



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di TERRITORIO E SISTEMI AGRO-FORESTALI
Dipartimento di AGRONOMIA ANIMALI ALIMENTI RISORSE NATURALI E
AMBIENTE

Corso di laurea in tecnologie forestali e ambientali

Analisi chimiche del suolo
nel riconoscimento di resti archeologici dell'Età Romana

Relatore
Prof. Serenella Nardi

Correlatori
Dott. Diego Pizzeghello
Dott. Mara Migliavacca

Laureando
Marco Paganelli
Matricola n. 614633

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Indice

Riassunto.....	5
Abstract	5
1. Introduzione	7
1.2 Analisi del suolo e archeologia	11
1.3. L'area di studio	12
1.3.1 Il sito A.....	13
1.3.2 Il sito M	14
2. Scopo	16
3. Materiali e metodi.....	16
3.1 Strategia di campionamento	16
3.2. Analisi chimiche dei campioni di suolo: le forme di fosforo.....	17
3.2.1 Apparecchiatura necessaria.....	17
3.2.2 Estrazione del fosforo in ammonio ossalato acido.....	17
3.2.3 Estrazione del fosforo Mehlich-3	18
3.2.4 Estrazione del Fosforo occluso	18
3.2.5 Determinazione colorimetrica del fosforo estratto mediante colorazione al verde di malachite	19
4. Risultati.....	20
4.1 Relazione tra le variabili analizzate.....	20
4.2 Caratteristiche chimiche	23
4.2.1 Il campione controllo	23
4.2.2 Sito A	25
4.2.3 Il sito M	28
5. Discussione	31
5.1 Il sito A	32
5.2 Il sito M.....	33
6. Conclusioni	34
7. Bibliografia	35

Riassunto

Il fosforo è in grado di immobilizzarsi all'interno delle molecole del suolo e di rimanere per tempi molto più lunghi di altri elementi. Per questo motivo, gli archeologi hanno iniziato da diversi anni ad usare il fosforo per determinare ed interpretare la presenza di attività umana in tempi remoti. Scopo di questa tesi è stato quello di quantificare sui resti di due edifici appartenenti ad insediamenti dell'età Romana, situati nei pressi dell'antica *Altinum*, il fosforo nelle sue diverse forme, Mehlich³, ossalato ed occluso, quale elemento marcatore dell'attività umana remota. Lo studio della loro distribuzione trova un'ulteriore fine nell'ausilio all'individuazione dell'uso dei resti oggetto di studio.

Abstract

Phosphorus can entrap into inorganic and organic soil compounds and can remain there for a long time. Archeologists have been starting using phosphorus to determine the presence of ancient human activity for several years. The aim of the following thesis is to verify the reliability and efficiency of some soil chemical methods on archaeological remains of a Roman site near *Altino* (Venice, Italy). These analyses focus on the different forms of phosphorus, Oxalate, Occluded and Mehlich one. Their distribution can be useful as an integrated tool for archaeological interpretations.

1. Introduzione

Il suolo è uno dei beni più preziosi dell'umanità, consente la vita dei vegetali e degli animali sulla terra. È certamente una risorsa rinnovabile in quanto, assumendo che esso sia stato completamente asportato, non si può impedire alla roccia di alterarsi e al clima di operare i processi di pedogenesi. Questo ciclo però avviene in tempi molto lunghi, a volte quantificabile in secoli, altre volte in vere e proprie ere geologiche (Giordano, 1999). Il consiglio d'Europa, avendo pienamente valutato l'importanza della risorsa naturale "suolo", ha promulgato la Carta Europea del suolo (Strasburgo, giugno 1972).

1. Il suolo è uno dei beni preziosi dell'umanità. Consente la vita dei vegetali, degli animali e dell'uomo sulla superficie della Terra.
2. Il suolo è una risorsa limitata che si distrugge facilmente.
3. La società industriale usa i suoli sia a fini agricoli che a fini industriali o d'altra natura. Qualsiasi politica di pianificazione territoriale deve essere concepita in funzione delle proprietà dei suoli e dei bisogni della società di oggi e di domani.
4. Gli agricoltori e i forestali devono applicare metodi che preservino le qualità dei suoli.
5. I suoli devono essere protetti dall'erosione.
6. I suoli devono essere protetti dagli inquinamenti.
7. Ogni impianto urbano deve essere organizzato in modo tale che siano ridotte al minimo le ripercussioni sfavorevoli sulle zone circostanti.
8. Nei progetti di ingegneria civile si deve tener conto di ogni loro ripercussione sui territori circostanti e nel costo devono essere previsti e valutati adeguati provvedimenti di protezione.
9. È indispensabile l'inventario delle risorse del suolo.
10. Per realizzare l'utilizzazione razionale e la conservazione dei suoli sono necessari l'incremento della ricerca scientifica e la collaborazione interdisciplinare.
11. La conservazione dei suoli deve essere oggetto di insegnamento a tutti i livelli e di informazione pubblica sempre maggiore.
12. I governi e le autorità amministrative devono pianificare e gestire razionalmente le risorse rappresentate dal suolo.

A questi punti si potrebbe aggiungere che *“Il suolo è memoria storica delle attività pregresse e va quindi preservato”*.

1.1 Il ciclo del fosforo

Il fosforo è uno degli elementi più importanti per gli esseri viventi e ciò è dovuto alle sue diverse funzioni: è alla base del metabolismo energetico, entra nella composizione di macromolecole quali fosfolipidi ed enzimi, mentre nei vegetali si può accumulare come fitina (composto del fosforo con funzione di riserva). Il ciclo del P nel suolo è un sistema dinamico e coinvolge il suolo, le piante e i microrganismi (Fig. 1.1). I maggiori processi includono l'assorbimento del P del suolo da parte delle piante, il riciclo attraverso il ritorno al suolo dei residui animali e vegetali, il *turnover* biologico della mineralizzazione-immobilizzazione, le reazioni di fissazione sulla superficie delle argille e degli ossidi e la mineralizzazione dei fosfati da parte dell'attività dei microrganismi (Stevenson, 1986).

La roccia presente nel suolo è la risorsa primaria da cui deriva il fosforo (Eidt, 1977). Nel suolo le proporzioni relative alle forme inorganiche ed organiche variano considerevolmente; generalmente, il fosforo organico aumenta in concomitanza con l'aumento della componente organica e pertanto è più elevato nello strato superficiale, sia in valori assoluti che in relazione al fosforo totale.

La maggior parte del fosforo nel suolo è smistato tra un pool di fosforo "labile" e uno di fosforo "non labile". La frazione labile forma la riserva da cui la coltura trae nutrimento. La frazione non labile costituisce un deposito di fosforo che può rimanere inutilizzato per svariato tempo (Sequi, 1989). La chimica del P nel suolo è estremamente complessa. I composti a base di P nel suolo possono essere suddivisi nelle seguenti classi:

- composti organici e inorganici solubili e presenti nella soluzione del suolo;
- fosfato inorganico debolmente adsorbito (labile);
- fosfati insolubili
 - a) di calcio, nei suoli calcarei e alcalini
 - b) di ferro e alluminio nei suoli acidi
- fosfati fortemente adsorbiti e/o occlusi con gli idrossidi di ferro e alluminio;
- fosfato fissato nei minerali silicatici
- forme organiche insolubili
 - a) della biomassa del suolo
 - b) nei residui indecomposti di piante ed animali
 - c) come parte della sostanza organica del suolo (humus).

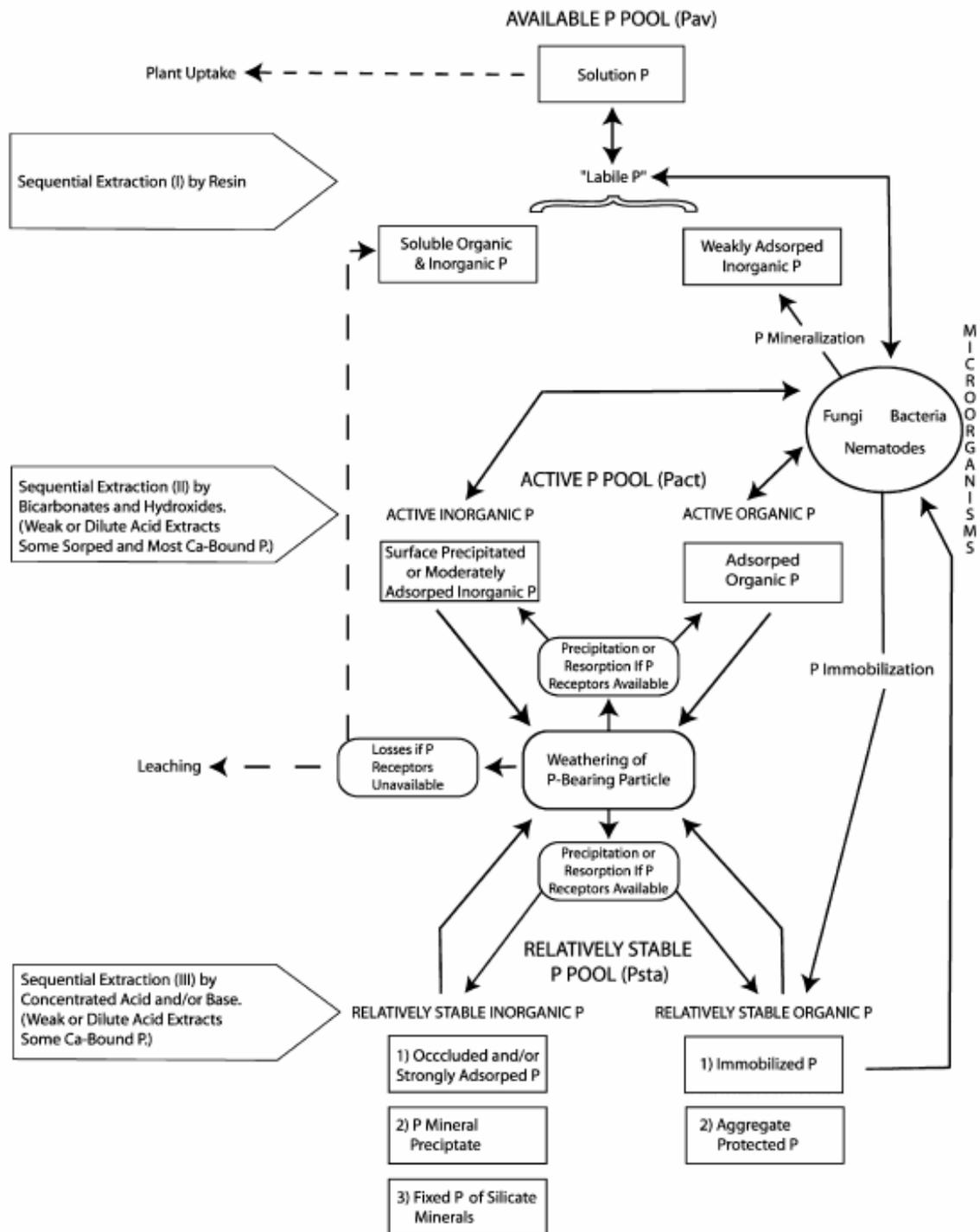


Fig. 1.1. Componenti del ciclo del fosforo nel suolo (da Holliday e Gartner, 2007).

