají (a to včetně kostí), avšak obohatí půdu o různé prvky, včetně fosforu. Archeologickým odkryvem byl u přední části jizby odhalen odpadní areál, což potvrdila i chemická analýza zeminy. Značná koncentrace fosforečnanů v tomto prostoru indikuje vyšší podíl odhozených organických zbytků. Vzorek ze špýcharu, který byl umístěn v pravé přední části usedlosti, verifikuje, stejně jako v případě komory, standardní představy o jejich využití. Rovněž menší obsah fosforečnanů ve vzorku z přílehlého odpadního areálu svědčí pro nižší podíl organického odpadu. Za těmito areály byl archeologickým odkryvem identifikován chlév společně s hnojištěm, což jednoznačně potvrdila i velice vysoká koncentrace fosforečnanů. Ta je přítomna i ve vzorku, který byl získán v místě lehké hospodářské stavby a rovněž z prostoru dále k severovýchodu. Lze uvažovat o dalším odpadním areálu nebo prostoru spojeném s chovem domácích zvířat (např. drůbeže).

#### Srovnání s metodou rentgenové fluorescenční analýzy (XRF)

V rámci testování relativní metody fosforečnanové analýzy byl ověřován také předpoklad, že i celkové množství fosforu stanovené metodou prvkové analýzy pomocí XRF lze využít pro orientační porovnání obsahu fosforu, především v situaci, kdy se při stanovování některých dalších prvků XRF přímo využívá.

Porovnáním dat získaných extrakční metodou a metodou XRF bylo zjištěno, že toto využití dat z XRF není možné, protože výsledky nevykazují žádnou korelaci s metodou relativní fosforečnanové analýzy a zároveň je celkové množství fosforu asi o dva řády vyšší než hodnoty získané extrakční metodou (tab. III).

Tabulka III

Srovnání obsahu fosforu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) zjištěného extrakční metodou (VIS) a metodou rentgenové fluorescence (XRF)

Místo odběru	Obsah fosforu [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	
	VIS	XRF
1	8,30	290
2	5,50	500
12	6,70	310
13	6,00	540
14	19,50	350

**Závěr**

Námi navržená metoda stanovení množství fosforečnanů je dobře využitelná ke sledovanému účelu, tj. jako nedestruktivní metoda archeologického výzkumu, což bylo ověřeno srovnáním s výsledky archeologického odkryvu. Zároveň však bylo zjištěno, že odebrané vzorky mohou být při nevhodném postupu zpracování a skladování znehodnoceny. Také bylo ověřeno, že metoda XRF, která je v některých případech využívána při stanovení vybraných prvků, není korelovatelná s námi navrženou metodou.

*Tento projekt se uskutečnil za finanční podpory z Grantového systému ZČU v Plzni SGS-2012-075.*

*Tento projekt vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.*

**LITERATURA**

1. Tiessen H., Moir J. O., v knize: *Soil Sampling and Methods of Analysis* (Carter M. R., ed.), kap. 10, Lewis Publishers, Albany 1993.
2. Majer A., v knize: *Nedestruktivní archeologie* (Kuna M., ed.), kap. 6, Academia, Praha 2004.
3. Holliday V. T., Gartner W. G.: *J. Archaeol. Sci.* **34**, 301 (2007).
4. Majer A.: *Archeologické Rozhledy* **36**, 297 (1984.)
5. Vařeka, P., Holata, L., Rožmberský P., Schejbalová Z.: *Archaeologia Historica* **36**, 319 (2011).
6. Zavřel J.: ZSO Sloupek u Holoubkova (Plzeňský kraj). Geologické poměry archeologické lokality. Ne publikovaný geologický posudek lokality. Praha 2005.
7. Mehlich A.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **15**, 1409 (1984).
8. ČSN ISO 11263 (836419).

**J. Hrdlička<sup>a</sup>, P. Baierl<sup>a</sup>, L. Holata<sup>b</sup>, M. Čekalová<sup>a</sup>, J. Brandštýl<sup>c</sup>, and P. Vařeka<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*New Technology Research Center, University of West Bohemia, Pilsen*, <sup>b</sup>*Department of Archeology, Faculty of Philosophy and Arts, University of West Bohemia, in Pilsen*, <sup>c</sup>*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, University of West Bohemia, Pilsen*): **Photometric Determination of Phosphates in Soil as a Non-Destructive Method of Archaeological Research**

We have described a photometric method for determination of phosphate in soils. The samples for testing were obtained from different depths of ground in the farmstead of deserted medieval village Sloupek (Rokycany region). Different methods of phosphate extraction were tested, too. Results of the final method were compared with archaeological excavation.