

Tartu Ülikool

Humanitaarteaduste ja kunstide valdkond
Ajaloo ja arheoloogia instituut
Arheoloogia osakond

Roland Kesküla

**ARHEOLOOGILISTE NIINEKIUDUDE MÄÄRAMINE
KALTSIUMOKSALAATKRISTALLIDE ABIL JA
VÕRDLUSANDMESTIKU KOOSTAMINE**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Riina Rammo, PhD

Tartu 2021

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Senine uurimislugu ja kaltsiumoksalaatkristallid	5
1.1 Arheoloogiliste niinekiudude määramine	5
1.2 Kiudtaimede ehitus	7
1.3 Kaltsiumoksalaatkristallid.....	9
2. Võrdlusandmestik	12
2.1 Tänapäevased taimed ja nende ettevalmistus.....	12
2.1.1 Leotamine	13
2.1.2 Kuumutamine.....	14
2.2 Mikroskoopia	14
2.2.1 Polarisatsioonimikroskoop.....	15
2.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop	16
2.3 Võrdlusandmestiku tutvustamine ja üldised järeldused.....	17
2.4 Keemilised testid.....	19
3. Arheoloogilised proovid	21
3.1 Meetodid	22
3.2 Tulemused.....	23
3.3 Arutelu ja hinnangud.....	25
4. Kokkuvõte	28
KASUTATUD KIRJANDUS	30
Summary Identifying archaeological bast fibers using calcium oxalate crystals and compilation of reference data	34

LISAD

Lisa 1. Võrdlusandmestik

Lisa 2. Harilik tamm (*Quercus robur*)

Lisa 3. Vitspaju (*Salix viminalis*)

Lisa 4. Harilik pärn (*Tilia cordata*)

Lisa 5. Harilik kanep (*Cannabis sativa*)

Lisa 6. Kõrvenõges (*Urtica dioica*)

Lisa 7. Harilik lina (*Linum usitatissimum*)

Lisa 8. Töö käiku illustreerivad pildid

Lisa 9. Arheoloogiliste proovide pildid

Sissejuhatus

Kiudtaimi on kasutatud Euroopas esemete valmistamiseks juba alates kiviajast. Eesti ala kliima on sobiv mitmete niinekiuliste taimede kasvamiseks ja kasvatamiseks. Nendeks on näiteks puitunud niinekiulised nagu pärn, paju ning tamm ja puitumata niinekiulised nagu kanep, nõges ja lina. Kiudtaimedest materjali leidub Eesti arheoloogias pigem harva, sest see ei säili maapõues ning enamasti hävib või laguneb olulisel määral. Tugevalt kahjustada saanud kiude on keeruline analüüsida ja määrata.

2020. aasta suvel rääkis mu juhendaja Riina Rammo bakalaureusetöö teemade arutelul huvitavast probleemist, mida ta on tähele pannud. Bioloogias on teada, et taimed sisaldavad erineva kuju ja suurusega mineraale ning enamus Eestis kasvavatest kiudtaimedest peaks sisaldama kaltsiumoksalaatkristalle. Kaltsiumoksalaatkristalle on bioloogias iseloomuliku kuju tõttu kasutatud taimede määramisel, ent arheoloogiliste kiunäidete uurimisega sellest vaatenurgast pole siiani eriti tegeletud. Erinevalt bioloogilisest materjalist säilivad mineraalid hästi ja neid kristalle peaks olema võimalik uurida ka siis, kui taime muud osad on kahjustada saanud. Praktikas aga polnud võimalik arheoloogilises kiudmaterjalis optilise mikroskoobiga neid mineraale avastada. Seega tekkis küsimus, et kas probleem on analüüsimeetodites või pole mineraalid arheoloogilises kiudmaterjalis säilinud. Minu bakalaureusetöö proovib sellele küsimusele vastata. Lisaks sellele valmib uuringu raames Eesti alal levinud kiudtaimedes leiduvate oksalaatkristallide võrdlusandmestik.

Uurimistöö käigus uurin kiudtaimede – hariliku lina (*Linum usitatissimum*), hariliku kanepi (*Cannabis sativa*), kõrvenõgese (*Urtica dioica*), vitspaju (*Salix viminalis*), hariliku pärna (*Tilia cordata*) ja hariliku tamme (*Quercus robur*) – tänapäevaseid proove. Valisin nimetatud taimed, sest on olemas kindlad tõendid, et neid on ajalooliselt Põhja-Euroopas kiududena kasutatud. Töö lisas on võrdlusandmestik (lisa 1), kus toon välja uuritud taimedes leitud kaltsiumoksalaatkristallide kujud ja suurused. Samuti on lisades fotokogu, mis selgitab töö praktilist poolt piltide abil (lisad 2–9). Kogutud andmeid saab tulevikus kasutada võrdlusena arheoloogiliste või ajalooliste kiuproovide määramisel. Tänapäevaseid taimi uurides katsetan ka kiudude töötlemise mõju oksalaadikristallide arvukusele. Selliseid uuringuid pole teadaolevalt siiani läbi viidud.

Teiseks testin tänapäevaste taimede peal kaltsiumoksalaatkristallide tuvastamise meetodeid ja hindan nende tulemuslikkust. Kogutud andmete põhjal proovin leida arheoloogilise leiumaterjali uurimiseks ja määramiseks sobiva meetodi, mida katsetan Kadrioru keskaegselt kogelt (Roio jt 2016) avastatud köieleidudega.

Seega on bakalaureusetöö peamised uurimisküsimused:

- Milline on parim meetod kaltsiumoksalaatkristallide uurimiseks kiudmaterjalis?
- Millisel määral mõjutab taimede töötlemine kaltsiumoksalaatkristallide esinemist kiudmaterjalis?

Peamine meetod kristallide tuvastamisel on mikroskoopia. Proovide ettevalmistamiseks kasutasin Tartu Ülikooli (TÜ) arheoloogia instituudi laborit ning kiudude uurimiseks sealset polarisatsioonimikroskoopi Olympus BX51 ja geoloogia instituudis olevat skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS EVO MA15.

Uurimistöö on jaotatud kolmeks osaks. Esimeses osas selgitan arheoloogiliste niinekiudude määramist ja kuidas kaltsiumoksalaatkristalle selles valdkonnas kasutatud on. Lisaks tutvustan töös uuritud taimede anatoomiat ja annan ülevaate kaltsiumoksalaatkristallidest. Teises osas selgitan tänapäevaste taimedega rakendatud meetodeid, annan ülevaate vahenditest ning analüüsin ja võrdlen katsete tulemusi. Samuti kirjeldan lisades olevat võrdlusandmestikku ja saadud tulemus. Kolmandas osas kasutan eelnevalt kogutud info põhjal välja töötatud meetodeid arheoloogiliste proovide määramiseks. Selle tarbeks valisin 14. sajandi Kadrioru koge köieleidude (Eesti Meremuuseum) proovide hulgast 18 näidet.

Viimaks soovin tänada inimesi, kes aitasid kaasa bakalaureuse töö valmimisele. Eelkõige tänan oma juhendajat Riina Rammot kes oli pidevalt töö valmimisel toeks. Suur aitäh Marian Külaviirile TÜ geoloogia osakonnast, kes juhendas skaneerivat elektronmikroskoobi kasutamist. Lisaks tänan eksperimentides kasutatud taimede hankimise eest Sander Jegorovit, TÜ arheoloogia teadurit Kristiina Johansonit ning TÜ tehnik-konservaator Andres Vindit. Keemiliste katsete idee pärineb TÜ arheoloogia magistrandilt Mihkel Tammetilt. Lõpetuseks soovin tänada Ants Hendrik Liivakut motiveerivate kõnede eest.

1. Senine uurimislugu ja kaltsiumoksalaatkristallid

1.1 Arheoloogiliste niinekiudude määramine

Eesti maapõues on tingimused kiudtaimedest esemete säilimiseks ebasoodsad (Rammo 2015 9), seega kasutati taimi palju laialdasemalt ja mitmekülgsemalt kui tänapäevased arheoloogialeiud mõista annavad. Eesti ja Põhja-Euroopa leidude põhjal saab öelda, et taimsetest kiududest valmistati väga erinevaid esemeid (nt rõivad, jalanõud, purjed, köied, nõõrid).

On olemas mitmesuguseid niinekiudude määramise meetodeid, mida hetkel kasutatakse või on kasutatud. Kui loomseid ja taimseid kiude omavahel on üsna kerge eristada, siis niinekiudude liigi määramine on tunduvalt keerulisem. Järgneva ülevaate eesmärk pole põhjalikult selgitada määramise historiograafiat, vaid tutvustada alternatiive, et lugejal oleks parem arusaam sellest valdkonnast. Samuti annab ülevaade võimaluse tutvustada nende määramise viiside puudujääke ja põhjuseid, miks töös uuritav lähenemine võib kasulik olla.

Peamine vahend kiudude uurimiseks on optiline mikroskoopia. Uuritavaid kiude vaadeldakse läbivvalgusega mikroskoobiga ja püütakse neid määrata lähtuvalt morfoloogilistest erinevustest nii pikivaates kui ka ristlõikes. 2014. aastal tegid Norra teadlased Einar Haugan ja Bodil Holst kriitilise ülevaate puitumata niinekiudude morfoloogilistest erinevustest. Oma eksperimentides jõudsid nad tulemuseni, et varasemalt paika pandud kriteeriumid (nt mõõtmed) pole liigi määramiseks piisavad (Holst, Haugan 2014, 951–952). Oht valesti määrata halvas seisus arheoloogilisi kiude, eriti kanepit ja lina, on kiudude ja karvade määramise käsiraamatus välja toonud ka Antoinette Rast-Eicher (2016, 34, 90).

Puitumata niinekiudude määramiseks kasutatakse vahel ka polariseerivat mikroskoopi (nn modifitseeritud Herzogi test). Polariseeritud valgus võimaldab kindlaks teha, kas kiudude rakuseinas paiknevad fibrillid keerduvad ümber kiu südamiküla päripäeva või vastupäeva (Holst, Haugan 2013, 160, 166–167). Meetod alati siiski ei toimi – näiteks kui rakusein on saanud piisavalt kahjustada või on liiga tihe, et valgust läbi lasta (Holst, Haugan 2013, 167).

Nii tänapäevaste niinekiudude (Dunbar, Murphy 2008, 111–113) kui ka arheoloogilise puidu (Lev-Yadun 2008, 144) määramiseks on kasutatud DNA analüüsi. Kahjuks ei andnud katsetused soovitud tulemusi. DNA analüüs on liiga ressursimahukas ja enamasti on taimedes täpsete tulemuste saamiseks DNA-d liiga vähe. Arheoloogilist materjali on määratud ka sünkrotroni abil kasutades röntgenkiirte mikrokiirte difraktsioonimeetodit (Müller jt 2006).

Kuigi tegemist on hetkel olemas olevatest meetoditest kõige täpsemaga, siis on reaalsuses võimalik seda meetodit kasutada vähe. Euroopas on vaid 13 sünkrotroni ja nende kasutamine on väga kallis (Rast-Eicher 2016, 72).

Kuigi meetodeid niinekiudude määramiseks on mitmeid, siis ei anna ükski neist alati kindlat tulemust. Arheoloogilise materjali puhul on probleem omakorda suurem, kuna niinekiu identifitseerimise täpsus sõltub palju uuritava materjali säilimisastmest. Selleks, et suurendada korrektse määramise võimalust, tuleks kasutada mitut erinevat meetodit. Üks võimalik variant on vaadelda lisaks eespool nimetatud morfoloogilistele erisustele kaltsiumoksalaatkristalle ja nende tunnuseid. Arheoloogilise materjaliga on aga praktilisi katseid vähe tehtud.

1977. aastal uuris Udelgard Körber-Grohne Hedeby (Haithabu) viikingiaegse sadamaalaga seotud köieleide. Lisaks tavapärasele niinekiudude morfoloogiliste erinevuste vaatlemisele püüdis ta tuvastada ka kaltsiumoksalaatkristalle (Körber-Grohne 1977). 1982. aastal avaldasid Dorothy Catling ja John Grayson raamatu *Identification of Vegetable Fibres*, mis kogus kokku toleaegse info kiudude määramisest. Lisaks kiu struktuuride uurimisele kaasasid nad identifitseerimisprotsessi kaltsiumoksalaatkristallid. Kristalle uurisid nad nii bioloogilises kui ka tuhastatud materjalis. Nimetatud töö ei puudutanud arheoloogilisi leide ja nendega seotud probleeme (Catling, Grayson 1982), kuid seda on nimetatud valdkonna asjatundjate poolt sageli kasutatud.

1996. aastal pakuti kristallide vaatlemiseks senise kuumutamise asemel võimalust taimi külma plasmaga tuhastada (*cold plasma ashing*). Uue meetodi fookuses olid eelkõige fütoliidid (ränipõhised mineraalid). Samas toodi välja, et sellist meetodit saab kasutada ka kaltsiumoksalaatkristallide uurimiseks. Katseid ei tehtud arheoloogilise materjaliga ja niinekiududest eksperimenteeriti vaid pärnaga (Jakes, Mitchell 1996).

2009. aastal kasutati nii modifitseeritud Herzogi testi kui ka kaltsiumoksalaatkristalle, et määrata tänapäevaseid niinekiude. Tähelepanekuna toodi välja, et kiude tuli enne kasutamist töödelda ning selle protsessi käigus võivad kaltsiumoksalaatkristallid kaduda (Bergfjord, Holst 2009). 2012. aastal uuriti tänapäevaste vahenditega uuesti pronksiaegse Lusehøj piirkonna (dateeritud 940–750 eKr) tekstiili kiumaterjal. Varem linaks peetud kiud määrati erinevaid meetodeid – modifitseeritud Herzogi testi, külma plasmaga tuhastamist ja kaltsiumoksalaatkristalle – kombineerides hoopis nõgeseks (Bergfjord jt 2012). Skandinaavia arheoloogilise materjali uuriti ka 2016. aastal, kui Hana Lukešová, Adrià Salvador Palau ja Bodil Holst kontrollisid uute meetoditega Bergeni Ülikooli muuseumi rauaaja tekstiilileide.

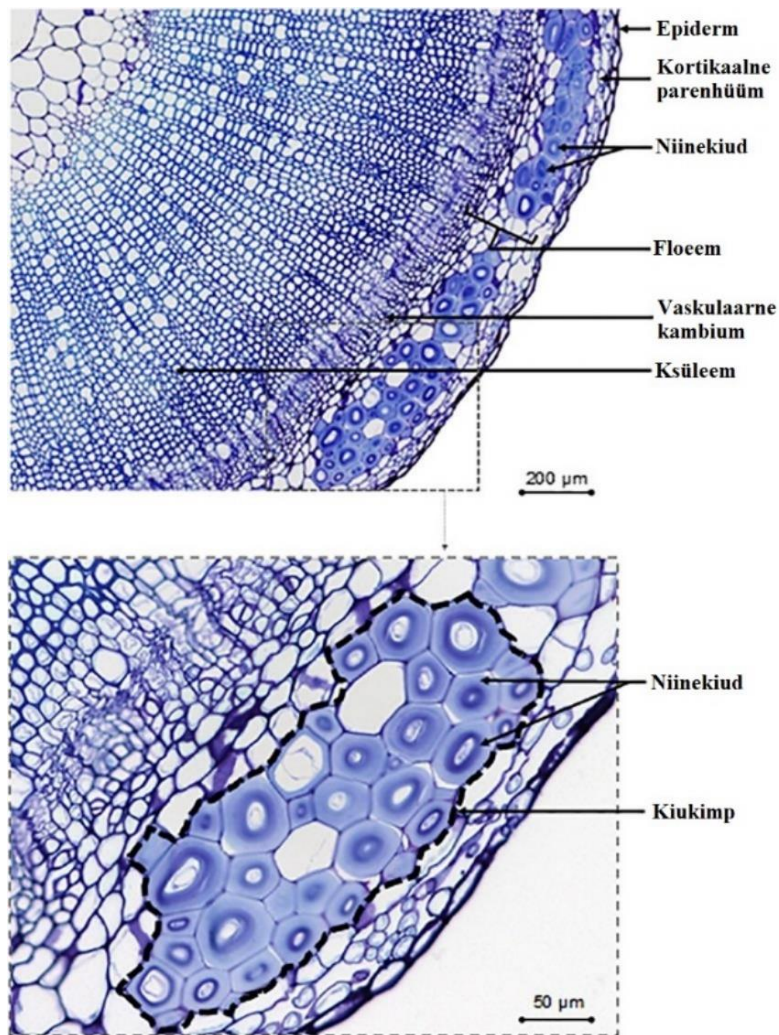
Kümnes valimis olnud esemest ei leitud mitte ühelgi kaltsiumoksalaatkristalle ja taaskord pakuti välja, et kristallid võisid kaduda kiudude töötlemise käigus tehtud leotamise tõttu (Lukešová jt 2017).