Il fosforo inorganico (PI) è presente nel suolo sotto forma di fosfati inorganici di calcio, ferro e alluminio. Gran parte del fosforo inorganico viene ereditato dalla roccia madre sotto forma di apatiti, sali che sono poco solubili in acqua e sono scarsamente assimilabili dalle piante. Le apatiti vanno incontro ad una lenta trasformazione in composti più solubili come il fosfato bicalcico e monocalcico. Estremamente poco solubili sono i fosfati di alluminio e ancor meno quelli di ferro, come la strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Radaelli e Calamai, 2001).

Questi fosfati sono molto stabili in ambiente acido, mentre a valori di pH superiori a 5 tendono ad idrolizzare formando ioni fosfato. A valori di pH superiori a 7 prevalgono i fosfati di calcio, la cui solubilità e la conseguente disponibilità per le piante segue un ordine preciso (Sequi, 1989):

fosfato bicalcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) > fosfato ottocalcico $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ > fosfato
tricalcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ > fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Il fosforo organico (PO), la cui proporzione rispetto a quello totale è largamente oscillante dal 2% al 80%, deriva dalle spoglie vegetali e dai prodotti metabolici degli organismi del terreno ed è costituito da fosfolipidi, nucleotidi, acidi nucleici, nonché da fosforo metabolico, presente in composti ricchi di energia (Sequi, 1989).

Il fosforo organico viene influenzato dalle importazioni ed esportazioni di origine animale e vegetale: gli animali che vivono in una determinata area liberano al suolo sia fosforo inorganico che organico attraverso gli escrementi; allo stesso tempo il fosforo viene rimosso dall'ambiente, attraverso l'approvvigionamento di risorse da parte degli animali stessi.

1.2 Analisi del suolo e archeologia

Proprio per la capacità del fosforo di immobilizzarsi all'interno delle molecole del suolo e di rimanere per tempi molto più lunghi di altri elementi, gli archeologi hanno iniziato da diversi anni ad usare il fosforo per determinare ed interpretare la presenza di attività umana in tempi remoti (Migliavacca, 1992; Leonardi et al., 1999; Holliday and Gartner, 2007). Le prime ricerche furono condotte da Arrhenius, il quale osservò alti livelli di P nel suolo intorno a insediamenti moderni svedesi dovuti, secondo la sua interpretazione, alla disposizione dei rifiuti sotto forma di fieno e altri prodotti agricoli (Arrhenius, 1931). Fu il primo che dimostrò che i livelli di P sono alti vicino ad insediamenti antichi e il suo lavoro divenne fondamentale per altre ricerche in archeologia (Bethell & Matè, 1989; Holliday & Gartner, 2007).

Il suolo si modifica in relazione al potere di ritenzione e fissazione degli elementi chimici presenti, come anche per le caratteristiche del suolo e le condizioni climatiche. Quando l'uomo aggiunge fosforo al suolo come prodotto organico o inorganico, il fosforo naturale si lega velocemente agli ioni Fe, Al, o Ca per formare i relativi composti stabili di fosfato inorganico. Queste forme di P sono altamente resistenti alla normale ossidazione, riduzione o ai processi di lisciviazione. Come conseguenza all'aggiunta di P nel suolo, esso si accumula nel sito di deposizione e, se ciò avviene per un tempo prolungato, il fosforo depositato si può comparare al contenuto naturale del suolo.

Un altro fattore che fa del fosforo un indicatore utile per studi geoarcheologici è che il fosforo di origine antropica può esistere in un *range* di pH per suoli molto diversi tra loro. In condizioni di acidità, il fosforo si combina con ferro e alluminio, mentre in condizioni basiche si combina con calcio. Di conseguenza, le analisi del fosforo possono essere usate in un'ampia varietà di suoli archeologici (Holliday & Gartner, 2007).

1.3. L'area di studio

L'indagine ha interessato l'area corrispondente a una grande azienda agricola la Tenuta Ca' Tron (1137 ettari, pari a 11 kmq ca.), presso la laguna settentrionale di Venezia; tale territorio in età romana faceva parte dell'agro orientale del municipio di Altino, ed era attraversato dalla via *Annia*, la strada consolare diretta ad Aquileia realizzata verso la metà del II secolo a.C (Fig. 1.2). La tenuta si trova nella bassa pianura compresa tra Sile e Piave; l'ambiente geografico ha fornito gli elementi per delineare come doveva essere strutturato l'insediamento umano e, in molti casi, grazie alle indagini compiute dal 2004 al 2010 e grazie allo studio dei materiali raccolti, si è potuti arrivare a comprendere le strategie di popolamento e di utilizzo del territorio, fino ad allora poco conosciuto. L'epoca romana è risultata indubbiamente la meglio documentata, con l'individuazione di nove insediamenti rurali (Busana, 2007).

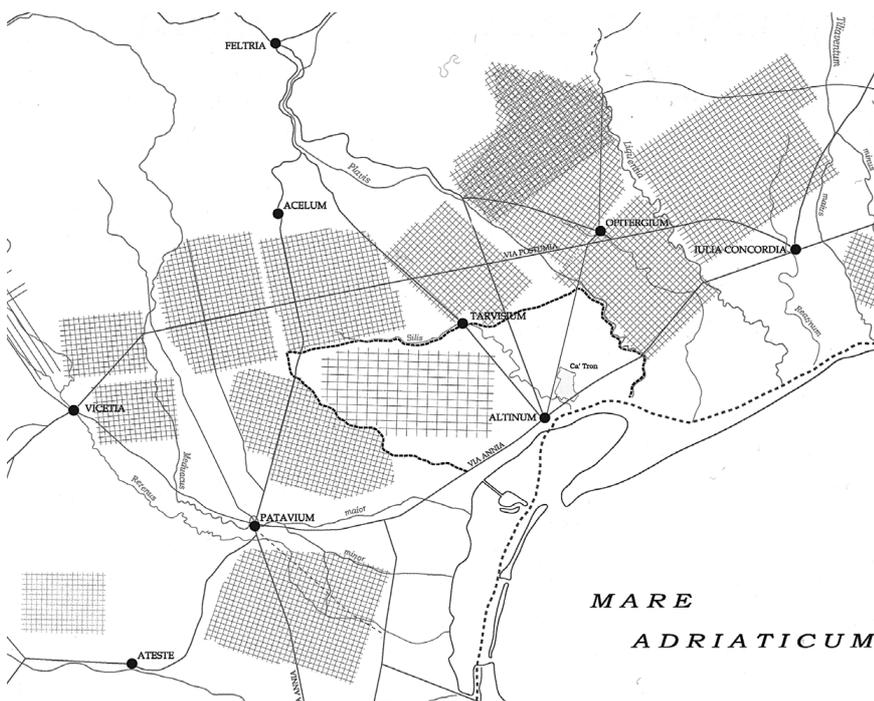


Fig. 1.2. L'organizzazione viaria e le divisioni agrarie nel settore centrale della Decima regio, con indicati i probabili confini dell'agro altinate e localizzata la Tenuta di Ca' Tron (Busana et al., 2012).

Dopo sei anni si sono concluse le indagini di scavo su tre dei nove insediamenti rurali, e sono state selezionate tre diverse categorie dimensionali e tipologiche: la *villa rustica* A, situata al limite nord-occidentale della Tenuta; il sito M di "media" estensione situato nel settore centrale della Tenuta; infine il sito "piccolo" N, situato in prossimità della via *Annia* (Busana et al., 2011).

1.3.1 Il sito A

Il sito A (Fig. 1.3), dove sono stati rilevati diversi edifici, è composto da una fattoria e da una grande struttura posta a sud, che è stata interpretata come un possibile granaio, a causa della sua architettura e della sua planimetria, oltre alla presenza di un pavimento isolante. Frammenti di parti dell'abitato sono presenti nell'area orientale, in particolare parti di mosaico (Migliavacca et al., 2012).