Meetodeid kiudtaimede määramiseks on mitmeid, kuid neil kõigil on omad puudused. Ainult morfoloogilisi erinevusi võrreldes ei pruugi alati olla võimalik määrata niinekiu liiki, näiteks eristada tamme pajust või lina nõgesest. Modifitseeritud Herzogi test ei toimi, kui arheoloogiline materjal pole piisavalt säilinud. DNA-d ei saa samuti kasutada, sest seda pole enamasti taimedes piisavalt. Kaltsiumoksalaatkristalle on uuritud, kuid praktilisi katseid arheoloogilise materjaliga on tehtud vähe ja teemat tuleks veel uurida. Erinevad arheoloogiliste kiudude määramise meetodid alati ei toimi ja parima tulemuse saamiseks tuleb korruga kasutada mitut erinevat lähenemist.

1.2 Kiudtaimede ehitus

Töö keskmes olevad niinekiud asuvad taime varres. Taime varred koosnevad erinevatest osadest. Kuigi puitunud niinekiulistel ja puitumata niinekiulistel on mitmeid erinevusi, siis bioloogia mõistes asuvad nende kiud varres samal kohal – need kulgevad kimpudena koorealuses kihis piki taime.

Individuaalne niinekiud on taime bioloogia mõistes sklerenhüümrakk. Need rakud omakorda asuvad piirkonnas nimega floem (joonis 1). Floem on juhtkude, mille kaudu vajaduspõhiselt transporditakse toitaineid. Samuti asuvad peale niinekiudude selles piirkonnas muud rakud. Neist on selle töö kontekstis tähtsad kristallidioblastid. Idioblastideks kutsutakse kõiki rakke, mis asuvad kudedes, kuid on ülejäänud rakkudest teise ülesehituse ja ülesandega. Muuhulgas toodavad ja hoiustavad idioblastid taimes kaltsiumoksalaatkristalle (Kukk 1996). Floemis võivad olla sklerenhüümrakud ja kaltsiumoksalaatkristalle sisaldavad idioblastid kõrvuti.



Joonis 1. Lina varre ristlõige (Goudenhooff jt 2019, jn 2 järgi).

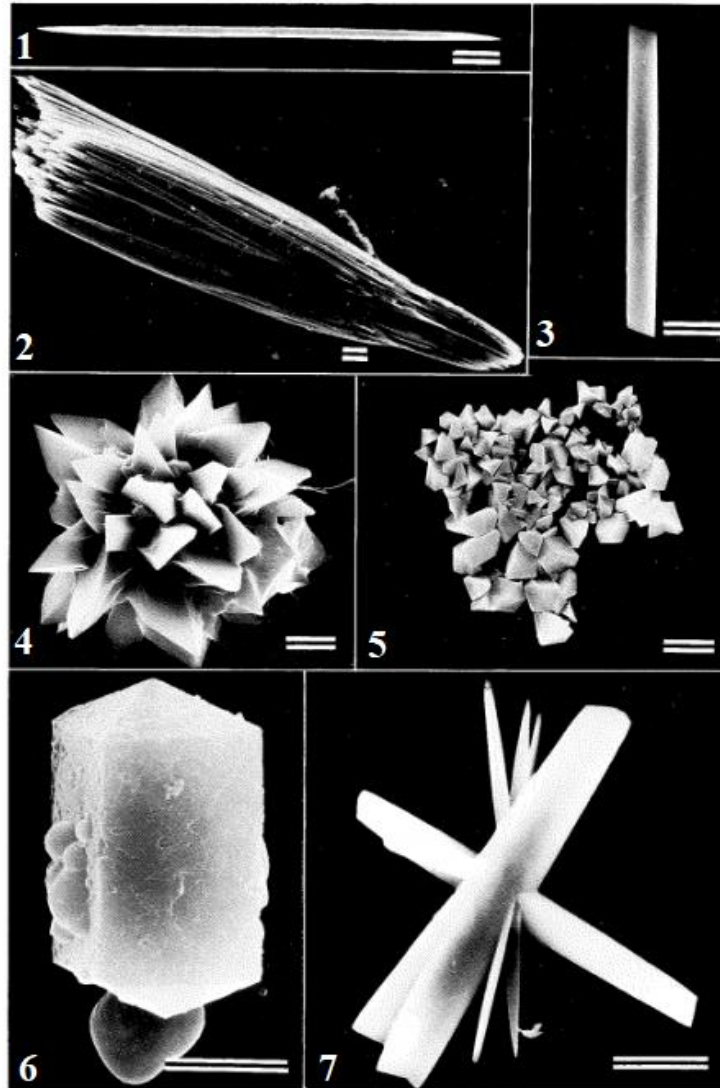
Niinekiud võivad esineda kas täiesti puitumata (lina), pisut puitununa (nõges ja kanep) või täiesti puitununa (pärn, tamm, paju) (Kukk 1996). Kiude hoiab omavahel kinni kleepjas pektiin, mille tõttu on toorest või kuivanud taimest niinekiudude kättesaamine raske. Niinekiudude lihtsamaks eraldamiseks tuleb taimi leotada (ingl *retting*) (Andresen, Karg 2011, 517), mille käigus mikroorganismid lagundavad pektiini. Seeläbi saab kiud eraldada muudest taimeosadest – näiteks floemi katvast epidermist ja sellest seespool olevast kambiumist ja ksüleemist. Ksüleemis puuduvad niinekiud ja see on oma ehituselt jäik. Puidu puhul on niinekihi eraldamise protsess raskem, kuna varte pealne kiht on puukoor, mis tuleb kiudude puhastamisel eemaldada.

1.3 Kaltsiumoksalaatkristallid

Kaltsiumoksalaatkristalle on uuritud bioloogias juba alates 1930-ndatest. Kristallid on olemas enamikus taimeliikides ja loomades (Franceschi, Horner 1980, 361), sest organismid toodavad oblikhapet, mis omakorda sünteesitakse ainete lagundamise protsessis naatriumi- või kaaliumisooladeks või kristalseks kaltsiumoksalaadiks (Franceschi, Horner 1980, 364). Sünteesimise protsess toimub kristallidioblasti vakuoolis (Nakata 2012, 255).

Hetkel pole bioloogias ühte kindlat vastust, miks kaltsium sellisel kujul taimedes säilib, kuid on välja toodud mitu erinevat võimalikku põhjust (Franceschi, Horner 1980, 364). Pikemad peenemad kristallid, mis asetsevad vartest väljaspool, võivad olla kujunenud üheks viisiks, kuidas taimed kaitsevad end neid söövate loomade eest. Piklikud kristallid on ebamugavad ja võivad taime närvides tekitada valuliku tunde, kuna kristallid torkavad looma igemesse või keelde (samas). Teine võimalik põhjus on lihtsalt liigse oblikhappe eemaldamine ja selle hoidmine idioblastides (samas). Samuti on välja pakutud, et taimed koguvad kaltsiumoksalaati piirkondadesse, näiteks lehtedesse, mida nad vajadusel saavad eemaldada (Paiva 2019). Kuigi puudub kindel vastus, miks taimedel kaltsiumoksalaati ennast vaja läheb, on oblikhappe süntees tavapärane protsess ja toimub enamikus taimedest. Idioblastides olevate kristallide kogus, asukoht ja kuju erineb olulisel määral vastavalt taimele.

Kuna kaltsiumoksalaatkristalle leidub paljudes taimedes, siis on nad ka kuju poolest väga mitmekülgsed. Toomas Kukk (1996) on jaganud oma taimeanatomia praktikumis kaltsiumoksalaatkristallid lihtsustatult kuju järgi kaheks – druusid (mitmekülgsemad ja suuremad) ja rafiidid (peened nõielljad kristallid). Kaltsiumoksalaadi kristallidest pikema ülevaate teinud botaanikud Vincent R. Franceschi ja Harry T. Horner jagasid taimes olevad kaltsiumoksalaadid kuju järgi seitsmesse kategooriasse (joonis 2). Kuna käesolevas töös on taimede valik väike, siis lähtun nendes leiduvate kristallide välimusest ja kujundan nimetatud autorite põhjal enda terminoloogia. Selle jaotuse esitan töö teises peatükis, kus tutvustan võrdlusandmestikku.



Joonis 2. 1 – üksik rafiit; 2 – rafiitide kogum;
 3 – stiloid; 4 – druus; 5 – kristall-liiv;
 6 – prisma; 7 – segukristall (Franceschi, Horner 1980, jn 8–14).

Kuna arheoloogia uurib lagunevat bioloogilist materjali, siis on tähtis teada, mis juhtub kaltsiumoksalaadiga peale taime surma ja erinevates keskkondades. Kaltsiumoksalaatkristallid lahustuvad vees väga halvasti (Franceschi, Nakata 2005, 42–43) ja seetõttu on võimalik, et kaltsiumoksalaatkristallid on alles arheoloogilises materjalis. Kaltsiumoksalaatkristallid pinnases tavaliselt ei lagune. Siiski leiti 2014. aastal tehtud katsetes, et kaltsiumoksalaatkristallid, mis taimedest mullastikku maha jäävad, kasutatakse teiste taimede poolt ära (Dauer, Perakis 2014). Kuigi kristallid ise pinnases ei lagune, siis tarbivad taimed mullastikus olevaid kristalle, lagundades need enne lihtsamateks elementideks ja muutes need tsükli lõpus uuesti kaltsiumoksalaatkristallideks (Dauer, Perakis 2014, 71). Kaltsiumoksalaate

kasutavad peamise toitainena mullastikus ka teatud bakterid (*Oxalotrophic bacteria*) ja seened (Martin jt 2012). Seega ei pruugi kaltsiumoksalaatkristallid teatud keskkondades säilida, kuna teised elusorganismid kasutavad need ära. Kuid samuti ei pruugi sellistes keskkondades säilida arheoloogiline kiudmaterjal, milles kristalle uuritakse.

2. Võrdlusandmestik

2.1 Tänapäevased taimed ja nende ettevalmistus

Uurimistöö üks eesmärk oli luua võrdlusandmestik kaltsiumoksalaatkristallidest kuues tänapäevases kiudtaimes, mida kasutati minevikus nii Eestis kui ka laiemalt Põhja-Euroopas (nt Myking jt 2005; Cybulska, Maik 2007, 186; Clarke 2010, 132–134; Harris 2014; Rast-Eicher 2016, 81; Suomela jt 2017). Enamik valitud taimedest on Eestis kohalikud (tamm, pärn, vitspaju ja kõrvenõges). Hiljem on kultuurtaimena Eestisse juurde toodud lina ja kanep. Esimene oletatav linane tekstiil on Eestis dateeritud 5.–6. sajandisse (Rammo 2014, 103). Kanepist on teada, et seda on kasutatud näiteks viikingiaegses Skandinaavias (Lukešová jt 2017, 281). Kuigi linas pole kaltsiumoksalaatkristalle tuvastatud (Catling, Grayson 1982, 16), siis tõin selle siiski võrdlusena sisse. Kogutud andmed on välja toodud võrdlusandmestikus (lisa 1)

Võrdlusandmestiku koostamisel kasutatud tänapäevaste taimede kasvukohad on välja toodud tabelis 1. Pärnalt ja tammelt lõikasin umbes 22–23 cm pikkused ja 2 cm läbimõõduga oksad. Pajult eemaldasin pikemad ja peenemad vitsad. Puitumata niinekiulised taimed olid kõik vanuselt nooremad täiskasvanud – nõges umbes 130 cm, emane kanep umbes 143 cm ja lina umbes 70 cm pikk. Puhastasin taimed lehtedest ja väiksematest okstest ning jätsin vaid pikki kiude sisaldavad varred alles. Puitunud niinekiuliste puhul eemaldasin žiletiga koorekihi ja puitumata taimede puhul lõikasin varred võrdsete pikkustega tükkideks.

Tabel 1. Töös kasutatud tänapäevaste taimede kasvukohad.

Eestikeelne nimetus	Ladinakeelne nimetus	Kasvukoht
Harilik lina	<i>Linum usitatissimum</i>	Jõgeva linna servas aiamaal
Harilik kanep	<i>Cannabis sativa</i>	Makita küla, Looga talu (Valgamaa)
Kõrvenõges	<i>Urtica dioica</i>	Tammistu küla, Soo talu (Tartumaal)
Harilik tamm	<i>Quercus robur</i>	Tartu, Toomemägi
Vitspaju	<i>Salix viminalis</i>	Tartu, Emajõe kallas Pärna tänava lähedalt
Harilik pärn	<i>Tilia cordata</i>	Tartu, Kuradisilla juures

2.1.1 Leotamine

Kuna soovisin teada, kas puhastamise käigus kiudude vees leotamisel on kaltsiumoksalaatkristallidele mõju, siis tekitasin katsete tarbeks kaks gruppi – vees töödeldud taimed ja vees töötlemata taimed. Leotamine on levinud võte kiudude eraldamiseks taimest ja üksteisest. Olenevalt ümbritsevast keskkonnast ja traditsioonidest hoiti minevikus varsi kas põldudel, kasutades hommikuse kaste niiskust, spetsiaalselt kaevatud aukudes või jõgedes jooksvas vees (Andresen, Karg 2011, 518–519). Leotamise võimalik mõju kaltsiumoksalaatkristallide arvukusele on oluline tegur, mida arvestada nende määramisel töödeldud kiududest ja hinnata uurimiseks kasutatud meetodi efektiivsust.

Vees leotamise aja valisin ma lähtudes varasemate uurimuste kirjeldustest (Andresen, Karg 2011, 518). Vastavalt leotamise protsessile – temperatuur, voolav või seisev vesi – on võimalik kätte saada erineva kvaliteediga kiud. Seisvas, kõrge temperatuuriga vees on protsess lühem, võttes aega umbes viis kuni kümme päeva ning jooksvas, madalama temperatuuriga vees (jões, allikad) on protsess pikem (samas). Leotasin enda eksperimendis taimi avatud plastkarbis tavalises kraanivees õhutamisel (22 °C). Nõgest, kanepit ja lina leotasin 10 päeva, puitunud niinekiulisi 14 päeva, kusjuures 10. päeval vahetasin pool anumas olevast veest uue vastu, kuna vesi muutus häguseks ja seal hakkas hallitus kasvama. Peale esimest leotust tegin puitumata niinekiuliste taimedega ühe lisakatse. Nüüd leotasin varretükke vees 15 päeva. Gruppi pikemalt vees leotatud taimi hoidsin meelega üle optimaalse aja selleks, et näha, kas liigselt töödeldud taime puhul kaltsiumoksalaatkristallidega midagi juhtub.