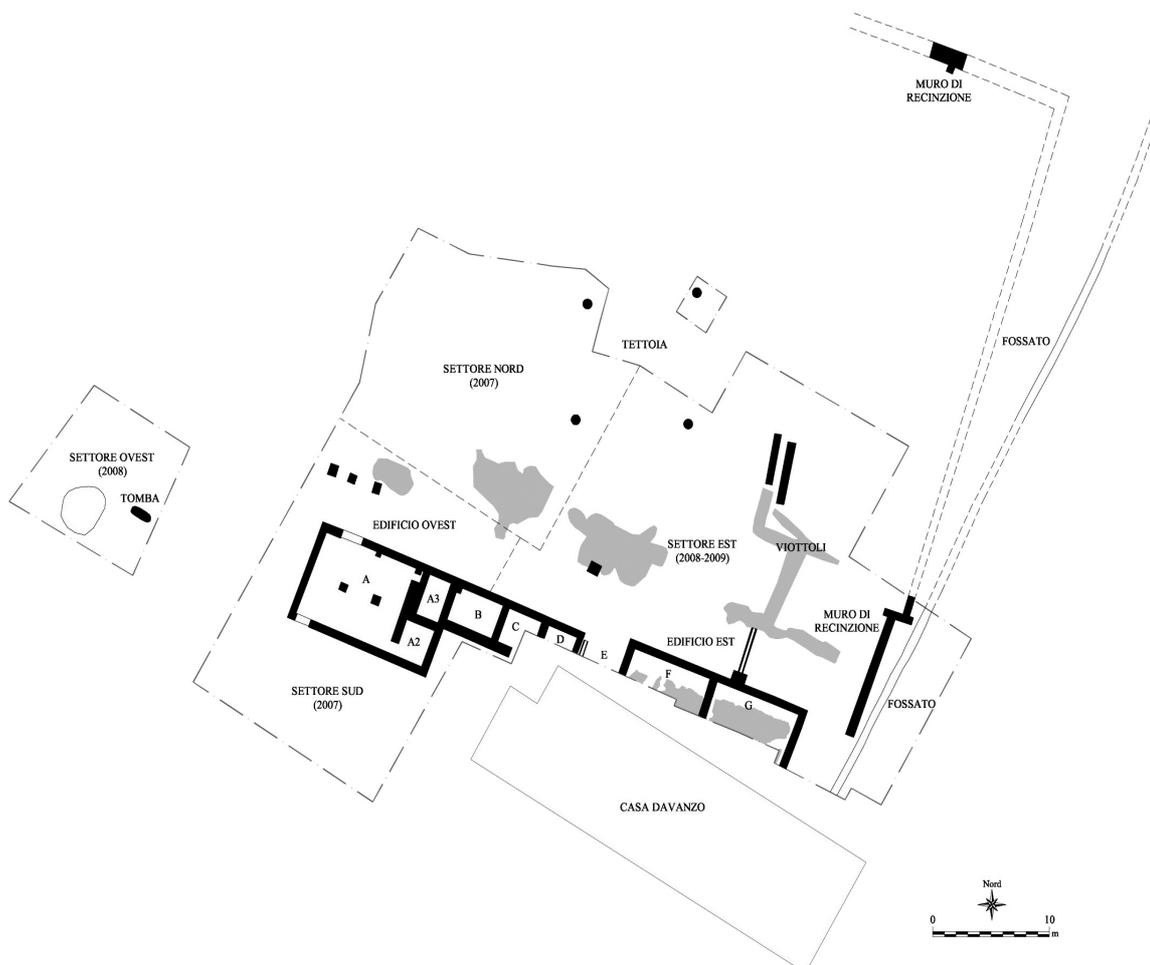


Figura 1.3. Tenuta di Ca' Tron, sito A. Pianta ricostruttiva dell'insediamento rustico nella fase alto imperiale (Buana et al., 2012).

L'insediamento del sito A risponde alle caratteristiche di una fattoria di medie dimensioni, contraddistinta da un settore abitativo poco sviluppato e da una serie di edifici e di annessi rustici piuttosto articolati, in parte destinati a funzioni di carattere agricolo, in parte riferibili all'allevamento misto di bestiame (caprovini, bovini e suini), come evidenziato dallo studio dei reperti archeozoologici. I materiali archeologici rinvenuti nel corso delle indagini offrono solidi indizi della lunga durata dell'insediamento, che rimase in uso, a quanto pare senza soluzione di continuità, tra il I secolo d.C. e la seconda metà del IV secolo d.C. (Busana et al., 2012).

1.3.2 Il sito M

Il sito M (Fig. 1.4) è stato oggetto di uno scavo archeologico estensivo a partire dal 2002, identificato grazie alla concentrazione in superficie di materiale edilizio di età romana. Le indagini, concluse nel 2009, hanno portato alla luce un insediamento rustico esteso su una superficie di oltre 3864 mq, con caratteristiche peculiari; i materiali restituiti dai livelli di fondazione permettono di inquadrare l'impianto dell'insediamento in un periodo compreso tra la fine del I secolo a.C. e il primo quarto del I secolo d.C.

Dal punto di vista dell'organizzazione degli spazi, il complesso rustico, delimitato da un muro di recinzione, è articolato in un piccolo edificio con funzione residenziale e pozzo annesso nel settore occidentale, un ovile al centro, un nucleo di cinque ambienti con funzione di servizio nel settore orientale, associato ad un corridoio; tra l'ovile e gli ambienti di servizio si apriva una vasta area cortilizia, di circa 1325 mq, caratterizzata dalla presenza di apprestamenti produttivi isolati, di fosse-immondezzaio e di sistemi per la raccolta e il drenaggio dell'acqua.

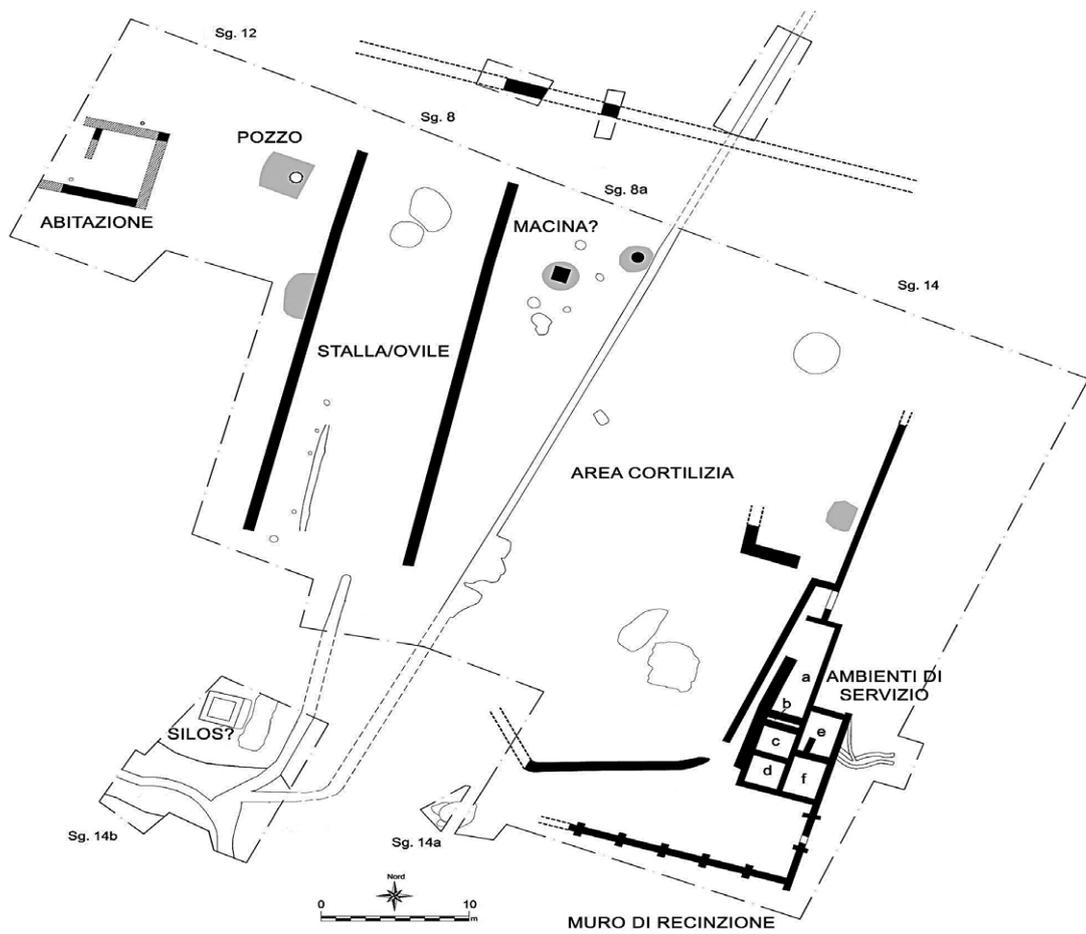


Figura 1.4. Tenuta di Ca' Tron, sito M. Pianta ricostruttiva del complesso rustico (Busana et al., 2012).

2. Scopo

Scopo di questa tesi è stato quello di quantificare sui resti di due edifici appartenenti ad insediamenti dell'età Romana, situati nei pressi dell'antica *Altinum*, il fosforo nelle sue diverse forme (Mehlich³, ossalato ed occluso), quale elemento marcatore dell'attività umana remota. Lo studio della loro distribuzione trova un'ulteriore fine nell'ausilio all'individuazione dell'uso dei resti oggetto di studio.

3. Materiali e metodi

3.1 Strategia di campionamento

La scelta della strategia di campionamento ha tenuto in considerazione lo stato della stratigrafia rinvenuta. I lavori agricoli di età moderna hanno infatti determinato la distruzione della superficie del suolo antico. I prelievi si sono effettuati a cazzuola, a qualche centimetro di profondità dalla superficie, effettuando una campionatura secondo una griglia geometrica che ricopriva l'area interessata da tutte le strutture analizzate (Busana et al., 2012).

Nel sito M i campioni sono stati prelevati a 1 m di distanza l'uno dall'altro in campagne successive: nel 2003 nella porzione settentrionale dello scavo; nel 2004 si sono prelevati campioni con analoghi criteri anche nella porzione meridionale dello scavo; nel 2008 si sono prelevati campioni nella metà orientale del grande annesso settentrionale; nel 2009 si sono prelevati, dove possibile e secondo la stessa griglia, altri campioni in modo da poter analizzare il contenuto chimico di diversi ambienti rinvenuti e di alcune aree del cortile (Busana et al., 2012).

Nel 2008 si sono prelevati campioni anche nel sito A, nella metà orientale del grande annesso settentrionale, dove i livelli d'uso originali si sono meglio conservati, secondo una griglia geometrica di 1 m di lato; nel 2009 si sono prelevati dove possibile e secondo la stessa griglia altri campioni in modo da poter analizzare il contenuto chimico di tutti i diversi ambienti rinvenuti e di alcune aree del cortile.

Sia per il sito M che per il sito A si è avuto cura di prelevare campioni di confronto da aree circostanti i siti ma privi di evidenze archeologiche, in modo da poter stabilire il tenore medio del suolo sia relativamente al P che agli altri elementi chimici considerati (in particolare C, N) (Busana et al., 2012).

3.2. Analisi chimiche dei campioni di suolo: le forme di fosforo

3.2.1 Apparecchiatura necessaria

Attrezzatura da laboratorio di uso comune e in particolare:

- Bilancia tecnica
- Piastra agitatore
- pH-metro
- Agitatore oscillante a $180 \div 200$ cicli \cdot minuto⁻¹
- Carta Whatman® n° 42
- Agitatore vortex
- Spettrofotometro UV/Vis
- Pipette di precisione da 5000, 1000, 200 e 100 μ L
- Guanti monouso in lattice e/o nitrile

3.2.2 Estrazione del fosforo in ammonio ossalato acido

L'ossalato ammonico acido è un estraente molto forte che permette di estrarre una quantità molto elevata di P dal terreno che di fatto ben si correla con il contenuto di P totale. L'ammonio ossalato acido solubilizza gli ossidi di ferro e di alluminio e quindi il fosforo ad essi legato. Per quanto riguarda la metodica (Schwertmann, 1964), a 1,0 grammi di terreno campionato aggiungere 20 ml di ossalato ammonico ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O). Tenere in agitazione per 2 ore a $180 \div 200$ cicli minuto⁻¹ e temperatura costante di circa 20 °C e filtrare la sospensione con carta Whatman® n° 42, raccogliendo il filtrato in provette monouso. Se il filtrato non risultasse limpido, ripetere la medesima operazione di filtrazione. Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo. Sul filtrato si esegue successivamente la determinazione del contenuto di fosforo per via colorimetrica.

3.2.3 Estrazione del fosforo Mehlich-3

Il metodo di estrazione Mehlich-3 è stato sviluppato da Mehlich come metodo di estrazione multielemento per effettuare in un'unica operazione la determinazione del P, K, Ca, Mn, Cu, Fe, Mn, e Zn (Mehlich, 1984). Oggi questo metodo è utilizzato soprattutto negli Stati Uniti e Canada per stimare la frazione di P disponibile alle colture. Un ulteriore vantaggio di questo metodo è che può essere applicato ad uno spettro di suoli molto ampio.

Preparazione della soluzione Mehlich-3

Pesare 20,00 g di nitrato d'ammonio e scioglierlo in acqua. A parte, in un beaker, aggiungere 1,46 g di EDTA e 2,76 g di fluoruro d'ammonio in 20 mL di acqua. Lasciare agitare finché non diventa trasparente. Dai 20 mL di soluzione prelevare 4 mL e aggiungerli al nitrato d'ammonio. Portare sotto cappa e aggiungere 11,5 mL di acido acetico e 0,82 mL di acido nitrico. Portare a volume e misurare il pH, che deve essere compreso fra 2,4 e 2,6.

Per quanto riguarda il fosforo Mehlich (PM3), a 1,0 grammi di terreno campionato aggiungere 20 ml della soluzione estraente. Tenere in agitazione per 5 minuti a $180 \div 200$ cicli \cdot minuto⁻¹ e temperatura costante di circa 20 °C. Filtrare la sospensione con carta Whatman® n° 42, raccogliendo il filtrato in provetta monouso. Se il filtrato non risultasse limpido, ripetere la medesima operazione di filtrazione. Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo. Sul filtrato si esegue successivamente la determinazione del contenuto di fosforo per via colorimetrica.

3.2.4 Estrazione del fosforo occluso

Il fosforo occluso invece si riferisce agli ioni ortofosfato che sono stati fisicamente incorporati, o intrappolati chimicamente, nelle particelle argillose e dagli idrossidi di ferro e alluminio e dagli alluminio-silicati. Per la sua proprietà di rimanere stabile all'interno del terreno per tempi molto lunghi, dell'ordine delle migliaia di anni, il fosforo occluso viene usato in archeologia come indicatore di pedogenesi in riferimento al suolo (Stevenson, 1986).

Soluzione sodio citrato ditionitio

In una beuta tarata da un litro sciogliere 88,23 g di sodio citrato finché non diventa trasparente. Aggiungere 53,23 g di ditionitio di sodio e aspettare che diventi trasparente. A questo punto aggiungere lentamente 25,20 g di bicarbonato di sodio, finché non ha reagito del tutto. Portare a volume.

Per quanto riguarda il fosforo occluso (Stevenson, 1986), a 1,0 grammi di terreno campionato aggiungere 20 ml di soluzione sodio citrato ditionitio bicarbonato. Tenere in agitazione per 2 ore a $180 \div 200$ cicli \cdot minuto⁻¹ e temperatura costante di circa 20 °C e filtrare la sospensione con carta Whatman® n° 42, raccogliendo il filtrato in provetta monouso. Se il filtrato non risultasse limpido, ripetere la medesima operazione di filtrazione. Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo. Sul filtrato si esegue successivamente la determinazione del contenuto di fosforo per via colorimetrica.

3.2.5 Determinazione colorimetrica del fosforo estratto mediante colorazione al verde di malachite

Reagenti necessari e metodologia.

Reagente 1 (R1). Sciogliere in H₂O in matraccio tarato da 250 mL, 4,375 g di ammonio molibdato tetraidrato [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] e 43,75 mL di acido solforico (H₂SO₄) [96% (ρ= 1,835)]. Mescolare e, dopo raffreddamento portare a volume con H₂O.

Reagente 2 (R2). Sciogliere in H₂O in matraccio tarato da 250 mL, 0,875 g di polivinilalcol (C₂H₄O)_x e riscaldare fino a 80 °C. Dopo raffreddamento aggiungere 0,07 g di verde di malachite (C₄₈H₅₀N₄O₄·2C₂H₂O₄). Mescolare e, portare a volume con H₂O.

Per l'analisi colorimetrica è stato utilizzato il metodo al verde di malachite (Ohno e Zibilske 1991; modificato da Martin et al., 1999). In dettaglio è stata utilizzata una quantità di campione in μL tale da non saturare il volume finale e compresa tra 20 e 150 μL, il restante volume per arrivare a 2000 μL di acqua ultra pura e 400 μL di R1. Agitare con agitatore vortex per qualche istante e lasciar reagire per 10 minuti. Aggiungere 400 μL di R2 e agitare per qualche istante. Lasciar concludere la reazione al buio. Dopo 2 ore leggere allo spettrofotometro a 600 nm contro un bianco. Tutte le analisi sono state effettuate in triplo e la deviazione standard è risultata essere sempre inferiore al 5%

4. Risultati

4.1 Relazione tra le variabili analizzate

Le analisi chimiche dei campioni di suolo provenienti dal sito archeologico di Cà Tron mostravano diverse correlazioni (Delibori, 2011). Sia la sostanza organica sia il rapporto C:N correlavano con il pH ($r = -0.71$ $p < 0.001$; $r = 0.59$ $p < 0.001$). Il fosforo organico risultava strettamente correlato con la sostanza organica ($r = 0.68$, $p < 0.001$); anche le altre forme di fosforo correlavano con la sostanza organica, seppure in modo meno forte rispetto al fosforo organico. Il fosforo inorganico (PI) risultava fortemente e linearmente correlato al fosforo totale ($r^2 = 0.90$, $p < 0.001$), al fosforo ossalato ($r^2 = 0.83$, $p < 0.001$) (Fig. 4.1) e in misura minore al fosforo Mehlich-3 ($r^2 = 0.63$, $p < 0.001$) (Fig. 4.1). Sia il fosforo Mehlich-3 sia il fosforo ossalato risultavano strettamente e linearmente correlati al fosforo totale ($r^2 = 0.67$, e $r^2 = 0.77$ $p < 0.001$) (Fig. 4.1 e 4.2), mentre sia fosforo Mehlich sia il fosforo ossalato risultavano scarsamente correlati al fosforo organico (Fig. 4.1). Il fosforo Mehlich e il fosforo ossalato risultavano invece ben correlati tra loro ($r^2 = 0.61$, $p < 0.001$) (Fig. 4.1). Di particolare rilievo sono invece le relazioni tra il fosforo occluso e il fosforo inorganico e quello in ossalato. Il fosforo inorganico spiegava il 36% della variabilità del fosforo occluso e il fosforo in ossalato il 38% (Fig. 4.2).

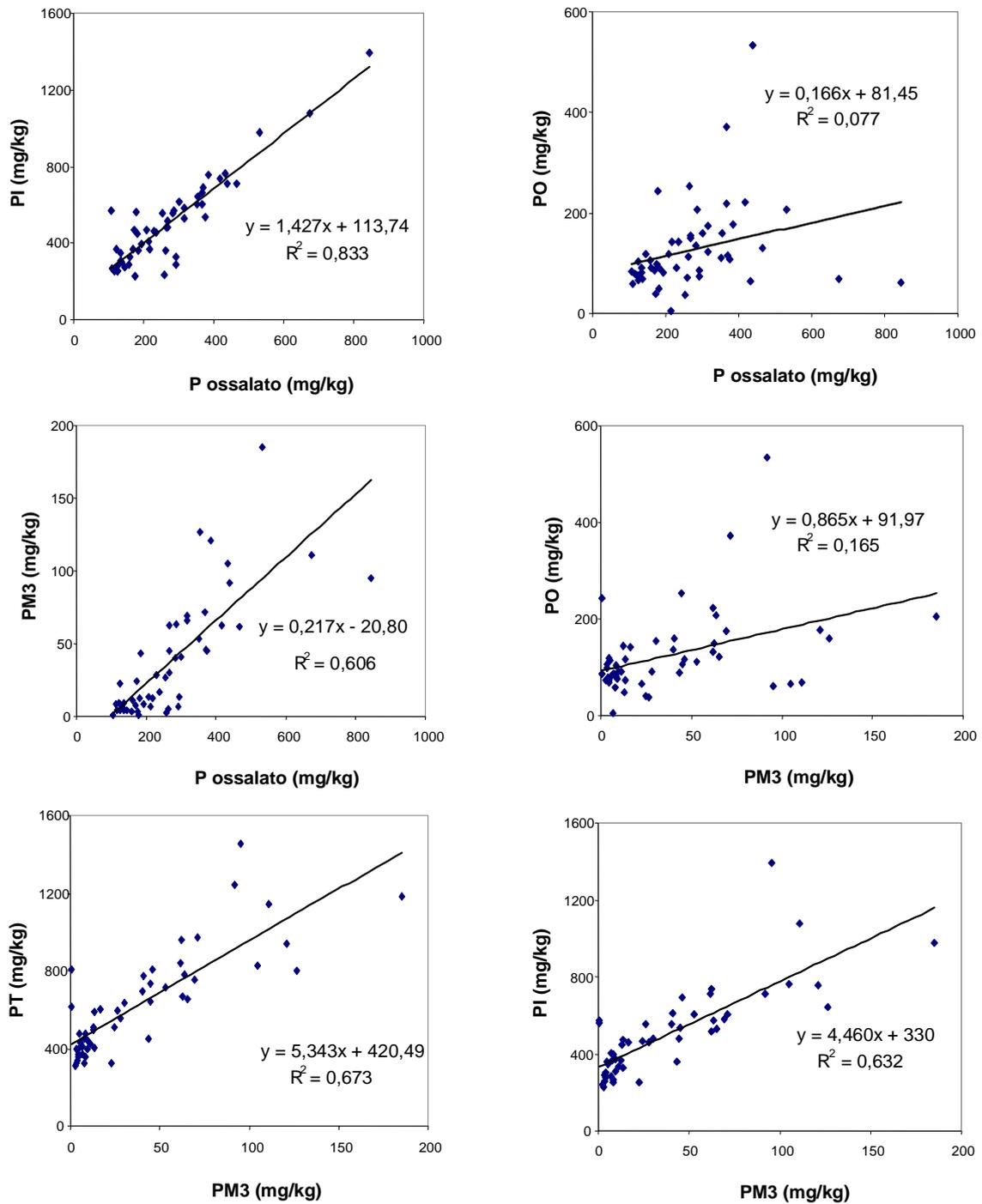


Fig. 4.1. Relazioni lineari tra le forme di fosforo (P) estratte. A sinistra dall'alto in basso: P ossalato e P inorganico (PI), P ossalato e P Mehlich-3 (PM3), PM3 e P totale (PT). A destra dall'alto in basso: P ossalato e P organico (PO), PM3 e PO, PM3 e PI.