Pärast vees töötlemist lasin taimedel kuivada ja seejärel eemaldasid vartelt ning kooretükkidelt kiud (lisa 8: 5). Siinkohal tulid välja esimesed etteaimatavad erinevused gruppide vahel. Vees 10 päeva leotatud taimede puhul oli kiudude puhastamine lihtsam. 15 päeva leotatud kanepi ja lina puhul oli kiudude eraldamine raskem ja nende küljes leidis varre ja muude taimeosade tükke. Nõgese kiude pikem leotamine ei mõjutanud. Peale kiudude puhastamist tegin esimesed vaatlused optilise mikroskoobiga, et tuvastada kaltsiumoksalaatkristallid kiudmaterjalis ja võrrelda nende esinemist leotatud ja leotamata näidistes. Vaatluse tulemusena leian, et leotamisel ei olnud mingit silmnähtavat mõju kristallide arvule ja leotatud materjalis ei olnud kristallide leidmine lihtsustatud või raskendatud. Ka üle optimaalse aja hoitud grupi uurimisel ei tuvastanud ma kristallide arvukuses erinevusi võrreldes teiste gruppidega. Leotamise suurim mõju oli kiudmaterjali vartelt eemaldamise protsessile, kuna selliselt töödeldud taimedelt sai

materjal hõlpsamini kätte. Järgmine etapp proovide ettevalmistuses oli kiudude kuumutamine, et orgaanilist materjali kristallide ümber vähendada.

2.1.2 Kuumutamine

Selleks, et kaltsiumoksalaatkristalle paremini mikroskoobiga tuvastada, tuleb bioloogilist materjali eemaldada. Seda eesmärki täidab proovide kuumutamine, mis põletab ära kaltsiumoksalaatkristalle ümbritsevad taimeosad. Selleks protsessiks kasutasin TÜ arheoloogia labori muhvelahju (Kerako KL-22, 140112). Proovikogused olid umbes 1–2 cm pikkused puhastatud kiuribad, mille lõikasin väikesteks tükkideks, kasutades kirurgilisi kääre ja žilette. Tükid asetasin isevalmistatud alumiiniumfooliumist korvikestesse.

Kuumutamise puhul katsetasin erinevate temperatuuridega vahemikus 400°C – 600°C. Kõik proovid olid ahjus viis kuni kuus tundi. Tuhka säilitasin 30 ml plastiktopsides. Temperatuuride vahel oli näha mitmeid erinevusi. 600°C juures tekkis olukord, kus analüüsiv materjal oli liiga põlenud. Kristalle oli nendest proovidest raskem leida, ent pole teada, kas seda põhjustas nende osaline hävimine kõrgel temperatuuril. Samas oli ka tuhka vähem, seda oli ahjus olevatest foolium korvikestest raskem kätte saada ja selle tõttu oli kristalle kõrgema kuumusega töödeldud materjalist raskem leida. Enamus töös tehtud piltidest ja tulemused ning nende analüüs lähtuvad 400 °C juures kuumutatud kiududest. Selle kuumuse juures põles ära piisavalt orgaanilist materjali, kuid jättis kohati siiski alles taimede algse struktuuri, mille tõttu oli kaltsiumoksalaatkristalle lihtsam leida ning määrata.

2.2 Mikroskoopia

Kaltsiumoksalaatkristallide tuvastamiseks kasutasin nii optilist kui ka skaneerivat elektronmikroskoopiat. Peamine töövahend oli Tartu Ülikooli arheoloogia labori polarisatsioonimikroskoop Olympus BX51, millel on suurendused 50×, 100×, 200× ja 500×. See mikroskoop võimaldab vaadelda objekte polariseeritud valguses. Polariseeritud valguse kasutamiseks peab uuritav objekt olema anisotroopne ehk keha omadused muutuvad vastavalt mõõtmise suunast. Kui polariseeritud valgus suunata kristallstruktuurile, siis valguse murdumine sellel on sõltuvalt valguse langemise suunast erinev ja tekitab teatud värviefekti. Muutes uuritava objekti suunda polariseeritud valguse suhtes, siis muutub ka värvus. See annab võimaluse mineraale lihtsamini tuvastada. Töö hilisemas faasis oli fookus rohkem SEM-il,

mida sai kasutada koos EDS-detektoriga. Tegin katsed TÜ geoloogia osakonna ZEISS EVO MA15 tüüpi mikroskoobiga, mis oli ühendatud Oxford Aztec X-MAX 80 energiadispersiivse detektorsüsteemiga. SEM-EDS-i eelis on võimalus määrata uuritava mineraalosakese koostis ja liigitada see kahtluste korral kindlamalt kaltsiumoksalaatkristallide hulka. Samuti pakub SEM oluliselt suuremat suurendust ja võimalust teha uuritavast objektist paremaid pilte.

2.2.1 Polarisatsioonimikroskoop

Polarisatsioonimikroskoobis vaatlesin nii leotatud kui ka leotamata kiude ja samuti tuhastatud proove. Kõik preparaadid valmistasin ette glütseriini ja etanooli segu (70:30) abil. Puitumata niinekiulised püüdsin ettevalmistuse käigus eraldada võimalikult väikesteks kiukimpudeks, puitunud niinekiuliste puhul eraldasid žileti ja pintsettide abil õhukesed niinekihid. Kasutasin kõiki võimalikke suurendusi, kuid üldiselt leidsin, et 200× suurendus oli kaltsiumoksalaadikristallide puhul kõige efektiivsem. Esimene eesmärk oli veenduda, kas kaltsiumoksalaatkristallid on üldse materjalis olemas ja tuvastatavad. Bioloogiliste ehk tuhastamata proovide puhul tahtsin teada, millisel viisil kristallid taimes paiknevad ning kas neid on võimalik näha hoolimata sellest, et ümbritsev bioloogiline materjal nende leidmist segab. Teine eesmärk oli uurida, kas proovide erinev töötlus veega mõjutab kaltsiumoksalaatkristallide leidmist või arvukust.

Polariseeritud valgusega vaadates oli võimalik kaltsiumoksalaatkristallid tuvastada puitunud niinekiulistel. Kanepi, nõgese ja lina puhul kristalle näha ei olnud. Lina puhul on see ootuspärane, sest sellel taimel kaltsiumoksalaatkristalle ei esine (Catling, Grayson 1982, 16). Kanepi ja nõgese puhul oli probleem liigne bioloogiline materjal, mis kristalle varjas. Järgmiseks tuhastasin uuritavat materjali, et kristalle paremini näha. Tuhastatud kiudmaterjali puhul oli polariseerivat valgust kasutades võimalik tuvastada nii puitunud kui ka puitumata niinekiulistel, välja arvatud linal, kaltsiumoksalaatkristallid. Proovide uurimise käigus tekkis kohati küsimus, kas uuritav ebamäärasema kujuga mineraal on siiski kaltsiumoksalaadikristall või mõni muu mineraal nagu näiteks liivatera. Need võivad olla druusikujulistele kaltsiumoksalaatkristallidele sarnase suuruse ja kujuga.

2.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop

SEM-i toimimispõhimõte on elektronikiire suunamine vaakumkeskkonnas olevale objektile. Kui elektronikiir tabab objekti pinda, siis erinevad elektronid kas põrkavad pinnalt eemale või neelduvad ja tekitavad kiirgust. Kiirgust analüüsid on võimalik uurida, mis materjal skaneeritaval pinnal asub. Orgaaniline materjal võib halva ettevalmistuse korral koguda endasse laengu ja selle kogunemine objekti pinnale moonutab nii pilti (lisa 8: 3) kui ka kiirguse analüüsi tulemusi. Selle tõttu oli proovide korralik ettevalmistamine oluline.

Kokku tegin tänapäevaste taimedega SEM-is kolm katset kasutades erinevaid proovide ettevalmistusmeetodeid. Proovides asuvate osakeste koostise mõõtmiseks kasutasin tagasihajuvate elektronide detektor režiimi (*backscatter*) 22kV pingega ja tulemusi töötlesin Aztec tarkvaras. Katsete täpsemad parameetrid on välja toodud tabelis 2. Kõik proovid kinnitasin metallist alustele kahepoolse süsinikeibi abil. Kattmaterjal näitab, mis elemendiga proovid kaeti, et vältida laengu kogunemist objekti pinnale.

Tabel 2. Tänapäevaste taimedega SEM-is tehtud katsete parameetrid.

Katse nr	Proovi iseloom	SEM-i keskkond	Kattmaterjal
1	Kiud	Madalvaakum/Kõrgvaakum	Süsinik
2	Tuhk	Kõrgvaakum	Süsinik
3	Kiud/tuhk	Kõrgvaakum	Plaatina

Esimesena uurisin SEM-is leotatud ja leotamata kiududest eraldatud proove. Proovid katsin süsinikuga, mis takistab laengu kogunemist proovi pinnale ja samas võimaldab teha EDS-analüüsi keemilise koostise määramiseks. Koostis andis kinnituse, et milliste osakeste puhul on tegemist tõesti kaltsiumoksalaatkristallidega. Peale keemiliste elementide mõõtmise andis SEM ka võimaluse uurida analüüsitavat materjali suurema suurenduse ja kvaliteetsema pildiga. Esimese katse proove uurisin nii kõrg- kui ka madalvaakumis. Kõrgvaakumis tekitas elektronikiir analüüsitavale materjalile elektronilaengute kogumeid ja selle tõttu ei saanud kiududest teha häid pilte. Madalvaakumis sai kiunäidistest paremaid fotosid, kuid selles režiimis on elementkoostise määramine ebatäpsem.

Teisena uurisin tuhatatud proove süsinikuga kaetult kõrgvaakumis. Kuna tuhk paiknes alustel ühtlasema kihina ja orgaanilist materjali oli vähem, siis sai süsinikuga kattes proove analüüsida edukamalt ja elektronlaengute probleemi ei tekkinud. Kolmandal korral uurisin nii kiude kui ka tuhka kõrgvaakumis, kuid seekord oli katematerjaliks plaatina. Plaatina on süsinikust raskem element ja takistab hästi laengu kogunemist proovi pinnale. See võimaldab teha parema kvaliteediga pilte kui süsinikuga kattes, kuid raskendab keemiliste elementide uurimist EDS abil.

Kolme katse tulemusena leian, et parim proovide ettevalmistusmeetod kaltsiumoksalaatkristallide uurimiseks on süsinikuga katmine ja kõrgvaakumis analüüsimine. Kuigi platinaga katmine ja madalvaakum annavad parema pildi, mille järgi kristalle kuju järgi eristada, tekib probleem just keemiliste elementide analüüsis. Proovide katmine süsinikuga ja analüüsimine kõrgvaakumis tagab piisavalt hea pildi, et erinevaid kristalle üksteisest eristada, kuid annab juurde vajaliku võimaluse määrata kindlaks oletatava kristalli elementkoostise.

2.3 Võrdlusandmestiku tutvustamine ja üldised järeldused

Võrdlusandmestikus on välja toodud tänapäevastes taimedes leiduvate kristallide kuju, mõõdud ning polarisatsioonimikroskoobi ja SEM-iga tehtud pildid (lisa 1). Kõige rohke esines uuritud taimedes kahte kristalli tüüpi – prismad (tamm ja paju) ning druusid (pärn, kanep, nõges). Tammel esines peale prismade ka väiksemas ulatuses kristalliliiva kogumikke ja pärnal peale druuside ka kolmnurksete otstega püstprisma kujulised kristallid. Saadud tulemused on peaaegu kooskõlas varasemate kirjeldustega (Catling, Grayson 1982, 21; Körber-Grohne 1977, 106). Varasemate uurimustega võrreldes tekkis erinevus pajus, kus Körber-Grohne (1977, 106) märkis juurde ka druusikujuliste kristallide olemasolu. Enda katsetes ma aga sellise kujuga kristalle ei leidnud. Kujudele nimede panemisel lähtusin 1. peatükis välja toodud Franceschi ja Horneri tööst (1980, 380–383). Kui ma tuvastasin kuju, mis oli neil juba joonistel välja toodud, siis tõlkisin termini inglise keelest eesti keelde (joonis 2, 4–6). Pärnas on aga üks kristall, mille kuju neil polnud välja toodud. Kuna see näeb välja nagu prisma, millel on kolmnurksed otsad siis sellele panin nimeks kolmnurksete otstega püstprisma.

Tammel ja pajul on mõlemal rohkelt prismakujulisi kaltsiumoksalaatkristalle. Bioloogilises kiudmaterjalis asuvad tamme (lisa 2: 1) ja paju (lisa 3: 1) kristallid ridadena üksteise kõrval. Kuna kristalle on mõlemal taimel arvukalt, siis on neid lihtne üles leida polariseeritud valgust kasutades nii kiudude juures kui ka tuhast (lisa 2: 2–3 ja lisa 3: 2–3). Tammes asuvaid väikeste kristallide kogumid ehk kristalliliiva on polariseeritud valgusega mikroskoobis raske eristada muudest võimalikest mineraalosakestest, näiteks liivast. SEM-EDS-iga uurides on kristalliliiv tuvastatav (lisa 2: 2–3, 5 ja 7).

Kaks kristalle sisaldavat puitumata niinekiulist taime – kanep ja nõges – on sarnased. Mõlemal taimel on druusikujulised ja enam-vähem sama suurusega kristallid. Polariseeritud valgust kasutades polnud tuhastamata kiududes kanepil ja nõgesel võimalik kaltsiumoksalaatkristalle näha. Tuhas tulid need polariseeritud valgust kasutades esile (lisa 5: 1–2 ja lisa 6: 1–2). Kanepi kristallid jäid ka peale tuhastamist ridadele nagu tammel ja pajul (lisa 5: 1). Nõgese kristallid aga töötlemise ja tuhastamise käigus oma algsesse positsiooni ei jäänud, sest bioloogilist taimestruktuuri säilis vähem (lisa 6: 2).

Pärn sisaldab kahe erineva kujuga kaltsiumoksalaatkristalle. Druusikujulised kristallid sarnanevad nõgese ja kanepi kristallidega, kuid on palju suuremad (lisa 4: 6). Pärna võimaldab identifitseerida teine tüüp, mis on kolmnurksete otstega püstprisma kujuline (lisa 4: 3–4). Pärnas tundub kristallide paiknemise struktuur olevat kõige enam hajutatud ja selgeid ridu need reeglina ei moodusta. Pärnas asuvate kristallide suuruse ja kuju tõttu on neid polarisatsioonimikroskoobis kõige lihtsam leida ja määrata. Peamiselt just nõgese, vähemal määral ka kanepi kristallide tõttu tekkis soov SEM-i abil veenduda, et kas tegemist on ikka kaltsiumoksalaatkristallide ja mitte mõne muu mineraaliga (lisa 8: 1–2).

Võrdlusandmete tabelis (lisa 1) esitan kristallide mõõtmed. Siiski ei saa selle põhjal suuremaid järeldusi teha, kuna töös uuritud valim pole piisavalt ulatuslik. Kindlasti mõjutavad kristallide suurust mitmed faktorid – näiteks taime suurus, vanus, kristalli asukoht, kasvutingimused ja kristallidioblastide struktuur. Töö käigus SEM-is tehtud mõõtmistulemuste järgi on näiteks tamme prismakujulised kristallid paju omast suuremad. Viie mõõtmise keskmiseks tulemuseks sain tammel $13,80 \times 9,57 \mu\text{m}$ (mõõtmisviis lisa 2: 6) ja pajul $11,75 \mu\text{m} \times 7,59 \mu\text{m}$ (mõõtmisviis lisa 3: 5–6). Kanepi ja nõgese kristallidel suurt erinevust ei ole. Kanepis asuvate kristallide viie mõõtmise keskmine tulemus oli $10,96 \mu\text{m} \times 10,73 \mu\text{m}$ ja nõgesel $11,17 \mu\text{m} \times 10,54 \mu\text{m}$ (mõõtmisviisid lisa 6: 3). Pärna druusikujulised kristallid on aga kanepi ja nõgese omast pea kaks korda suuremad. Viie mõõtmise keskmine tulemus oli pärna druusikujulistel kristallidel

21,98 μm \times 24,61 μm . Pärna kolmnurksete otstega püstprismade viie mõõtmise tulemuseks oli 52,16 μm \times 14,64 μm (mõõtmisviis lisa 4: 4).