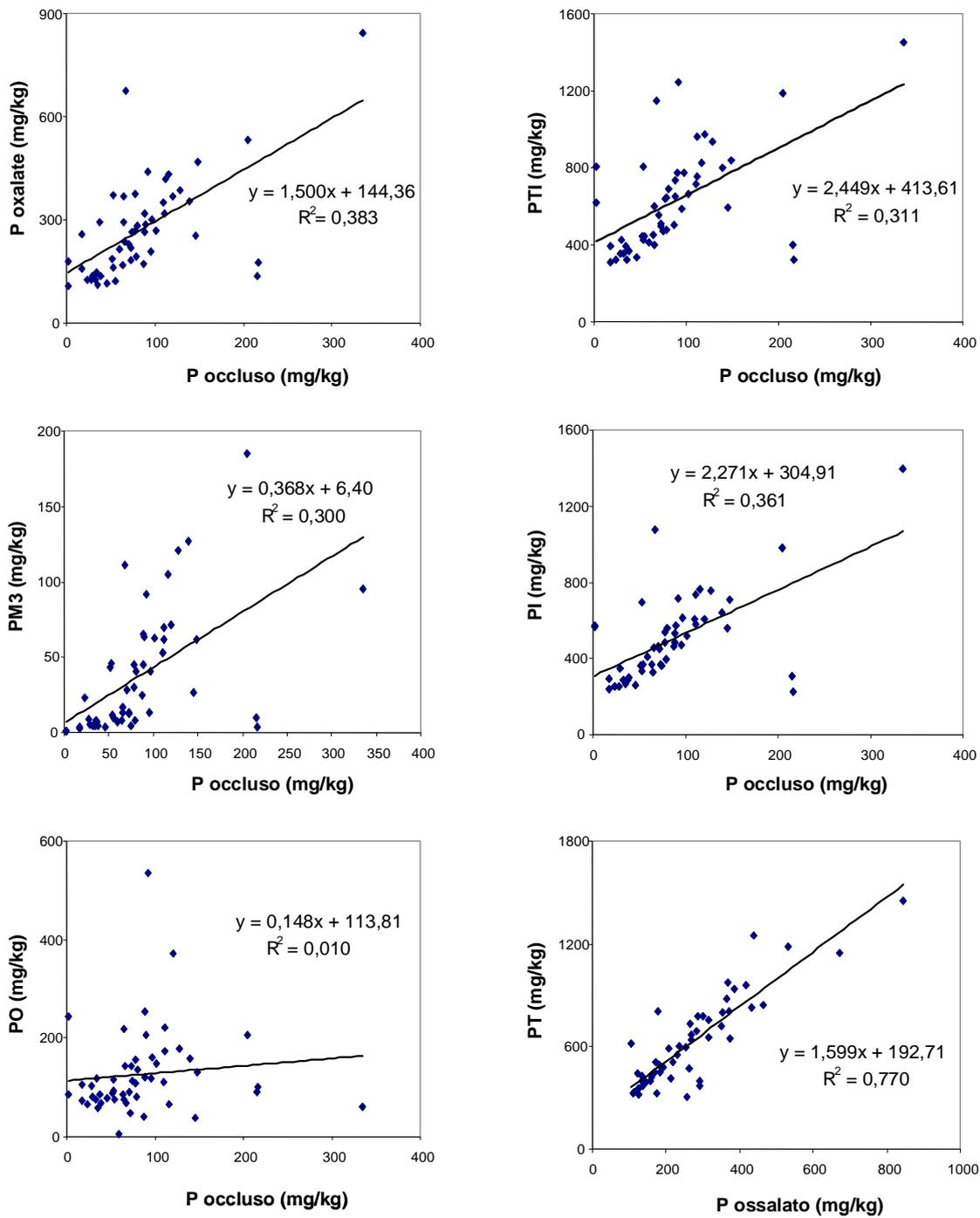


Fig. 4.2. Relazioni lineari tra le forme di fosforo (P) estratte. A sinistra dall'alto in basso: P occluso e P ossalato, P occluso e P Mehlich-3 (PM3), P occluso e P organico (PO). A destra dall'alto in basso: P occluso e P totale (PT), P occluso e P inorganico (PI) e P ossalato e PT.

4.2 Caratteristiche chimiche

4.2.1 Il campione controllo

I campioni ST60 e ST70 (Tab. 4.1) (Delibori, 2011) mostravano colore marrone chiaro (10YR 6/3), pH intorno a 8.3 e un contenuto in calcare totale rispettivamente di 1 e 8,4 g/kg. Il tenore in carbonio organico era pari a ca 0,62% e quello in azoto totale 0.75%; il rapporto C:N risultante era ca 26. La dotazione in fosforo organico, inorganico e totale era, rispettivamente, di 243, 562 e 805 mg/kg, in ST60, e scendeva a valori di 85, 372 e 616 mg/kg in ST70. La dotazione in fosforo ossalato, Mehlich-3 e occluso era, rispettivamente, di 178, 0,67 e 2,2 mg/kg, in ST60, e scendeva a valori di 106, 0,51 e 2,1 mg/kg in ST70.

Tab. 4.1 Alcune caratteristiche chimiche e forme di fosforo dei due campioni controllo st60 e st70.

Sample	Colore	pH	Carbonati g/kg	CO %	N %	C/N	Fosforo					
							Mehlich3	Ossalato	Occluso	Inorganico	Organico	Totale
							mg/kg					
st60	10YR/6/3	8,26	1,00	0,59	0,747	25,8	0,67	178	2,2	562	243	805
st70	10YR/6/3	8,30	8,40	0,66	0,765	26,2	0,51	106	2,1	372	85	616

CO, carbonio organico, N, azoto totale

4.2.2 Sito A

I campioni provenienti dal sito A avevano un colore compreso nella gamma del bianco (10YR 8/1, i.e. EE51, EE52), grigio chiaro (10YR 7/1, i.e. EE5, EE11, EE25, EE26, EE28, EE29, EE32, EE35, EE38, EE39, EE42, EE43, EE46, EE47, EE53, EE54), grigio (10YR 6/1, i.e. EE6, EE12, SS5, SS6), marrone grigio chiaro (2.5Y 6/2, i.e. SS1, SS2) e marrone chiaro (10YR 6/3, i.e. EE34) (Tab. 4.2) (Delibori, 2011). La reazione variava all'interno di un intervallo di valori di pH molto ristretto (7.8 e 8.4) (Tab. 4.2). Il calcare totale risultava tra 32 e 439 g/kg. Il contenuto di sostanza organica passava da un minimo di 1.73% (EE52) a un massimo di 4.12% (EE38); i campioni EE11, EE43, EE42, EE29, EE12, EE47, EE39, EE6 e EE38 mostravano valori di sostanza organica da 1.6 a 1.8 volte superiori ai controlli (Tab.4.2). Similmente alla sostanza organica, i campioni EE47, EE 39, EE38, EE6, EE53, EE43 e EE11 avevano una dotazione in azoto totale che superava di 2 volte quella dei controlli. Ciononostante, il rapporto C:N nella maggior parte dei campioni risultava inferiore a quello dei controlli (inferiore a 20).

Il contenuto in fosforo era compreso nell'intervallo di 37.5-533, 457-1393 e 552-1454 mg/kg rispettivamente per il fosforo organico, inorganico e totale (Tab.4.2). Sia il fosforo inorganico che quello totale mostravano sempre valori superiori ai controlli. In particolare i campioni EE26, SS6, SS5, EE46, EE6, EE11, EE29, EE28, EE32, EE12, EE52 presentavano i valori più elevati sia di PI (640-1393 mg/kg) che di PT (799-1454 mg/kg). Per quanto concerne il PO, invece, un contenuto superiore a quello del controllo era stato rilevato solamente in EE39, EE47 e EE6 (254, 372, 535 mg/kg). Il fosforo estratto in ammonio ossalato era compreso tra 230 e 533 mg/kg. In particolare EE46, EE12, EE52 presentavano i valori più alti di Pox (466-844 mg/kg). Il fosforo Mehlich3 era compreso fra 17 e 185 mg/kg e la concentrazione nei campioni era di molto superiore a quella dei controlli. In particolare EE28, EE12, EE29, EE26 e EE32 presentavano i valori più alti di PM3 (105 a 185 mg/kg). Il fosforo occluso aveva valori compresi fra 53 e 335 mg/kg e la concentrazione era superiore a quella dei controlli. In particolare EE51, EE46 ed EE52 presentavano i valori più alti di fosforo occluso (da 146 e 335 mg/kg). EE32 infine presenta un contenuto molto alto di tre forme di fosforo (185, 533, 205 mg/kg, rispettivamente per Mehlich, ossalato e occluso) come anche il campione EE52 (95,844 e 335, rispettivamente per il fosforo Mehlich, ossalato e occluso) (Tab.4.2).