SEM-EDS pakub mitmeid viise kuidas täpsemalt skaneerida pindade mineraalosakeste koostiseid. Kasutades suurema pinna skaneerimise funktsiooni (*map scan*), mis näitab kõiki elemente valitud alal, saab kaltsiumoksalaatkristalle paremini näha (lisa 2: 8; lisa 3: 7; lisa 4: 7; lisa 5: 5; lisa 6: 4). Kristallide keemiline koostis on $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, kus n on vastavalt kristalli struktuurile kas 1 või 2. EDS-iga mineraalosakesi uurides tuleb peamiselt jälgida Ca olemasolu (lisa 8: 4). Juhul, kui proovid on kaetud süsinikuga, siis peab arvestama, et seda leidub tavapärasest rohkem.

2.4 Keemilised testid

Kuna kaltsiumoksalaat põhjustab inimestel ja loomadel terviseprobleeme – näiteks on see neerukivide peamine koostisosa, siis on olemas meetodid nende tuvastamiseks koeproovides. Soovisin teada, kas on võimalik neid meetodeid rakendada ka taimedes olevate kaltsiumoksalaatkristallide tuvastamiseks. 1985. aastal avaldasid Alan D. Proia ja Nathan T. Brinn suhteliselt lihtsa meetodi, kuidas tekitada kaltsiumoksalaatkristallides reaktsioon, mille tõttu nende värvus muutub punaseks (Proia, Brinn 1985). Testis kasutatav reagent on alisariin (tootenimi *Alizarin Red S*), mis on looduses paljudes taimedes leiduv värvaine. Proovisin taimedega seda testi kahel korral TÜ arheoloogialaboris.

Meetodi idee seisneb selles, et alisariini vesilahust on võimalik kasutada erinevatel pH tasemetel, et tekitada kaltsiumi põhistel ainetel värvi muutvaid reaktsioone. Kaltsiumoksalaatkristallid värvuvad vaid siis, kui keskkonna pH tase on 7,0. Teised kaltsiumipõhised osakesed (kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat) värvuvad ka pH tasemel 4,2 (Proia, Brinn 1985).

Katsed sooritasin tänapäevaste leotatud ja leotamata taimekiududega. Võtsin eelnevalt töödeldud kiud, milles olin varasemalt tuvastanud kaltsiumoksalaatkristallid. Asetasin kiud etanooli ja destilleeritud veega puhastatud alustele. Tegin alisariiniga 2% vesilahuse ja kasutasin naatriumhüdroksiidi (NaOH) vesilahust, et tõsta pH vajalikule tasemele. Peale sobiva pH-tasemega vesilahuse valmimist asetasin kiud korraks etanooli ja loputasin destilleeritud vees. Tilgutasin pipetiga alisariini lahust kiududele. Peale kolme minutit puhastasin kiud uuesti destilleeritud vee ja etanooliga. Seejärel jälgisin proovi optilise mikroskoobiga, kuid kahjuks

oodatud keemilist reaktsiooni ei tekkinud. Kuna kahtlesin pH-meetri näidu õigsuses, siis kordasin katset uue pH-meetriga.

Teine katse luhtus samuti, kuid soov uurida keemilisi teste põhjalikumalt, kasvas. Järgmisena plaanisin jälgida reaktsiooni teket puhta kaltsiumoksalaadiga, et veenduda kirjanduse põhjal välja töötatud protseduuri õigsuses, ent kahjuks ei jõudnud tellitud aine enne töö esitamistähtaega kohale. Seega jäid keemilised katsed pooleli. Kindlasti tuleb erinevaid keemilisi meetodeid taimedes leiduvate kaltsiumoksalaatkristallide määramiseks veel uurida. Lihtsa ja efektiivse keemilise testiga saaks muuta kristallide tuvastamise palju tõhusamaks.

3. Arheoloogilised proovid

Tänapäevaste taimedega kogutud andmete põhjal proovisin leida kaltsiumoksalaatkristalle arheoloogilistest kiunäidetest. 2015. aastal avastati Pikksilma 2/1 ja Tuukri 23 kruntidel Kadriorus kahe puitlaeva vrakid. Sama aasta suvel toimusid Maili Roio juhtimisel asukohas arheoloogilised kaevamised. Esmalt avastatud vraki nimeks pandi Peeter ja hiljem avastatud vrakile Viljo. Peeter määrati koge tüüpi laevaks, mis uppus ilmselt millalgi 14. sajandi keskpaigas (Roio jt 2016, 144–146). Oma uurimistöös kasutan ma selle koge vrakilt leitud taimsest kiust köie- ja matijäänuseid. Kokku on laevalt teada 870 suhteliselt hästi säilinud köie- ja matileidu arvestamata suuremate esemete lagunemisel tekkinud kiukogumeid (Rammo suuliselt autorile mais 2021). Leiud asuvad Eesti Meremuuseumis katalooginumbri all MM15329.

Tegemist on esemetega, mida on erinevate traditsiooniliste meetoditega uuritud (Rammo 2017). Materjali määrati nii optilise mikroskoobi kui ka SEM-ga võrreldes peamiselt morfoloogilisi erinevusi, samuti teostati valikuliselt modifitseeritud Herzogi testi (sammas, 159–160). Analüüsitud leidude hulgas olid ülekaalus kanepiks määratud kiud, vähemal määral esines ka puiduniint (sammas, 162). Viimasest materjalist olid tehtud peenemad köied ja üks laeva kõrvalt leitud viisk (sammas, 162–163). Puiduniine allikas oli autori meelest pärn, ehkki ta määramisprotsessi lähemalt ei kirjelda. Käesoleva uurimistöo raames läbi viidavate katsete jaoks olid koge proovid sobivad, sest esemete küljest pudenenud ebamääraseid kiukogumeid saab kasutada ilma, et esemed ise kahju saaks. Pudenenud materjali oli ka piisavalt, et saada vajalikus suuruses proovikoguseid. Kuna materjal oli varasemalt määratud kanepiks ja puiduniineks ning laeva köite ja mattide jaoks polnud kiude tugevalt töödeldud (Rammo 2017, 162), oli lootus ka materjalist kristalle näha.

Nimetatud leidudest kogus minu juhendaja Riina Rammo Eesti Meremuuseumi kogudes 156 kiuproovi. Proovide võtmisel püüti olla võimalikult vähe esemeid kahjustav ja eelistati juba terviku küljest eraldunud katkeid. Kogutud proovide seast valisin omakorda näited 18 objektist, mis jaotusid varasemate määrangute järgi enam vähem pooleks – kanepiks ja puiduniineks. Kuna proove tuli tuhastada, siis mängis valikul rolli ka nendes olev kogus. Tuhastamine vajab suhteliselt suurt kogust võrreldes kiumikroskoopiaga, siis eelistasin proovistamisel suuremaid katkeid. Ülevaade proovidest on välja toodud tabelis 3.

3.1 Meetodid

Kokku tegin arheoloogiliste proovidega neli erinevat katset, mille käigus viisin 18 objekti proovidest läbi 28 analüüsi (tabel 3). Esimeses katses uurisin kolme proovi (tabel 3, rida 1–3). Materjali tuhastasin 400 °C juures viis tundi. Kasutasin kaltsiumoksalaatkristallide leidmiseks nii polarisatsioonimikroskoopi kui ka SEM-i. Polariseerimiskatsetes oli raske vahet teha, kas nähtavad mineraalsed osakesed võiksid olla kaltsiumoksalaatkristallide katked või näiteks liivaterad, sest seal polnud võimalik määrata uuritava objekti keemilist koostist. Seega uurisin proove edaspidi SEM-EDS-iga. Esimese katse proove uurisin SEM-is süsinikuga kaetult. Teises katses uurisin kümme arheoloogilist proovi (tabel 3, rida 1–10), mis jagunesid vastavalt varasemale määrangule pooleks – viis kanepist ja viis puitunud niinekiust esemetest. Tuhastasin proovid muhvelahjus 400 °C juures viis tundi. Tuhastatud materjali uurisin SEM-is plaatinaaga kaetult. Kolmandas katses uurisin uuesti eelmises katses kasutatud kaheksa proovi tuhka. Erinevalt eelmisest korrast katsin seekord proovid süsinikuga. Viimases katses hankisin proovid viiest uuest ja ühest eelnevalt uuritud leiust. Seekord tuhastasin materjali 6 tundi temperatuuril 350 °C. Proove uurisin uuesti süsinikuga kaetult SEM-is. Kõikide katsete puhul kasutasin SEM-is kõrgvaakumit.

Tabel 3. Arheoloogilised proovid Kadrioru kogelt (Eesti Meremuuseum, MM 15329).

Rida	Objekti nr	Alanr	Ese	Katse nr	Varasem määrang	Proovi kate	Kristallide olemasolu
1	1	85: 1	Viisk	1	Puiduniin	Süsinik	Ei
2	2	295: 8	Köis	1	Puiduniin	Süsinik	Kolmnurksete otstega püstprisma
3	3	Nr-ta	Köis	1	Kanep	Süsinik	Ei
4	4	25	Köis	2	Puiduniin	Plaatina	Ei
5	5	29: 1	Köis	2	Kanep	Plaatina	Ei
6	6	37: 3	Köis	2	Puiduniin	Plaatina	Ei
7	7	40: 1	Köis	2	Kanep	Plaatina	Kild
8	8	61	Köis	2	Puiduniin	Plaatina	Ei
9	9	71: 6	Köis	2	Puiduniin	Plaatina	Ei
10	10	77: 3	Nööri- kera	2	Kanep	Plaatina	Ei

11	11	100: 9	Köis	2	Kanep	Plaatina	Ei
12	12	124: 5	Köis	2	Kanep	Plaatina	Ei
13	13	145	Köis	2	Puiduniin	Plaatina	Prisma
14	5	29: 1	Köis	3	Kanep	Süsinik	Ei
15	6	37: 3	Köis	3	Puiduniin	Süsinik	Ei
16	7	40: 1	Köis	3	Kanep	Süsinik	Ei
17	8	61	Köis	3	Puiduniin	Süsinik	Ei
18	10	77: 3	Nööri- kera	3	Kanep	Süsinik	Ei
19	11	100: 9	Köis	3	Kanep	Süsinik	Ei
20	12	124: 5	Köis	3	Kanep	Süsinik	Ei
21	13	145	Köis	3	Puiduniin	Süsinik	Ei
22	14	33: 1	Köis	4	Kanep	Süsinik	Ei
24	7	40: 1	Köis	4	Kanep	Süsinik	Ei
25	15	81	Matt	4	Puiduniin	Süsinik	Ei
26	16	88	Matt	4	Puiduniin	Süsinik	Ei
27	17	99: 3	Köis	4	Puiduniin	Süsinik	Ei
28	18	123: 3	Matt	4	Puiduniin	Süsinik	Ei

3.2 Tulemused

Esimeses katses uurisin proove polarisatsioonimikroskoobiga, kuid erinevalt tänapäevastest taimedest oli materjal is väga palju mineraale ja seega oli raske eristada kaltsiumoksalaatkristalle muudest osakestest. SEM-is oli erinevaid mineraale võimalik EDS detektori abil eristada. Kuna polarisatsioonimikroskoop ei andnud häid tulemusi, siis edaspidi jätkasin vaid SEM-ga. Proovides 1–3 näitas EDS kaltsiumit päris palju, kuid vaid proovis nr 2 oli võimalik tuvastada kindla kujuga kristall, mis tundus kujult ja mõõtutelt (34,19 µm × 8,16 µm) olevat kolmnurksete otstega püstprisma (lisa 9: 3). Sellised kristallid on iseloomulikud just pärnale. Kristalli ümber leidis ka kujult kristalliliiva meenutavaid kogumikke, kuid nendes puudus koostist analüüsid kaltsium. Uuritavas materjalis oli ka muid suure kaltsiumisisaldusega kogumikke, kuid nendel puudus kindel määratav kuju. Näites nr 1 oli

terve proov kaltsiumiga kaetud, kuid ühtegi kristallilist kogumikku seal ei olnud. Kuna tulemused meetodi osas tundusid positiivsed, siis uurisin järgnevalt suuremat proovide kogust.

Teises katses uurisin proove SEM-is plaatinaga kaetult. Tulemus ebaõnnestus, kuna plaatinaga katmine segas elementanalüüsi ja visuaalse tuvastuse järgi polnud võimalik proovides eristada kaltsiumoksalaatkristalle muust materjalist. Kolmandas katses oli aga võimalik edukalt kasutada EDS detektorit ning proovides nr 7 ja 13 (tabel 3, rida 7 ja 13) oli võimalik jälle tuvastada kaltsiumoksalaatkristalle. Proovis nr 13 oli võimalik näha prismakujulist kaltsiumoksalaatkristalli (lisa 9: 1). Proovis nr 7 avastatud kaltsiumipõhist osakest ei olnud võimalik kuju järgi liigitada. Mõõtudelt ($7,6 \mu\text{m} \times 7,8 \mu\text{m}$) on see pigem ära murdunud tükk suuremast kristallist (lisa 9: 2).

Proov nr 13 oli varasemalt määratud puitunud niinekiuks ehk prismakujulise kaltsiumoksalaatkristalli leidmine peaks olema kõige tõenäolisem, sest seda on nii tammes kui ka pajus ohtralt. Samas arvas Rammo, et köite valmistamiseks kasutati pärnaniint (Rammo 2017). Kuna üksik kristall pole täpseks määramiseks piisav siis ei saa ma materjali päritolu kohta ammendavat vastust anda. Sama kehtib ka proovi nr 7 kohta. On võimalik, et terve druusi asemel on alles jäänud vaid kild või terve kolmnurksete otstega püstprismadega kristallist vaid lihvitud keskosa. Tänapäevaste taimedega testides oli näha, et kaltsiumoksalaatkristallid võivad puruneda (vt mõrad lisa 4: 5). Seega on võimalus, et suurematest kristallidest jäävad alles vaid killud. Võrreldes proovis nr 7 olevat kildu ning terve kanepi druusi suurust, siis peaks kild siiski olema rohkem äratuntavalt sakilisem.

Viimases katses tegin mitu muudatust. Kuna tundus, et arheoloogilistes proovides on kaltsiumoksalaatkristalle vähe ja selle üks põhjusi võib olla lagunemine kuumutamisel, siis alandasin tuhastamiseks kasutatavat temperatuuri. 2016. aastal tehti puhta kaltsiumoksalaadi kuumutamise teste ja tuvastati, et mineraali koostises toimub temperatuuridel vahemikus $400\text{--}530\text{ }^{\circ}\text{C}$ muutus (Lawson-Wood, Robertson 2016, 2). Uuringus pole kahjuks välja toodud, kas see muudab ka kristalli füüsilist kuju. Siiski soovisin katsetada madalama temperatuuriga, et vältida võimalikku kahju kaltsiumoksalaatkristallidele. Uued proovid kuumutasin $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Samuti muutsin viisi, kuidas tuhka transportida ja SEM-is kasutatavatele alustele asetada. Eelnevalt olin TÜ laboris teisaldanud tuha viaalidesse, transportinud selle TÜ geoloogia instituudi SEM laborisse ja valmistanud proovid ette seal. Võimalike kadude vältimiseks kinnitasin seekord tuha süsinikeibiga aluste külge juba TÜ laboris otse

tuhastamiseks kasutatud alumiiniumkorvikestest. Siiski polnud ka kolmandas katses võimalik tuvastada kaltsiumoksalaatkristalle.

Kokkuvõtteks tuleb tõdeda, et siin katsetatud meetod SEM-EDS-iga siiski soovitud kujul ei toimi. 18 erinevast proovist oli kolmel võimalik tuvastada kaltsiumoksalaatkristalle – nr 2, 7 ja 13 (tabel 3). Üldise kaltsiumisisalduse järgi jaotuvad SEM-is uuritud arheoloogilised proovid kaheks. Kaltsiumi leidus rohkelt proovides nr 1–3, kuid see on pea olematu proovides nr 4–18. Viimastes leidus seevastu rohkelt räni. Räniosakesed, mis pärinevad ilmselt liivast, olid kohati kujult sarnased kaltsiumoksalaatkristallidega meenutades näiteks prismasid ja druuse. Selle kontrollimiseks oli hea kasutada EDS detektorit, et veenduda uuritava kristalli koostises.

Arheoloogiline materjal on mikroskoobis vaadeldes tänapäevasega võrreldes visuaalselt üpris erinev (võrdle lisa 5: 4 ja lisa 9: 4). Kõige suurem probleem ongi mitmesuguste muud päritolu mineraalosakeste esinemine arheoloogilistes leidudes, mida pole võimalik proovide ettevalmistuse käigus eemaldada. Tänapäevastel taimedel on kohati võimalik säilinud struktuuri uurides aimata, kus kristallid võivad asuda, mis teeb nende tuvastamise lihtsamaks, kuid arheoloogilisel materjalil on igasugune äratuntav struktuur kadunud.

3.3 Arutelu ja hinnangud

Kuigi arheoloogiliste proovide määramine polnud väga edukas, andis töö siiski vajalikku informatsiooni kiudude määramiseks. Töö oluline panus edaspidisesse uurimisse on lisas olev võrdlusandmestik (lisa 1), mida on võimalik tulevikus kasutada sarnast kiumaterjali uurides. Polarisatsioonimikroskoop toimib hästi tänapäevase materjali uurimise puhul, aga arheoloogiliste leidudega mitte. Bakalaauresutöö raames läbi viidud katsete põhjal on arheoloogilisi proove uurides kõige tulemuslikum tuhastatud materjali uurimine kõrgvaakumis SEM-EDS-iga, kusjuures proovid on kaetud süsinikuga.

Samas peab SEM-EDS-i kasutamise puhul arvestama ajalise teguriga. Individuaalse proovi korralik läbitöötamine võtab orienteeruvalt aega 1,5–2 tundi millele lisandub veel proovide ettevalmistus tuhastamise, alustele sättimise ja katmise näol. SEM-EDS on suhteliselt kallis masin, mida leidub vaid teatud laborites ja seega on sellele ligipääs piiratum võrreldes näiteks optilise mikroskoobiga.

On mitmeid tegureid, mis meetodi efektiivsust võisid mõjutada. Esiteks võib kaltsiumoksalaatkristallide esinemist valmisesemetes mõjutada kiudude töötlemine enne nende kasutamist. Eelkõige viidatakse siinkohal taimede leotamisele, et eraldada kiude muudest taimeosadest ja omavahel. Erinevalt varasematest arvamustest (Bergfjord, Holst 2009; Lukešová jt 2017) ei tuvastanud ma, et kiudmaterjali töötlemine oleks kristallide arvukust silmnähtavalt vähendanud. Hoolimata sellest, kas taimed olid vees leotatud või mitte, oli kristallide arvukus sarnane. Samuti ei tekkinud olukorda, kus varte murdmisel kiukimpude kättesaamiseks ning omakorda kimpude puhastamisel individuaalseteks kiududeks oleks puhastusprotsess olnud piisavalt tõhus, et täielikult eemaldada kaltsiumoksalaatkristallid.

Enne proovide uurimist neid enamasti töödeldakse ja ka see protsess võib mõjutada kaltsiumoksalaatkristallide esinemist kiudmaterjalis. Proovide tuhastamine, mida tehakse segava bioloogilise materjali eemaldamiseks, võib mõjutada nende arvukust proovis. Katsete tulemusena leian, et 400 °C suuremat kuumust pole mõttekas kasutada. Kuigi tuhastamise eesmärk on bioloogilise materjali täielik eemaldamine, siis kõrgem kuumus mõjutab otseselt kaltsiumoksalaatkristallide mineraalset koostist (Lawson-Wood, Robertson 2016, 2) ja põhjustada nende lagunemist raskesti tuvastatavateks kildudeks. Selle tõttu võib tuhastamine olla kasutatud meetodi üks probleemseid kohti. Võimalik lahendus oleks katsetada arheoloogilise materjali tuhastamist külma plasma abil. Bioloogilist materjali plasmaga tuhastades ei teki kristalle mõjutavat kõrget temperatuuri (Jakes, Mitchell 1996, 154–155). Kahjuks ei saanud ma eksperimentide käigus plasmaga tuhastamist katsetada, kuna ei leidnud selleks sobivad seadet.

Võrreldes arheoloogilisi kiude tänapäevaste taimedega tuleb välja oluline erinevus, mis seisneb proovi kui terviku kaltsiumi sisalduses. Kui võrdluskogu taimede proovides on kaltsiumiosakesi rikkalikult, siis valdavas osas arheoloogilises materjalis on seda märkimisväärselt vähem (tabel 3, proovid 4–18). On võimalik, et erinevad keskkonna tegurid võisid mõjutada nendes proovides olevat kaltsiumi taset enne, kui ma neid uurima asusin. Kui vaadata kirjanduses välja toodud varasemaid arheoloogilise kiudmaterjali uuringuid, siis tuvastati kaltsiumoksalaatkristallid näiteks Lusehøj (Taani) pronksiaegses tekstiilmaterjalis, mis leiti pronksist urni sees tuhastatud inimsäilmete ümbert (Bergfjord jt 2012, 1). Selline keskkond on eraldatud seda ümbritsevast pinnasest. Käesolevas töös uuritud arheoloogilised proovid olid tunduvalt enam avatud väliskeskkonnast tulevale mõjule. Näiteks niiskus ei tohiks kaltsiumoksalaatkristallidele lahustavalt mõjuda, ent siiski on teada looduslikke protsesse, mis kaltsiumit tarbivad ja oksalaate lagundavad (Dauer, Perakis 2014, 71; Martin jt 2012). Seega

võib leiu keskkond kaltsiumoksalaatkristallide säilimisel arheoloogilistes kiududes mängida suuremat rolli, kui siiani arvatud. Käesoleva töö põhjal seda järeldust aga siiski toetada või ümber lükata ei saa, kuna samadelt kaevamistelt tuvastatud proovid 1–3 sisaldasid kaltsiumit. Hetkel võis rolli mängida halb juhus proovide valmises või mõni muu tegur, mida bakalaureusetöö mahupiirid uurida ei võimalda.

Suundi edaspidisteks uuringuteks on mitmeid ja tulevikus on ehk võimalik leida viis, kuidas kaltsiumoksalaatkristalle arheoloogiliste kiuproovide määramiseks edukalt kasutada. Esiteks usun, et keemiliste testide arendamine leiab lahenduse, kuidas kaltsiumoksalaatkristallides tekitada reaktsioone nende lihtsamaks tuvastamiseks ilma et proove peaks enne analüüsi kuumutama. Proovide ettevalmistuse puhul on võimalik tuhandamiseks kasutada eelmainitud külma plasma meetodit. Probleemi aitaks lahendada ka laiahaardelisem uurimus kaltsiumoksalaatkristallidega keskkonnas toimuvatest protsessidest.

4. Kokkuvõte

Käesoleva töö raames uurisin võimalust kasutada kaltsiumoksalaatkristalle arheoloogilise kiumaterjali määramiseks. Selle tarbeks tegin eksperimente kuue tänapäevase kiudtaimiga – harilik lina (*Linum usitatissimum*), harilik kanep (*Cannabis sativa*), kõrvenõges (*Urtica dioica*), vitspaju (*Salix viminalis*), harilik pärn (*Tilia cordata*) ja harilik tamm (*Quercus robur*). Katsete käigus kasutasin erinevaid proovide ettevalmistusmeetodeid, mis hõlmasid taimede töötlust vee ja kuumusega. Kaltsiumoksalaatkristallide tuvastamiseks kasutasin peamiselt mikroskoopiat – polarisatsioonimikroskoopi ja skaneerivat elektronmikroskoopi koos EDS-detektoriga. Analüüsi tulemustest lähtuvalt koostasid võrdlusandmestiku, kus on olemas informatsioon tänapäevastes taimedes asuvate kaltsiumoksalaatkristallide kohta (lisa 1). Seda on võimalik kasutada võrdlusena tulevaste kiuproovide määramisel.

Sarnaselt varasemate uurimustega leidsin, et linas kaltsiumoksalaatkristallid puuduvad ja teistes taimedes on need olemas. Peamiselt eristasin kaltsiumoksalaatkristalle kuju järgi. Nii tammes kui ka pajus on prismakujulised kristallid. Tammel on lisaks olemas ka kristalliliiva kogumid. Druusikujulised kristallid olid leitavad nii pärnas, kanepis kui ka nõgeses, kuid pärnas olid kristallid mõõtudelt umbes kaks korda suuremad. Kanepi ja nõgese druusid olid enam-vähem sama suured. Pärnas oli lisaks druusidele olemas ka kolmnurksete otstega püstprisma kujulised kristallid. Peale peatükkides olevate kirjelduste on töö lisades iga taime kohta eraldi välja toodud pildimaterjal, mis täpsemalt kristallide paiknemist, mõõtmisviise ja muud infot selgitab. Peale mikroskoopia üritasin kaltsiumoksalaatkristalle tuvastada keemilise reaktsiooni abil. Proovisin kaltsiumoksalaatkristalle värvida punaseks alisariiniga, ent katsed ebaõnnestusid. Selline meetod oleks lihtne ja tõhus viis tuvastada kristalle optilise mikroskoobiga.

Uurimistöö tulemusena leian, et praeguses uurimisseisus on parim viis kaltsiumoksalaatkristallide määramiseks SEM-EDS ja proovid tuleb katta süsinikuga, selleks et oleks võimalik korralikult analüüsida uuritava mineraali keemilist koostist. Kiudude töötlemine veega enne esemete valmistamist kaltsiumoksalaatkristallide esinemist kiudmaterjalis tõenäoliselt palju ei mõjuta.

Pärast seda, kui olin meetodeid tänapäevaste taimede peal katsetanud, proovisin SEM-EDS-i abil määrata Kadrioru 14. sajandi kogelt leitud köie- ja matileidude kiude. 18 erinevast objektist võetud proovidel oli ainult kolmel võimalik tuvastada kaltsiumoksalaatkristalle ja vaid ühel oli võimalik kristalli kuju järgi määrata. See oli kolmnurkse otsaga püstprisma, mis on iseloomulik

pärnale (*Tilia cordata*). Üksik kristall pole aga piisav, et ammendavalt kiumaterjali taimset päritolu määrata. Mitte vaid oksalaatkristallide, vaid kaltsiumi enda vähesus arheoloogilistes näidetes paneb mu arvama, et selle keemilise elemendi kadu toimub enne, kui arheoloogid seda uurima jõuavad hakata. Proovides vastata küsimusele, et kas kaltsiumoksaalkristallide tuvastamisel on probleem analüüsimeetodites või pole mineraalid arheoloogilises kiudmaterjalis säilinud, siis ammendavat vastust ma ei leidnud ja probleeme võib olla mõlemas valdkonnas. Uuemad meetodid teistsuguse proovi ettevalmistusega võivad anda paremaid tulemusi, aga samas võib probleem olla maa sees toimuvates protsessides. Seetõttu arvan, et kaltsiumoksaalkristallide tuvastamisel arheoloogilistes esemetes tuleb edasi arendada nii meetodeid kui ka uurida säilimist arheoloogilises kontekstis.

KASUTATUD KIRJANDUS

Andresen, S. T., Karg, S. 2011. Retting pits for textile fibre plants at Danish prehistoric sites dated between 800 B.C. and A.D. 1050. – *Veget. Hist. Archaeobot.* 20, 517–526.

Bergfjord C., Holst, B. 2009. A procedure for identifying textile bast fibres using microscopy: Flax, nettle/ramie, hemp and jute. – *Ultramicroscopy* 110, 1192–1197.

Bergfjord, C., Mannering, U., Frei, K. M., Gleba, M., Scharff, A. B., Skals, I., Heinemeier, J., Nosch, M.-L., Holst, B. 2012. Nettle as a distinct Bronze Age textile plant. – *Scientific Reports* 2, 664. DOI:10.1038/srep00664

Catling, D., Grayson, J. 1982. Identification of vegetable fibers. Archetype Publications. London.

Clarke, R. C. 2010. Traditional Fiber Hemp (Cannabis) Production, Processing, Yarn Making, and Weaving Strategies—Functional Constraints and Regional Responses. Part 1. – *Journal of Natural Fibers*, Vol. 7, No. 2, 118–153.

Cybulska, M., Maik, J. 2007. Archaeological Textiles – A Need for New Methods of Analysis and Reconstruction. – *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, Vol 15, 64–65.

Dauer, J. M. Perakis, S. S. 2014. Calcium oxalate contribution to calcium cycling in forests of contrasting nutrient status. – *Forest Ecology and Management*, Vol 334, 64–73.

Dunbar, M., Murphy, T, M. 2009. DNA analysis of natural fiber rope. – *Journal of Forensic Science*, Vol. 54, No 1, 108–113.

Franceschi, V, R. Horner, H, T. 1980. Calcium oxalate crystals in plants. – *The Botanical Review*, Vol. 46, No 4, 361–427.

Franceschi, V, R. Nakata, P, A. 2005. Calcium oxalate in plants: formation and function. – *Annual Review of Plant Biology*, Vol 56, 41–71.

Goudenhoof, C., Bourmaud, A., Baley, C. 2019. Flax (*Linum usitatissimum* L.) Fibers for Composite Reinforcement: Exploring the Link Between Plant Growth, Cell Walls Development, and Fiber Properties. – *Frontiers in Plant Science*, Vol. 10, April 2019, 1–23. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00411>

Harris, S. 2014. Flax fibre: Innovation and Change in the Early Neolithic A Technological and Material Perspective. – *Textile Society of America Symposium Proceedings*, 913, 1–10. <https://core.ac.uk/download/pdf/188097103.pdf>

Holst, B., Haugan, E. 2013. Determining the fibrillar orientation of bast fibres with polarized light microscopy: the modified Herzog test (red plate test) explained. – *Journal of Microscopy*, Vol. 252, Issue 2, 159–168.

Holst, B., Haugan, E. 2014. Flax look-alikes: Pitfalls of ancient plant fiber identification. – *Archaeometry* 56, 6, 951–960.

Jakes, K. A., Mitchell, J. C. 1996. Cold Plasma Ashing Preparation of Plant Phytoliths and their Examination with Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Analysis of X-rays. – *Journal of Archaeological Science*, Vol. 23, 149–156.

Kukk, T. 1996. Soontaimede anatoomia väike praktikum. Tartu Ülikooli Kirjastuse trükikoda. Tartu.

Körber-Grohne, U. 1977. Botanische Untersuchungen des Tauwerkes der frühmittelalterlichen Siedlung Haithabu und Wahrnehmung zur Unterscheidung einheimischer Gehölzbaste. – *Berichte über die Ausgrabungen in Haithabu*. Bericht 11, 64–110.

Lawson-Wood, K., Robertson, I. 2016. Study of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate using a Hyphenated Thermogravimetric Analyser - FT-IR System (TG-IR). PerkinElmer, Inc.

[https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Decomposition_Calcium%20Oxalate_Monohydrate\(013078_01\).pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Decomposition_Calcium%20Oxalate_Monohydrate(013078_01).pdf)

Lev-Yadun, S. 2008. Wood remains from archaeological excavations: A review with a Near Eastern perspective. – *Israel Journal of Earth Sciences*, Vol 56, 139–162.

Lukešová, H., Palau, A. S., Holst, B. 2017. Identifying plant fibre textiles from Norwegian Merovingian Period and Viking Age graves: The Late Iron Age Collection of the University Museum of Bergen. – *Journal of Archaeological Science*, Vol. 13, 281–285.

Martin, G., Guggiari, M., Bravo, D., Zopfi, J., Cailleau, G., Aragno, M., Job, D., Verrecchia, E., Junier, P. 2012. Fungi, bacteria and soil pH: the oxalate–carbonate pathway as a model for metabolic interaction. – *Environmental Microbiology*, Vol. 14, No 11, 2960–2970.