Tab. 4.2. Alcune caratteristiche chimiche e forme di fosforo dei campioni prelevati dal sito A.

sample	colore	pH	Carbonati g/kg	CO %	N %	C/N	Fosforo					Totale
							Mehlich3	Ossalato	Occluso	Inorganico	Organico	
EE5	10YR/7/1	8,16	208	1,05	0,085	12,3	53	351	110	606	111	717
EE6	10YR/6/1	7,87	32	2,36	0,120	19,6	92	439	92	712	534	1245
EE11	10YR/7/1	7,92	116	2,10	0,141	14,9	62	417	112	737	222	958
EE12	10YR/6/1	7,95	68	2,25	0,095	23,6	111	673	68	1077	69	1146
EE25	10YR/7/1	8,02	68	1,12	0,070	16,1	65	317	88	532	122	653
EE26	10YR/7/1	8,00	68	1,21	0,070	17,4	126	354	139	641	159	799
EE28	10YR/7/1	7,99	52	1,12	0,057	19,5	105	433	116	762	65	826
EE29	10YR/7/1	7,88	76	2,16	0,085	25,3	121	385	128	758	178	936
EE32	10YR/7/1	7,95	56	1,22	0,078	15,6	185	533	205	979	206	1185
EE34	10YR/6/3	8,00	38	1,17	0,063	18,6	41	301	97	613	160	773
EE35	10YR/7/1	8,03	92	1,19	0,063	18,9	28	230	71	462	90	552
EE38	10YR/7/1	7,80	32	2,39	0,118	20,3	64	287	90	570	207	777
EE39	10YR/7/1	7,82	64	2,27	0,117	19,4	45	266	89	481	254	735
EE42	10YR/7/1	7,96	160	2,12	0,088	24,0	69	317	111	581	174	755
EE43	10YR/7/1	7,87	192	2,10	0,134	15,7	63	268	102	517	149	666
EE46	10YR/7/1	7,99	104	1,12	0,059	19,1	62	466	148	710	131	841
EE47	10YR/7/2	7,82	160	2,25	0,108	20,9	71	368	120	603	372	974
EE51	10YR/8/1	8,09	439	1,02	0,043	23,7	26	254	146	557	37	594
EE52	10YR/8/1	8,25	160	1,00	0,064	15,6	95	844	335	1393	61	1454
EE53	10YR/7/1	8,16	144	1,13	0,130	8,6	45	375	78	537	108	644
EE54	10YR/7/2	8,18	192	1,05	0,091	11,6	17	237	66	458	143	600
SS1	2,5Y/6/2	8,39	72	1,32	0,049	27,1	30	268	78	480	155	636
SS2	2,5Y/6/2	8,36	80	1,41	0,053	26,7	40	283	80	556	136	693
SS5	10YR/6/1	8,33	101	1,44	0,057	25,2	46	371	53	691	115	807
SS6	10YR/6/1	8,14	48	1,55	0,073	21,3	62	367	65	660	218	878

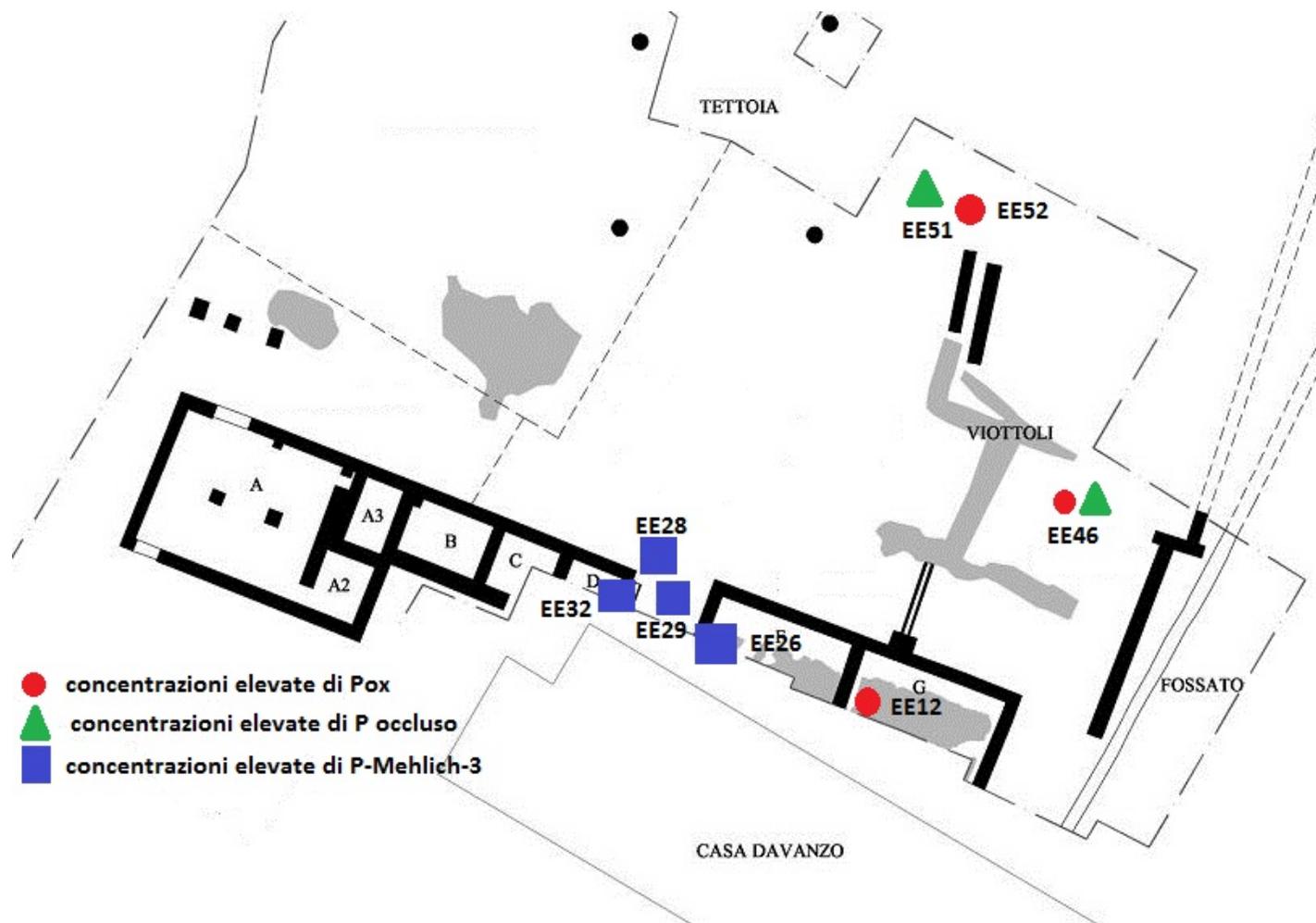


Fig. 4.3. Distribuzione di alcune forme di fosforo nel sito A. Valori elevati di P Mehlich sono stati trovati nella zona antistante la casa, in particolare in EE28, EE29, EE12, EE26. Il P ossalato mostrava i valori massimi nell'area antistante la casa (campione EE52) e negli annessi EE12 e EE46. Il P occluso presentava valori massimi in corrispondenza EE51, EE46, EE52. Valori molto elevati di tutte e tre le forme di fosforo erano presenti nel campione EE32, nella parte esterna antistante la casa.

4.2.3 Il sito M

Il sito M esibiva colori tra il grigio chiaro (10YR 7/1, i.e. SG22, SG27), marrone chiaro (10YR 6/3, i.e. SG2, SG3, SG10, SG12, SG13, SG14, CT52, CT67, CT106), giallo chiaro (2,5Y/7/4, i.e. CT68) e giallo chiaro marrone (2,5Y 6/4, i.e. CT53, CT78, CT81, CT85, CT100, CT102, CT105, CT107) (Tab. 4.3). Il pH era compreso tra 8.1 e 8.4 e il calcare totale tra 16 e 325 g/kg (Tab. 4). Il contenuto di sostanza organica variava tra 1.68 e 2.25% mentre quello dell'azoto totale tra 0.029 e 0.056% (Tab.4.3). Il rapporto C:N risultava nell'intervallo 21.2-43.6. Il contenuto in fosforo inorganico (PI) era estremamente variabile e risultava compreso in un range tra 5.3 mg/kg (CT 105) e 143 mg/kg (CT52) (Tab. 4.3). Tutti i campioni avevano valori in PI sempre inferiori al controllo più superficiale (ST60), mentre i campioni SG12, SG22, CT14, CT52, CT53, CT100 mostravano dei quantitativi superiori al controllo ST70.

Il fosforo organico (PO) (Tab. 4.3) variava tra 225 e 470 mg/kg e mostrava un incremento rispetto al controllo nei campioni SG22, CT78, SG25, CT105, SG14, SG10, CT25, CT52. Il fosforo totale (Tab. 4.3) era compreso tra 308 e 588 mg/kg e solo il campione SG22 mostrava un valore superiore ad entrambi i controlli; i campioni SG10, SG14, SG13, SG24, SG25, CT52, CT25, CT53, CT78, CT85, CT105 e CT107 mostravano invece valori in PT superiori il controllo ST70.

Il fosforo estratto in ammonio ossalato (Tab. 4.3) era compreso tra 112 e 294 mg/kg;. In particolare SG3, CT53, CT106 e CT107 presentavano i valori più alti di Pox (259-294 mg/kg). Il fosforo estratto con il Mehlich (Tab. 4.3) era compreso fra 2,6 e 43,5 mg/kg. In particolare SG2, CT78 e CT85 ed presentavano i valori più alti di PM3 (22,7 a 43,5 mg/kg). Il fosforo occluso aveva valori compresi fra 17,5 e 217,2 mg/kg. In particolare SG14, SG22, SG27, CT81 presentavano i valori più alti di fosforo occluso (da 79,0 a 217,2mg/kg) (tab.4.3).