Müller, M., Murphy, B., Burghammer, M., Snigireva, I., Riekkel, C., Gunneweg, J., Pantos, E. 2006. Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence. – *Appl. Phys. A* 83, 183–188 (2006), 183–188. DOI: 10.1007/s00339-006-3516-1

Myking, T., Hertzberg, A., Skrøppa, T. 2005. History, manufacture and properties of lime bast cordage in northern Europe. – *Forestry*, Vol. 74, No 1, 65–71.

Nakata, P. A. 2012. Plant calcium oxalate crystal formation, function, and its impact on human health. – *Frontiers in Biology*, Vol. 7, No. 4, 254–266.

Paiva, E. A. S. 2019. Are calcium oxalate crystals a dynamic calcium store in plants? – *New Phytologist*, Vol. 223, No. 4, 1707–1711.

Proia, D. A., Brinn, T. A. 1985. Identification of calcium oxalate crystals using alizarin red s stain. – *Archives of Pathology & Laboratory medicine*, Vol. 109, 186–189.

Rammo, R. 2014. Tradition and transition: the technology and usage of plant-fibre textiles in Estonian rural areas in the 11th–17th centuries. – *Focus on Archaeological Textiles: Multidisciplinary Approaches*. Toim. S. Lipkin, K. Vajanto. *Monographs of the Archaeological Society of Finland*, Vol. 3, 102–115.

Rammo, R. 2015. Tekstiilileiud Tartu keskaegsetest jäätmekastidest: tehnoloogia, kaubandus ja tarbimine. *Dissertationes Archaeologiae Universitatis Tartuensis*, 4. Tartu: Tartu Ülikooli kirjastus.

Rammo, R. 2017. Archaeological Textiles from a Medieval Cog Found in Estonia. – Archaeological Textiles – Links between Past and Present. North European Symposium for Archaeological Textiles XIII. Toim. M. Bravermanová, H. Březinová, J. Malcolm-Davies. Liberec, Praha, Technical University of Liberec, 159–165.

Rast-Eicher, A. 2016. Fibers: microscopy of archaeological textiles and furs. *Archaeolingua* Alapítvány, Budapest.

Roio, R., Lõugas, L., Läänelaid, A., Maldre, L., Russow, E., Sillasoo, Ü. 2016. Medieval ship finds from Kadriorg, Tallinn. – *Arheoloogilised Välitööd Eestis 2015*, 139–158.

Suomela, J., A., Vajanto, K., Räisänen, R. 2017. Seeking Nettle Textiles – Utilizing a Combination of Microscopic Methods for Fibre Identification. – *Studies in Conservation*, 63:7, 412–422. DOI: 10.1080/00393630.2017.1410956

Summary

Identifying archaeological bast fibers using calcium oxalate crystals and compilation of reference data

The aim of this thesis was to test the usefulness of the calcium oxalate crystals in the determination of archaeological plant fibers. To do this, I experimented with six modern-day fiber plants – flax (*Linum usitatissimum*), hemp (*Cannabis sativa*), stinging nettle (*Urtica dioica*), basket willow (*Salix viminalis*), linden (*Tilia cordata*) and common oak (*Quercus robur*). During the experiments, I used various sample preparation methods including retting and ashing the plants. The main reason for this was finding out if and how sample preparation affected calcium oxalate crystals. For this, I made two separate groups – retted and non-retted plants. For ashing, I mainly kept the plant fibers at 400°C for 5 hours. The main method for calcium oxalate crystals detection was microscopy. I used both polarized light microscopy (Olympus BX51) and variable pressure scanning electron microscopy (ZEISS EVO MA15) equipped with an Oxford X-MAX energy-dispersive detector system (EDS).

Based on the analysis results, I compiled a reference table with information on calcium oxalate crystals in modern plants, which can be used as a reference for the determination of fiber samples in the future. Confirming previous studies, I found no calcium oxalate crystals in flax but they are present in all other studied plants. I mainly distinguished calcium oxalate crystals by shape. There are prism-shaped crystals in both oak and willow. Oak also has collections of calcium oxalate crystals in the form of crystal sand. Druze-shaped crystals were found in linden, hemp and nettle, but in linden the crystals were about twice the size. The hemp and nettle druze-shaped crystals were generally of the same size. In addition to the druze crystals, there was also a crystal in the shape of a triangular vertical prism in linden.

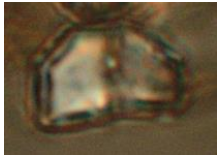
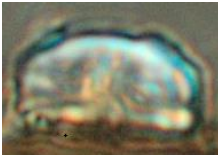
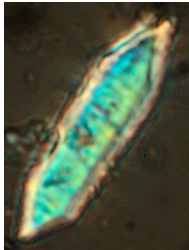

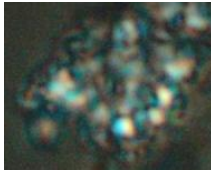

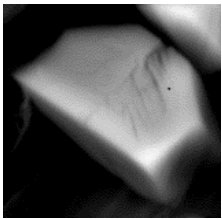
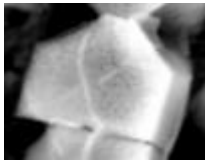
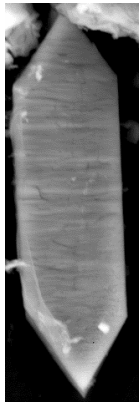
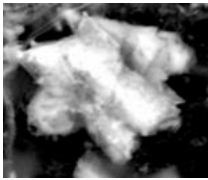
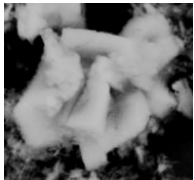
After microscopy, I tried to detect calcium oxalate crystals through chemical experiments. I performed two tests with modern samples where I tried staining calcium oxalate crystals using alizarin (Alizarin Red S). By staining the crystals red it would be simpler to find them using optical microscope. Unfortunately, both experiments failed, and no reactions occurred in the crystals.

As a result of the experiments, I believe that the best way to study calcium oxalate crystals is SEM-EDS, and the samples must be coated with carbon in order to analyze the chemical elements with EDS properly. Retting and cleaning the fibers probably do not affect calcium oxalate crystal numbers.

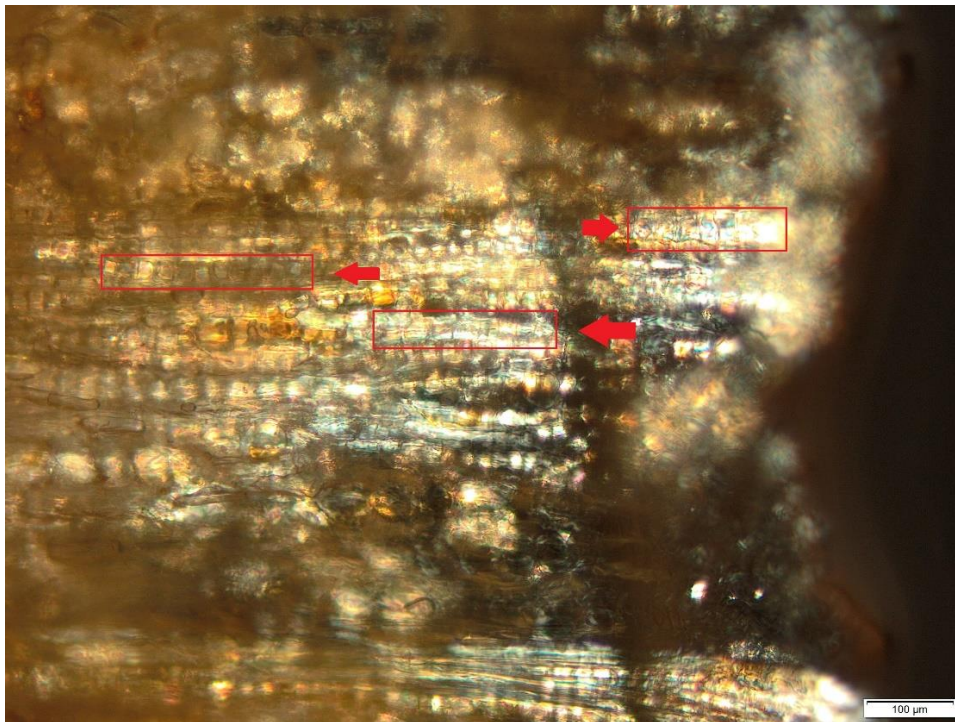
After testing the methods on modern plants, I also tried to determine the archaeological rope material from Kadriorg cog. Of the 18 different samples, calcium oxalate crystals could be detected in three samples and only two shapes could be determined. However, a single crystal is not sufficient to exhaustively determine the plant origin of the fibrous material. The lack of oxalates and also calcium itself makes me think that this chemical element is undergoing some other process before archaeologists can begin to study it. I believe that there is still room for experimentation in this study area, both with degradation processes in archaeological context and determination methods.

LISAD

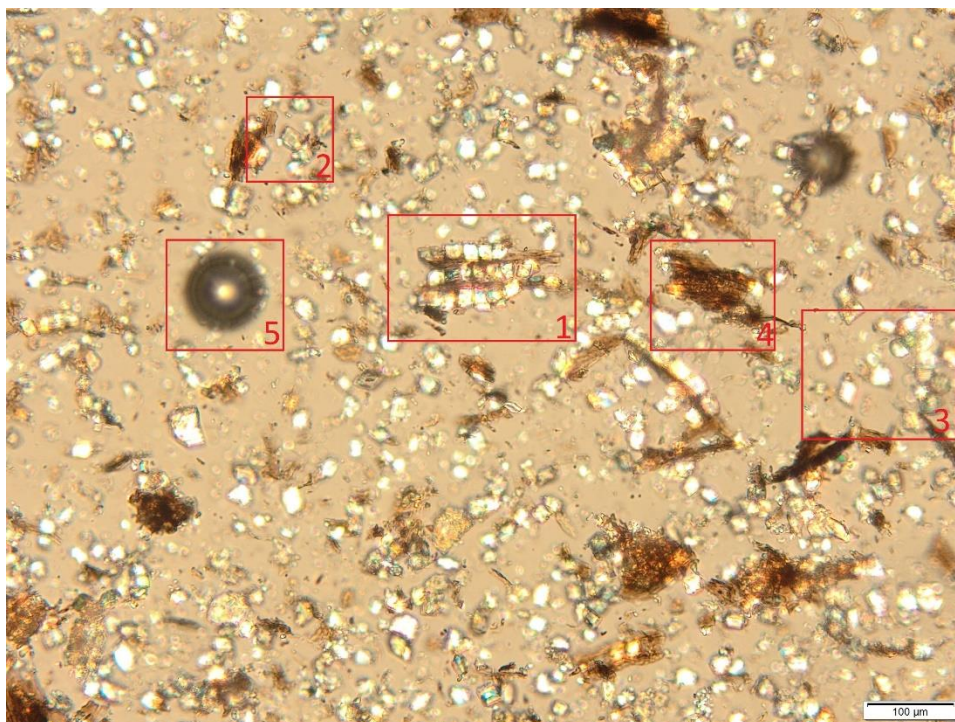
Lisa 1. Võrdlusandmestik

	Tamm	Paju	Pärn	Kanep	Nõges
Kuju	Prisma / Kristalliliiv	Prisma	Kolmnurkne püstprisma/Druus	Druus	Druus
Mõõdud (5 mõõtmise keskmine)	13,80 × 9,57 μm / Kristalliliival kujust tulenevalt mõõtmised pole	11,75 μm × 7,59 μm	52,16 μm × 14,64 μm / 21,98 μm × 24,61 μm	10,96 μm × 10,73 μm	11,17 μm × 10,54 μm
Polarisatsiooni mikroskoobiga pilt					
Skaneeriva elektronmikroskoobiga pilt	 				

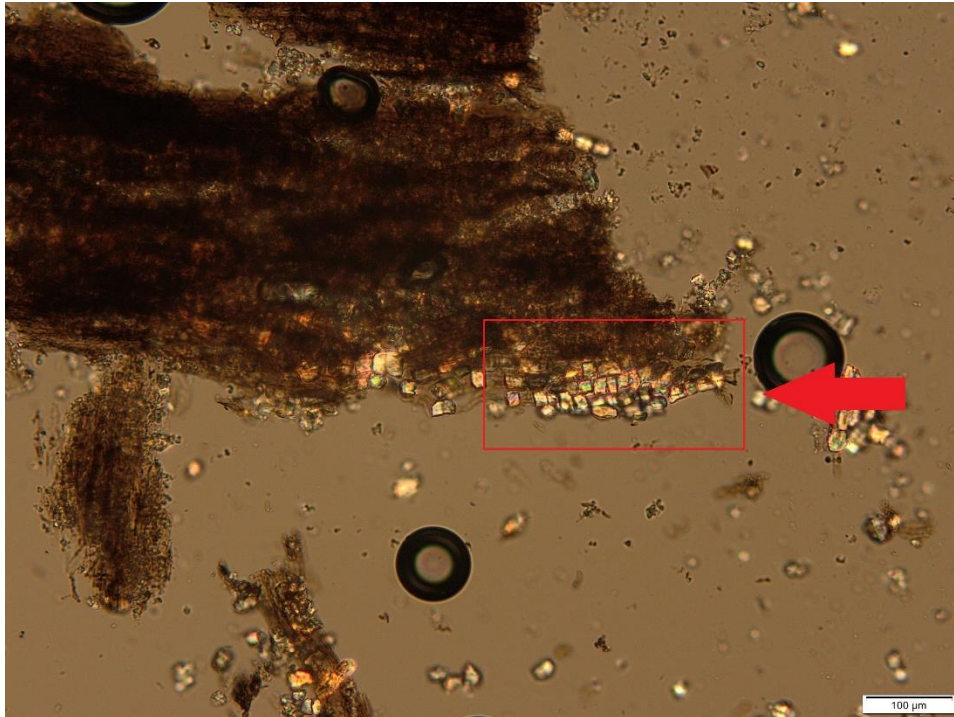
Lisa 2. Harilik Tamm (*Quercus robur*)



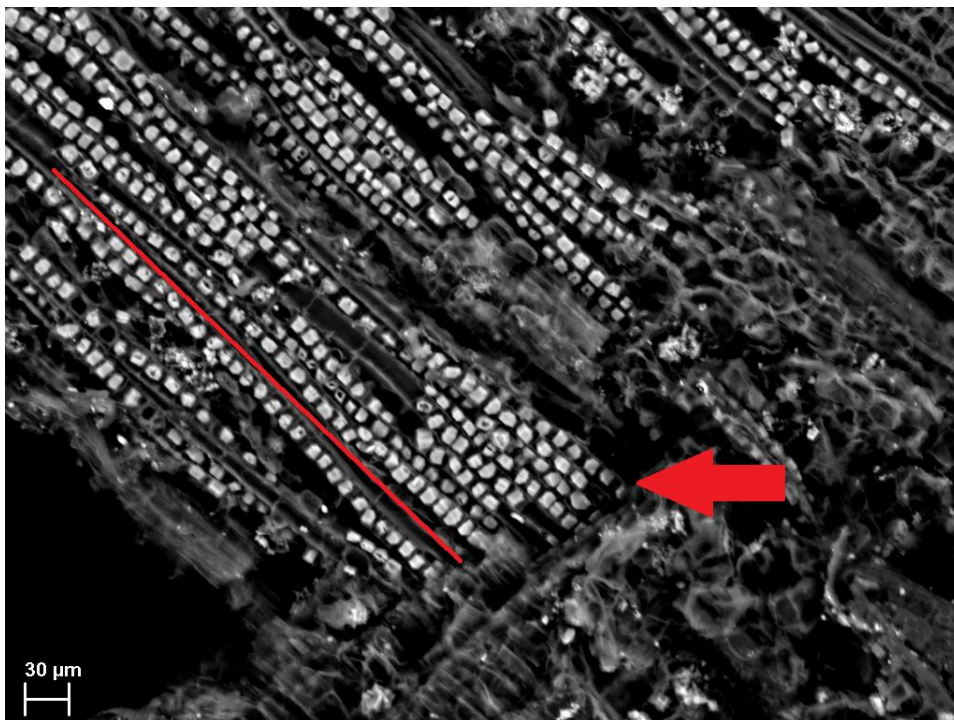
Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga, 200x suurendus. Pildil töötlemata tamme kiumaterjal. Punaste ruutudega ära tähistatud kaltsiumoksalaatkristallide kogumik. Tamme bioloogilises materjalis asuvad kristallid ridadena üksteise lähedal. Polariseerivas valguses muutuvad mineraalid säravaks.



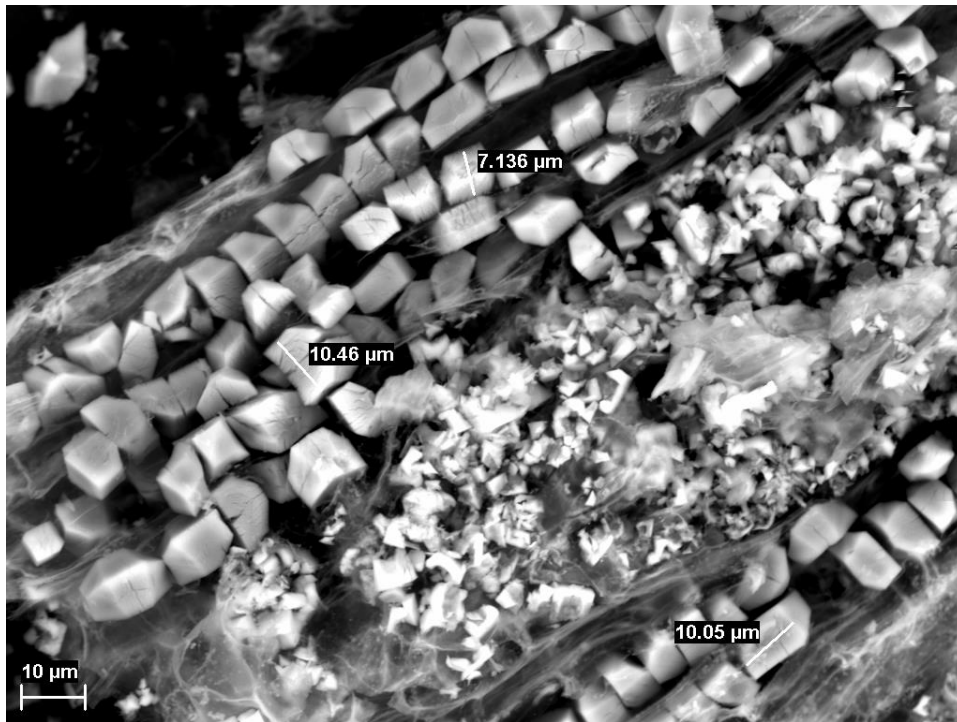
Pilt 2. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga, 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud tamme tuhkmaterjal. 1 – Kaltsiumoksalaatkristallid mis jätkuvalt on reas nagu taimes. 2 – Individuaalsed kristallid. 3 – Kogumik kaltsiumoksalaatkristalle. 4 – Põlenud taimejäänus. 5 – Proovi tekkinud õhumull.



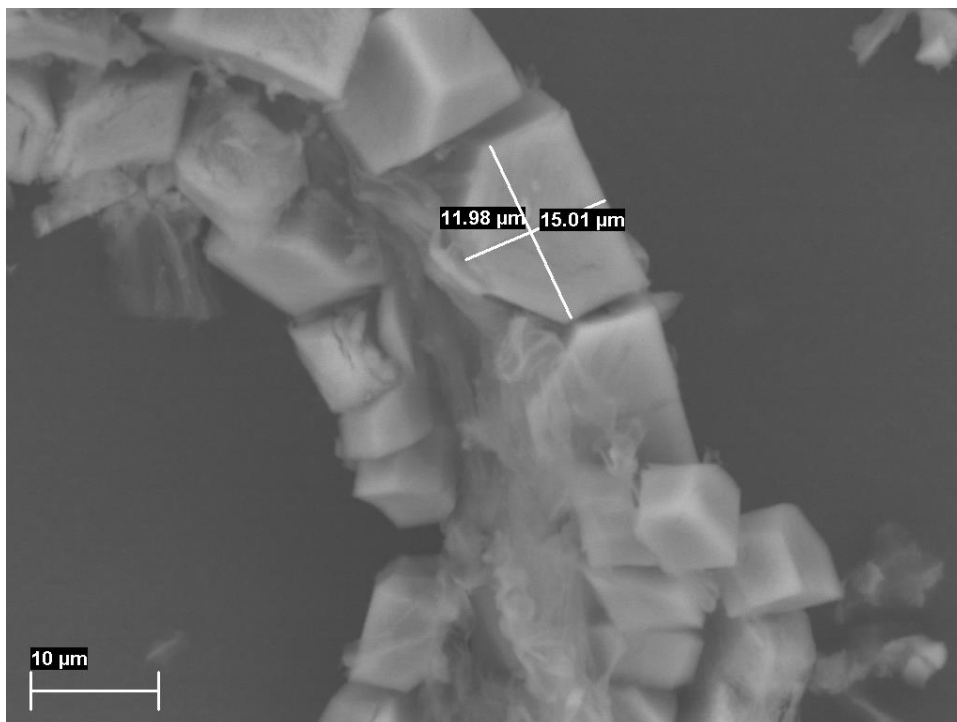
Pilt 3. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud tamme tuhk. Leotamine pole proovis kaltsiumoksalaatkristallide arvu silmnähtavalt vähendanud.



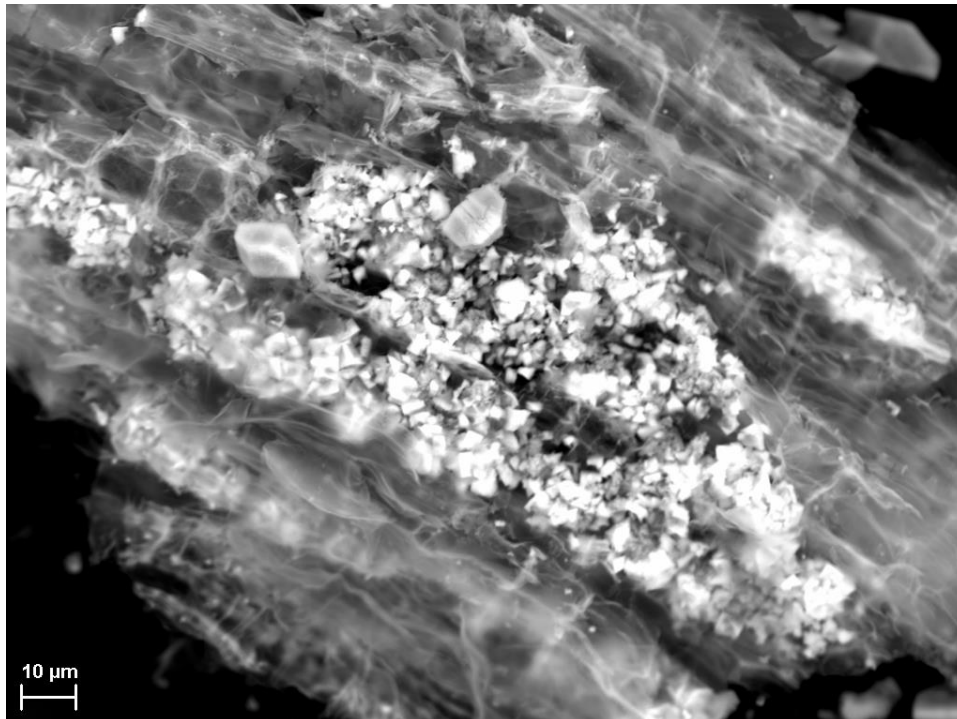
Pilt 4. Pilt SEM-iga 463x suurendus. Pildil rötlemata tamme kiumaterjal. SEM-iga tehtud piltidel on samuti näha sirgeid struktuure, mida kaltsiumoksalaatkristallid tammes moodustavad. SEM-iga tehtud piltidel on kristallide nähtavus paremad kui polarisatsioonimikroskoobiga tehtud piltidel.



Pilt 5 – Pilt SEM-iga 2000x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumatatud tamme tuhk. Pildil kaltsiumoksalaadi kristallid koos mõõtmetega. Suurema suurenduse juures on näha, et tammes olevad kristallid on prisma-kujulised. Samuti on SEM-iga lihtne tuvastada kristalliliiva kujuliste kristallide kogumikke, mis asuvad pildi keskel.

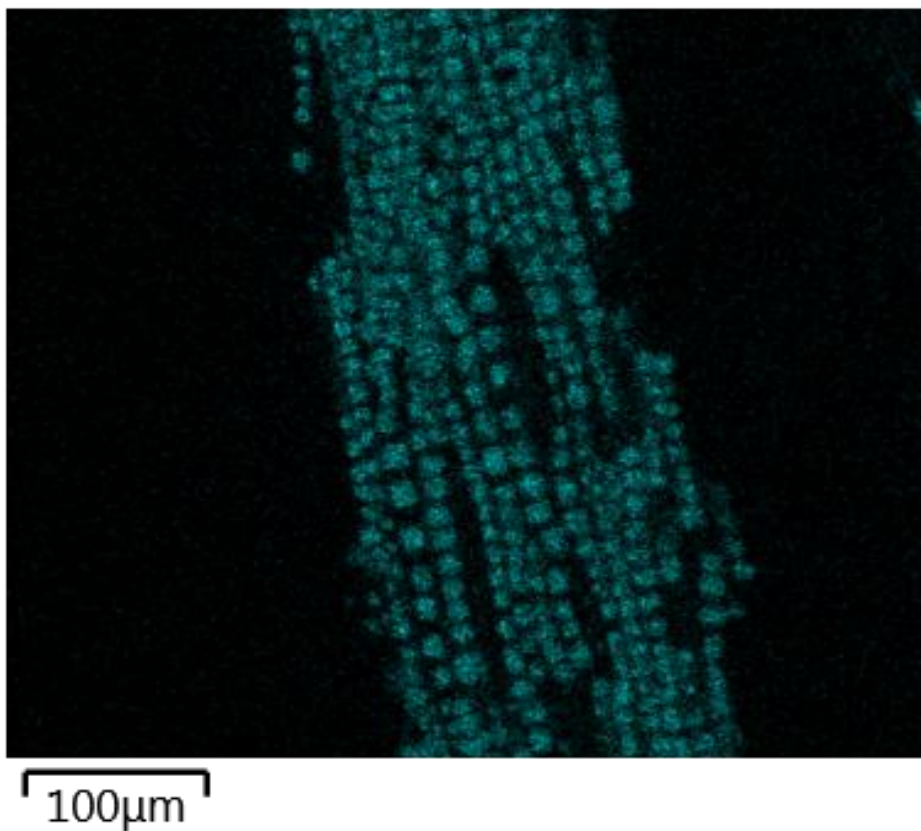


Pilt 6 – Pilt SEM-iga 4000x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ja 400 °C juures 5 tundi kuumatatud tamme materjal. Pildil mõõtmetega kaltsiumoksalaatkristallid, kus on näha millisel viisil tamme kristalle mõõdeti.



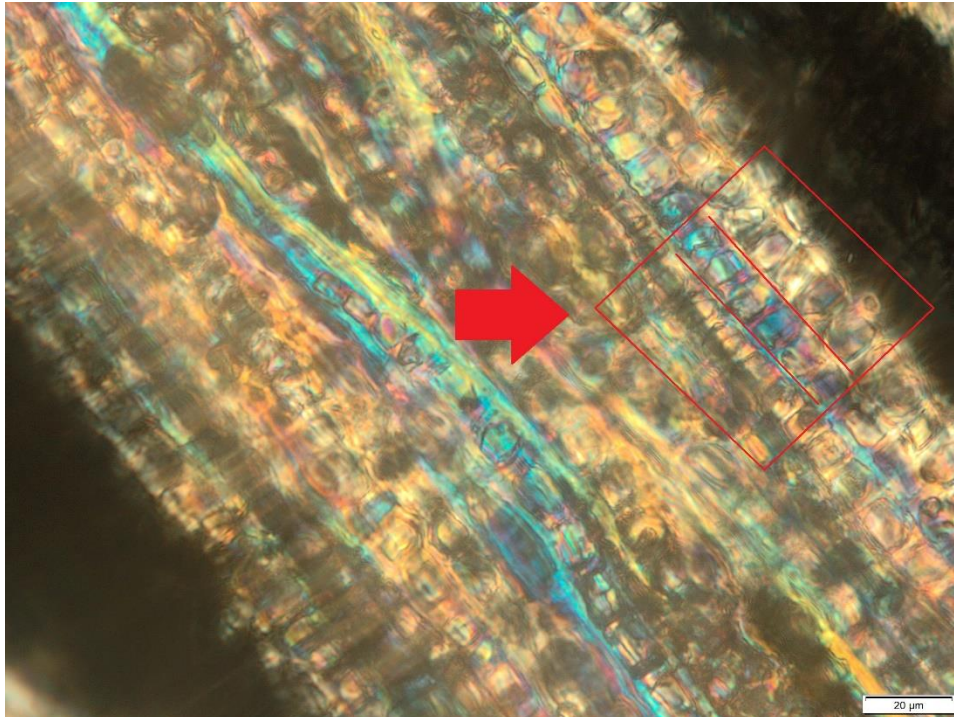
Pilt 7 – Pilt SEM-iga 1710x suurendusega. Pildil 14 päeva leotatud ja 400 °C juures 5 tundi kuumutatud tamme materjal. Pildil on tammele iseloomulik kristalliliiva kogum.

Ca K α 1

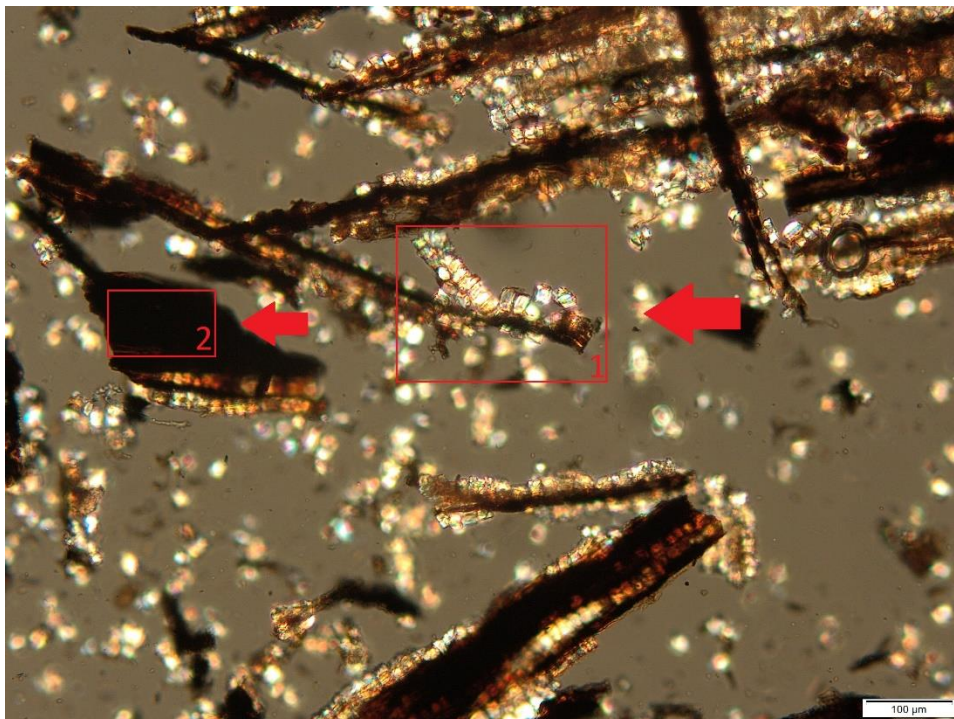


Pilt 8 – SEM-EDS-iga tehtud tamme kiumaterjali pinna elementkoostise skaneerimine. Kaltsiumi sisaldusega pinnad on näha sinise värvusega.