Tab. 4.3 Alcune caratteristiche chimiche e forme di fosforo dei campioni prelevati dal sito M.

sample	colore	pH	Carbonati g/kg	CO %	N %	C/N	P					Totale
							Mehlich3	Ossalato	Occluso	Inorganico	Organico	
							mg/kg					
SG2	10YR/6/3	8,29	100	1,28	0,039	32,9	22,7	125	23,5	66	255	322
SG3	10YR/6/3	8,24	80	1,28	0,042	30,6	2,6	259	17,8	72	236	308
SG10	10YR/6/3	8,3	108	1,28	0,040	31,8	7,6	169	64,1	85	368	453
SG12	10YR/6/3	8,34	84	1,27	0,036	35,1	4,2	146	34,2	118	277	395
SG13	10YR/6/3	8,32	164	1,27	0,029	43,6	5,5	134	29,2	81	347	427
SG14	10YR/6/3	8,37	68	1,28	0,043	29,7	8,3	193	79,0	81	397	479
SG22	10YR/7/2	8,33	88	1,27	0,029	43,5	13,6	208	95,6	118	470	588
SG24	10YR/6/3	8,3	44	1,31	0,040	32,4	11,1	161	53,7	92	331	423
SG25	10YR/6/3	8,31	112	1,25	0,033	37,6	12,9	181	72,8	48	446	494
SG27	10YR/7/2	8,34	124	1,28	0,037	34,1	9,5	135	215,4	91	306	397
CT14	10YR/6/3	8,15	16	1,18	0,056	21,2	8,4	126	28,1	103	252	354
CT25	10YR/6/3	8,26	325	0,99	0,035	28,7	9,3	121	54,9	76	370	446
CT39	10YR/6/3	8,26	136	1,06	0,043	24,5	4,3	136	38,6	69	302	370
CT52	10YR/6/3	8,23	104	1,07	0,045	24,0	12,7	219	73,0	143	366	509
CT53	2,5Y/6/4	8,27	221	1,03	0,043	24,0	4,8	263	74,5	114	359	473
CT67	10YR/6/3	8,28	213	1,02	0,040	25,3	8,0	112	35,6	59	267	325
CT68	2,5Y/7/4	8,32	321	1,00	0,033	30,2	4,3	126	32,7	74	283	357
CT78	2,5Y/6/4	8,3	245	0,99	0,035	28,5	24,6	172	87,2	40	466	506
CT81	2,5Y/6/4	8,27	192	1,06	0,045	23,7	3,2	176	217,2	99	225	324
CT85	2,5Y/6/4	8,26	108	1,04	0,045	23,3	43,5	185	52,3	89	358	447
CT100	2,5Y/6/4	8,28	92	1,05	0,045	23,6	3,6	158	17,5	105	291	396
CT102	2,5Y/6/4	8,27	204	1,02	0,042	24,4	3,8	115	46,0	79	256	334
CT105	2,5Y/6/4	8,3	120	1,01	0,042	24,2	6,9	214	59,7	5	406	411
CT106	10YR/6/3	8,3	160	1,03	0,040	25,6	6,9	291	37,4	86	286	372
CT107	2,5Y/6/4	8,32	225	0,97	0,036	26,9	13,6	294	65,4	74	329	403

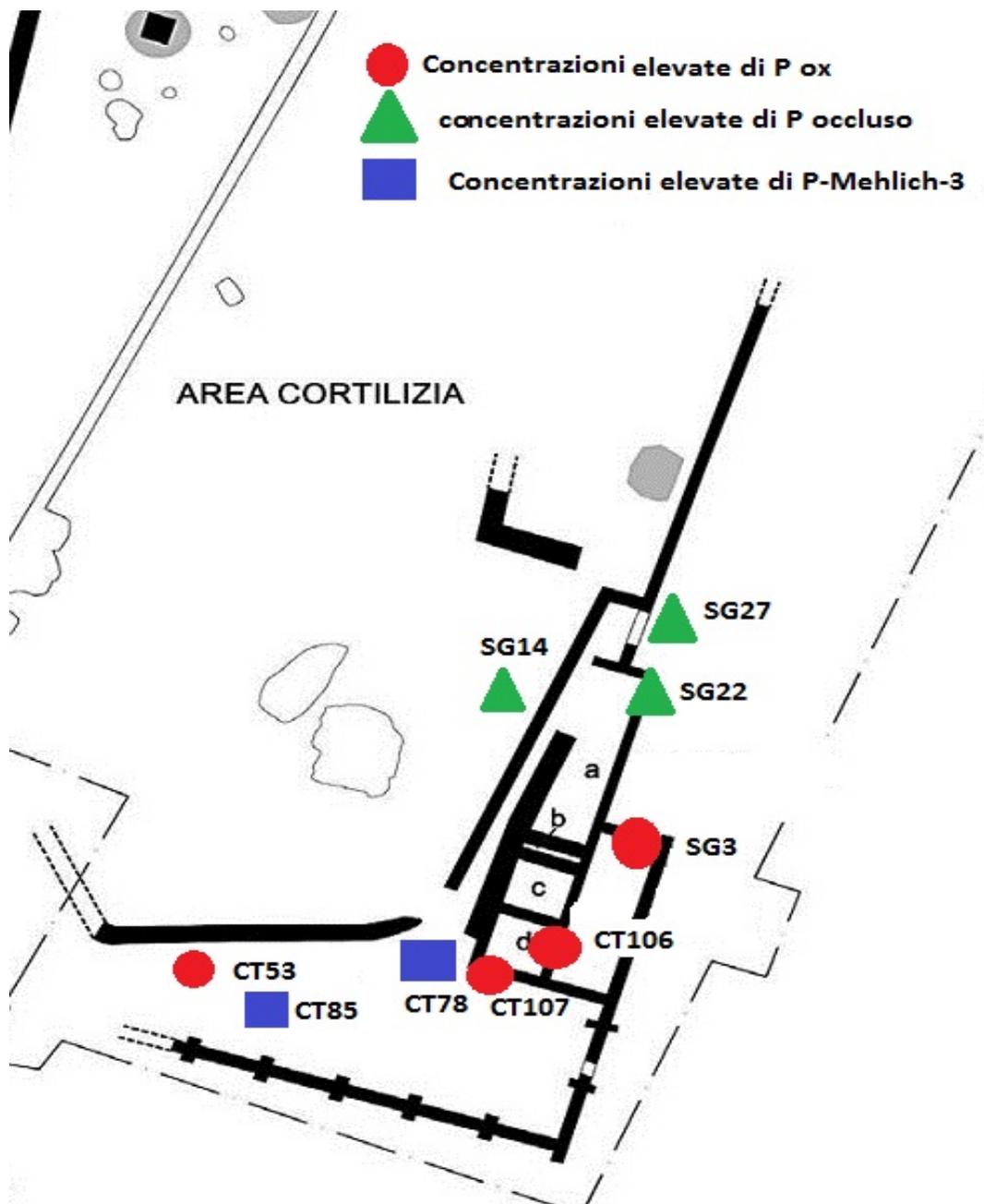


Fig. 4.4. Sito M. Le concentrazioni massime di P ossalato sono state riscontrate lungo il corral e in alcuni annessi il corral (SG3, CT53, CT106 e CT107). L'area di fronte il corral mostrava valori mediamente bassi forse a testimonianza del fatto che veniva mantenuta pulita. Il P Mehlich presentavano i valori più alti in SG2, CT78 e CT85 . Il P occluso è più concentrato lungo il corral (campioni SG22, SG27, SG14).

5. Discussione

L'uomo può alterare il ciclo del fosforo: la relazione tra fosforo di origine umana e naturale nel suolo è spiegato da Bethell e Mate' (1989): "Le attività umane possono fortemente ridistribuire il fosforo nel suolo. Quando l'uomo alleva animali, il fosforo prodotto da essi si concentra in aree particolari. Questi residui di fosforo possono rimanere lì oppure essere ridistribuiti sull'appezzamento, raccolti e usati come concime o come carburante oppure ignorati". Le forme di fosforo più considerate in ambito archeologico sono il fosforo disponibile, il fosforo totale, il fosforo inorganico e quello organico.

Il fosforo disponibile misura il fosforo nella soluzione del suolo e il fosforo inorganico labile, che rappresentano una piccola parte del fosforo inorganico. Il fosforo disponibile non è sempre usato per determinare gli input di fosforo antropogenico, però è facilmente misurabile per via della grande varietà di analisi presenti. Comunque, le misure del fosforo disponibile come indicatore di attività umana sembrano funzionare in un ambiente secco, piuttosto che in un ambiente umido.

Si è iniziato ad utilizzare il fosforo totale in archeologia solo dagli anni '80-'90, perché la procedura è piuttosto lunga e dispendiosa. È vero, però, che le analisi riguardo il fosforo totale sembrano essere l'indicatore migliore dell'introduzione di fosforo nel sistema suolo da parte dell'uomo, se comparato con il fosforo dei suoli naturali. L'analisi del fosforo totale, unita a quella del fosforo inorganico, è usata per determinare il fosforo organico.

Il fosforo inorganico è, secondo Eidt (1973), uno degli indicatori migliori del fosforo antropogenico in un contesto archeologico. Per supportare questa teoria, si parte dal presupposto che l'input di fosforo da parte dell'uomo si trasformi più velocemente in fosforo inorganico, piuttosto che in altre forme e che si immobilizzi nel pool del terreno "non labile".

Pochi studi si focalizzano sulla relazione esistente fra fosforo organico e occupazione umana. Sebbene l'uomo produca fosforo organico, questa forma di fosforo è poco presente nei suoli archeologici. Questo perché molto spesso il fosforo che si trova in siti archeologici è inorganico in quanto derivante anche dalla mineralizzazione della sostanza organica.

La tenuta di Cà Tron si sviluppa su un suolo alcalino per costituzione come evidenziato dalla reazione, dalla presenza di calcare e dal colore chiaro dei campioni. La dotazione delle varie forme di fosforo è maggiore nello strato più superficiale rispetto a quello più profondo. Le variabili chimiche (i.e., SO, pH, C:N) considerate sono risultate più o meno strettamente correlate tra loro come d'altronde la chimica del suolo ci insegna. Di interesse sono però le relazioni tra le diverse forme di fosforo ed in particolare tra il fosforo ossalato e il fosforo inorganico e quello totale. La stretta relazione tra queste forme deriva, almeno in parte, dalla forte capacità estrattiva dell'ammonio ossalato. Questo risultato ci suggerisce che l'ammonio ossalato può essere utilizzato come metodo alternativo per la stima del fosforo inorganico e/o totale del suolo con un notevole risparmio di tempo, oltre che una riduzione dei costi di analisi. Ancora di maggior interesse è la relazione esistente tra il fosforo occluso e il fosforo inorganico e quello in ossalato. Il fosforo in ossalato può essere quindi utilizzato come valido indicatore della presenza di forme antiche di fosforo legate all'attività antropica.

5.1 Il sito A

L'abbondante presenza di carbonati conferisce il colore chiaro dei campioni. Sia il tenore di carbonio organico sia quello di azoto testimoniano un accumulo di sostanza organica negli annessi alla casa (EE6, EE11, EE12, EE29) e in diversi spazi della zona antistante (EE38, EE39, EE42, EE43, EE47).

Nel settore sud, i campioni posti all'interno mostrano valori leggermente superiori al controllo, mentre i campioni esterni mostrano valori più bassi di quelli posti all'interno. L'accumulo di sostanza organica potrebbe essere indicativo di zone di stoccaggio di derrate alimentari e/o di una zona legata alla lavorazione/preparazione del cibo. Una forte mineralizzazione della sostanza organica, evidenziata dai bassi valori di C:N, è stata individuata nella zona dei campioni EE53 e EE54, negli annessi (in particolare in corrispondenza dei campioni EE5, EE11, EE25 e EE32) e nella zona esterna antistante gli annessi (EE43). La mineralizzazione spinta della sostanza organica potrebbe essere il risultato della presenza di punti fuoco usati per piccole lavorazioni o zone di cottura degli alimenti. Lungo il viottolo adiacente gli annessi, invece, l'ampia variazione del rapporto C:N potrebbe trovare spiegazione con un punto di fuoco esterno. A differenza del fosforo organico che era

elevato solo in due campioni (EE6, oltre il doppio dei controlli, ed EE47, 1.5 volte i controlli), sia il fosforo inorganico che il fosforo totale superavano ampiamente il valore dei controlli.

I valori massimi di P inorganico sono stati rilevati nell'area antistante la casa (EE52) e in due zone degli annessi (EE12 e EE32). Valori elevati sono stati riscontrati anche nei campioni limitrofi i punti di massima concentrazione negli annessi (EE6, EE11, EE28, EE29) e nel campione EE46 situato nella zona antistante la casa. Valori elevati, pari al doppio del valore dei controlli, sono stati evidenziati anche nei campioni interni del settore sud (SS5 e S6). Il P totale mostrava i valori massimi in EE52, EE6, EE12 e EE32.

Gli annessi della casa e lo spazio antistante laterale (viottolo) mostravano attorno ai punti di massima concentrazione altre zone di arricchimento. Interessante, il P ossalato mostrava i valori massimi in corrispondenza del campione EE52 e negli annessi EE12 e EE32. Valori molto elevati erano presenti nei campioni interni del settore sud, attorno ai punti di massima negli annessi e nella parte esterna antistante la casa (campioni EE34, EE46 e EE47). I suddetti campioni presentavano pure i più elevati valori in P occluso.

L'elevato contenuto in P nel sito studiato va d'accordo con il contesto archeologico in cui i campioni sono stati prelevati. Gli alti valori riscontrati nel grande edificio quadrato del settore nord, associati al basso valore del rapporto C/N, possono rafforzare l'ipotesi di una stalla/recinto per animali. Analogo utilizzo sembra essere suggerito per il vano A dell'edificio ovest dagli alti valori di P associati al basso valore del rapporto C/N dei campioni 5 e 6. I valori elevati riscontrati negli edifici F e G ben si accordano con la destinazione rustica per essi ipotizzata, al punto da avvallare l'ipotesi della presenza di possibili abbeveratoi/ mangiatoie nel vano G. Non possiamo invece ipotizzare spiegazioni per le elevate quantità riscontrate nei campioni 51-52-53, vista la labilità dei resti archeologici ad essi associati.

5.2 Il sito M

Come nel sito A anche per il sito M l'abbondanza di carbonati conferisce il colore chiaro al suolo; nel sito M, però, si nota una dicotomia di colori: pale brown in SG2, 3, 10, 12, 13, 14, 24, 25 e light yellowish brown in CT53, 78, 81, 85, 100, 102, 105, 107. Questa dicotomia di colore è imputabile al contenuto in carbonio organico (CO) che, sebbene sempre inferiore al controllo, mostra valori più elevati in 25, 22, 12, 13, 14, 10, 2, 3, 68 e più bassi in 52, 107, 106, 105, 39, 102, 100, 53, 85, 67, 81 e 14.

Anche il rapporto C:N rispecchia la suddetta dicotomia e mostra valori più elevati (30-43) nella prima serie e valori più bassi (21-30) nella seconda serie. La distribuzione in PO mostrava valori maggiori lungo il corral, nell'annesso collegato al corral, in un vano adiacente, mentre nell'area esterna valori relativamente più alti si avevano in prossimità di quella che poteva essere la zona di abbeveramento.

Sia il P inorganico sia quello occluso evidenziavano invece delle zone caratterizzate da valori nettamente superiori i controlli. In particolare le concentrazioni massime di queste due forme di P sono state riscontrate lungo il corral e in due annessi il corral. L'area di fronte al corral mostrava invece valori mediamente più bassi, forse a testimonianza del fatto che veniva mantenuta pulita.

Il P totale e il P ossalato confermerebbero la distribuzione rilevata dal P inorganico. I campioni con elevato tenore in P della zona più orientale ben si addicono all'ipotesi della presenza di un "corral", usato per condurre gli animali uno ad uno verso una possibile zona di mungitura e/o tosatura. Le più basse quantità di P trovate invece nei locali presenti lateralmente al "corral" potrebbero trovare spiegazione in un utilizzo prevalentemente umano di tali annessi (i.e. deposito attrezzi o vani adibiti a lavorazioni diverse).

Lo spazio antistante tale zona sarebbe stato invece utilizzato solo temporaneamente dagli animali, come zona di transito tra la stalla e la zona di mungitura e il basso tenore di P in questi campioni probabilmente è legato anche al mantenimento di un buon livello di pulizia.

6. Conclusioni

Le attività umane provocano cambiamenti nella chimica dei suoli su cui essi hanno luogo, tanto che tali suoli sono definiti anche *anthrosoils*: un vero e proprio palinsesto che raccoglie le tracce dell'attività umana passata. L'occupazione prolungata porta ad un accumulo di sostanza organica e ad una conseguente modificazione del rapporto C:N. Il contenuto in fosforo è inoltre un altro parametro che risulta aumentare nettamente rispetto alle zone limitrofe, meno interessate dall'"antropogenesi". Lo studio delle diverse forme di fosforo può essere un utile indicatore delle attività umane passate. Il suolo, memoria storica delle antiche attività umane, va quindi preservato in un'ottica di studio per la comprensione della storia dell'uomo.

7. Bibliografia

Arrhenius O., 1931. Die Bodenanalyse im Dienst der Archäologie, Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, and Bodenkunde. Tiel B 10, 427- 439.

Bethell P., Mate'. 1989., The use of soil phosphate analysis in archaeology: a critique, in: J. Henderson (Ed.), Scientific Analysis in Archaeology and its Interpretation, U.C.L.A. Institute of Archaeology, Los Angeles, , (Archaeological Research Tools 5). pp. 1-29

Busana M.S., Bon M., Cerato I., Garavello S., Ghiotto A.R., Migliavacca M., Nardi S., Pizzeghello D., Zampieri S. 2012. Agricoltura e allevamento nell'agro orientale di Altinvm:il caso di Ca' Tron. In: La lana nella Cisalpina Romana. A cura di Maria Stella Busana e Patrizia Basso. Padova University Press. pp. 127-169.

Delibori D. 2011. Valenza delle analisi chimiche del suolo in un contesto di interesse archeologico. Tesi di Laurea, Università di Padova, Padova.

Eberl M., Álvarez M.,² and Terry R. E.. 2012. Chemical Signatures of Middens at a Late Classic Maya Residential Complex, Guatemala. *Geoarchaeology: An International Journal* 27: 426–440.

Eidt R.C., 1977. Detection and examination of anthrosoils by phosphate analysis, *Science* 197, 1327-1333.

Giordano A. 1999. *Pedologia*. Utet Editore: p. 4-6

Holliday V.T. e Gartner W.G.. 2007. Methods of soil P analysis in archaeology. *Journal of Archaeological Science* 34: 301-333.

Leonardi G., Miglavacca M., Nardi S. 1999. Soil Phosphorus Analysis as an Integrative Tool for Recognizing Buried Ancient Ploughsoils. *Journal of Archaeological Science* 26: 343–352.

Martin, M., Celi, L., Barberis, E., 1999. Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30 (13&14): 1909-1917.

Mehlich, A., 1984. Mehlich III soil test extractant: a modification of Mehlich II extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15: 1409-1416.

Migliavacca M., 1992. Analisi del fosforo e deposito archeologico, in *Atti del Seminario Internazionale "Formation Processes and Excavation Methods in Archaeology: perspectives"*, Padova 15- 27 Luglio 1991, edizione preliminare, Saltuarie dal laboratorio del Piovego 3: 349-376.

Migliavacca M., Pizzeghello D., Busana M.S. e Nardi S., 2012. Soil chemical analysis supports the identifications of ancient breeding structures: the case study of Ca' Tron (Venice, Italy). *Quaternary International* 275: 128-136.

Migliavacca M., Pizzeghello D., Ertani A. e Nardi S., 2012. Chemical analyses of archaeological sediments identified the ancient activity areas of an Iron age building at Rotzo (Vicenza, Italy). *Quaternary international* 289: 101-112

Ohno, T., Zibilske, L.M., 1991. Determination of low concentrations of phosphorus in soil extracts using malachite green. *Soil Science Society of America Journal* 55: 892-895.

Pizzeghello D., Berti A., Nardi S., Morari F., 2011. Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after long-term mineral and manure applications in north-eastern Italy. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 141:58–66.

Radaelli L. e Calamai L. 2001. *Chimica del Terreno*. Piccin Editore, p 243.

Schertmann, U., 1964. Diefferenzierung der eisenoxide des bodens durch extraction mit ammonimoxalat-losung. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 105, 194-202.

Sequi P. 2006. *Fondamenti di Chimica del Suolo*. Patron Editore, Bologna, p 632.

Stevenson, F.J., 1986. Cycles of Soil (Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients).
John Wiley and Sons, New York.