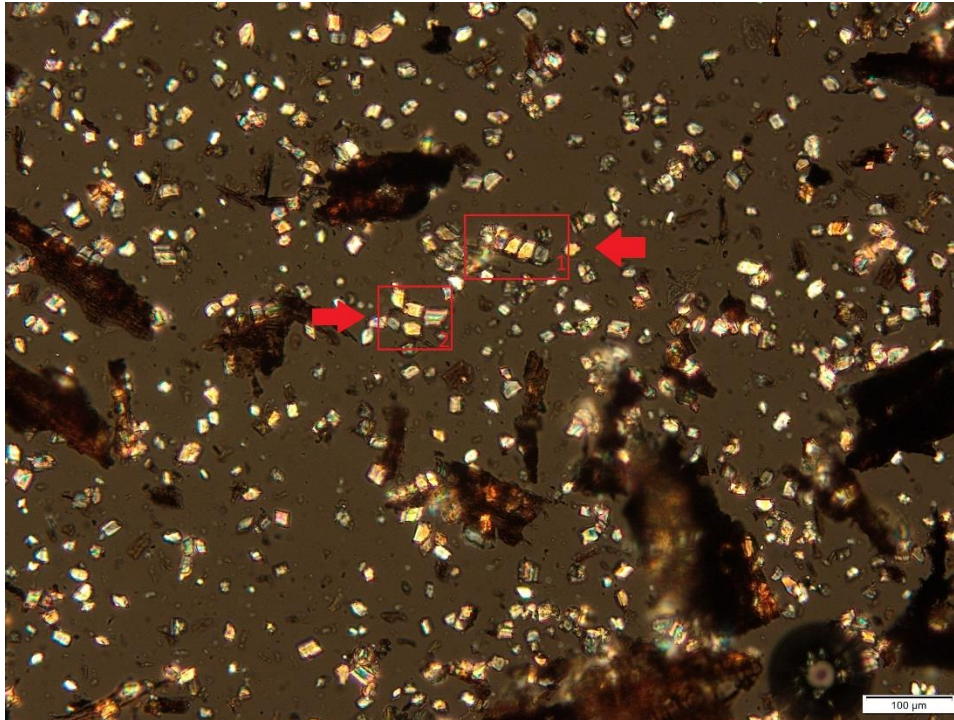
Lisa 3. Vitspaju (*Salix viminalis*)



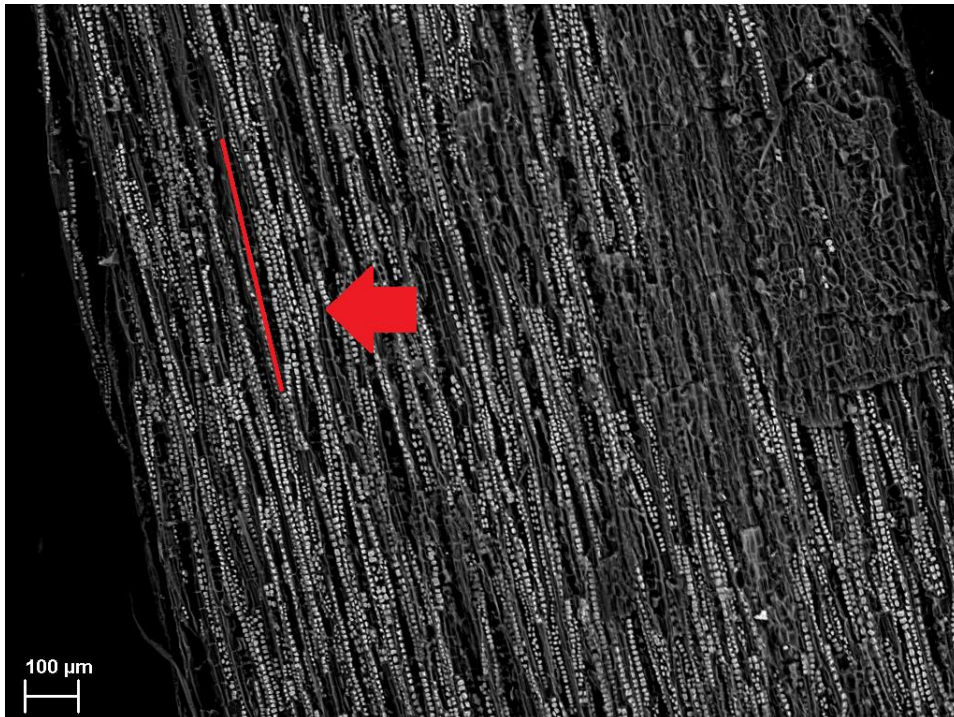
Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 500x suurendus. Pildil töötlemata paju kiudmaterjal. Punased ruudud ja jooned tähistavad kaltsiumoksalaatkristalle. Paju kiudmaterjalis paiknevad kristallid sarnaselt tammele.



Pilt 2. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud paju tuhk. 1 – Kaltsiumoksalaatkristallid 2 – põlenud taimejäänused.



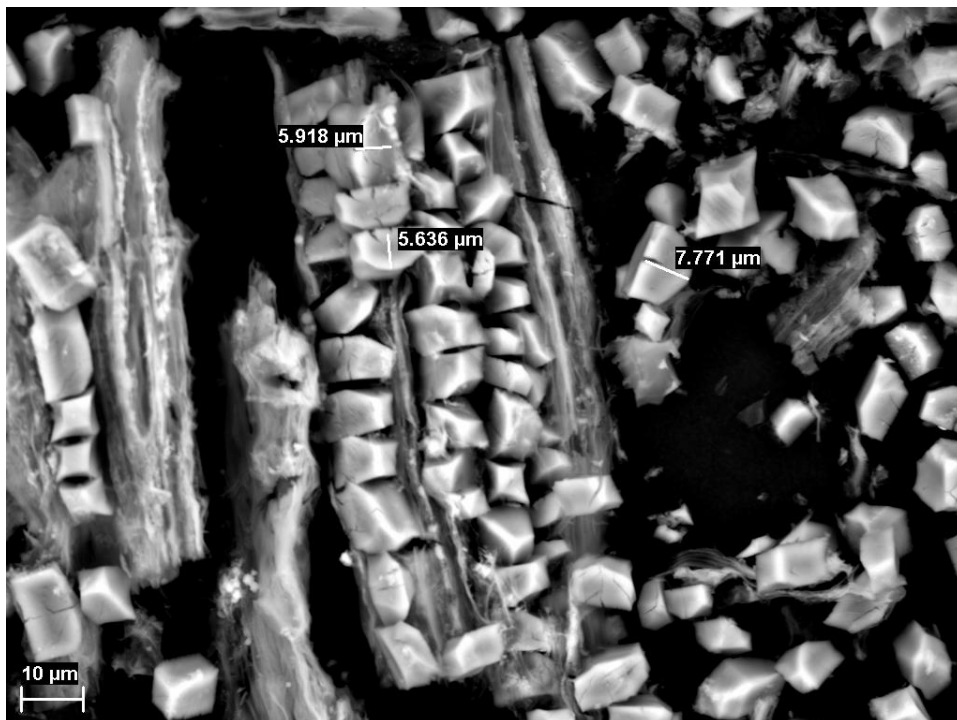
Pilt 3. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud paju tuhk. 1 – Kaltsiumoksalaatkristallide kogumik. 2 – individuaalsed kaltsiumoksalaatkristallid.



Pilt 4. Pilt SEM-iga 168x suurendus. Pildil töötlemata paju kiumaterjal. SEM-iga tehtud piltidel on samuti näha sirgeid struktuure (valged täpid), mida kaltsiumoksalaatkristallid pajas moodustavad.

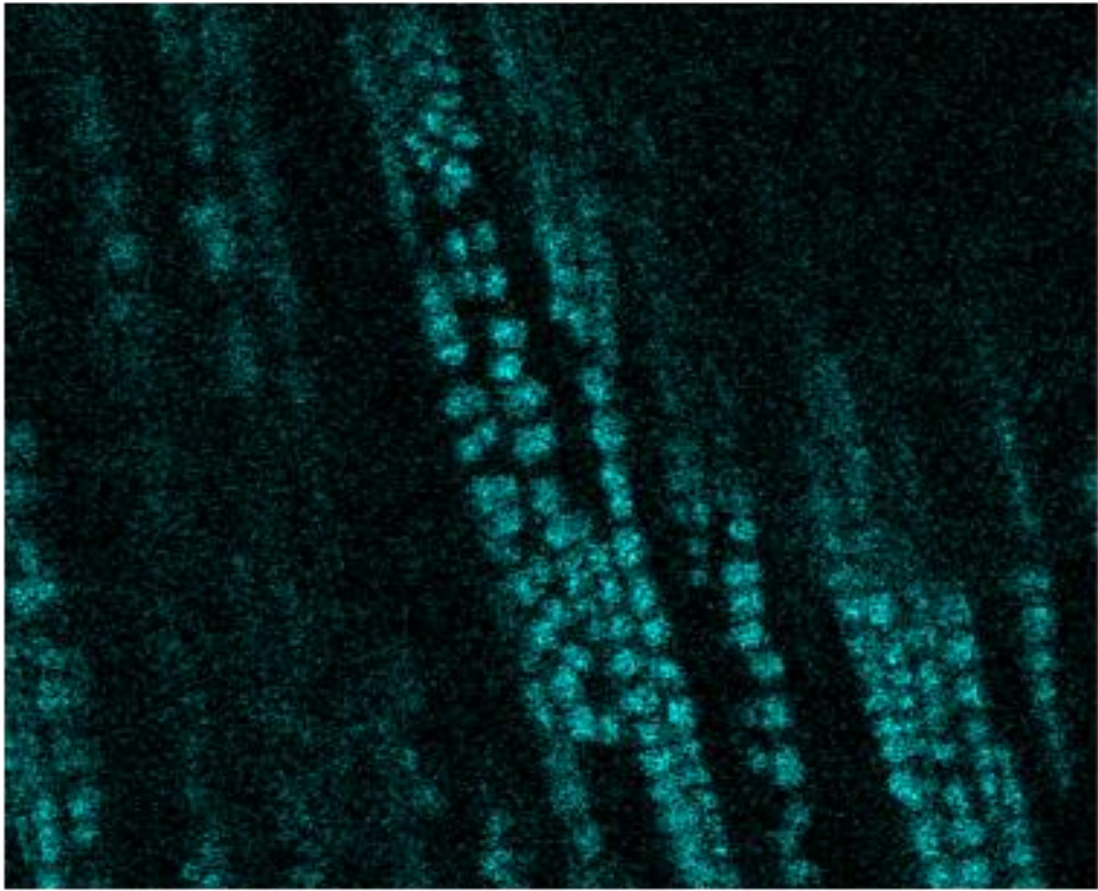


Pilt 5. Pilt SEM-iga 2040x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud paju tuhk. Prismakujulised kaltsiumoksalaatkristallid koos mõõtetega. Pildil näha, millisel viisil paju kristalle mõõdeti.



Pilt 6. Pilt SEM-iga 1940x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud paju tuhk. Kaltsiumoksalaatkristallid koos mõõtetega. Kristallide kogus ja paiknemine on leotatud ja leotamata materjalil sama.

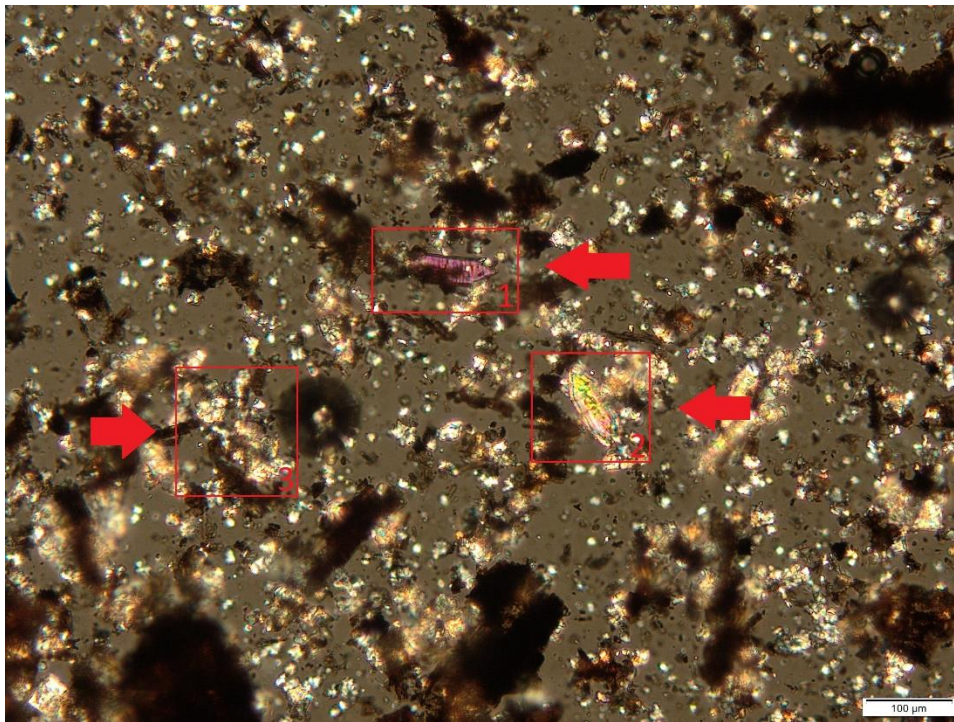
Ca K α 1



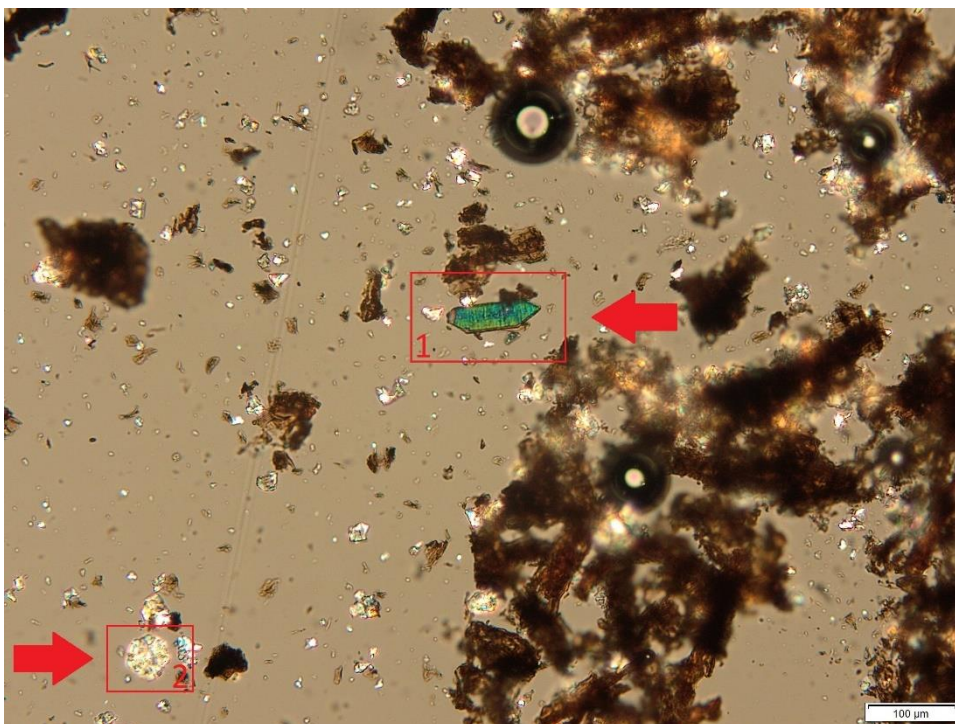
100 μ m

Pilt 7. SEM-EDS-iga tehtud paju kiumaterjali pinna elementkoostise skaneering. Kaltsiumit sisaldavad kohad on ära märgitud sinise värvusega. Pildil on näha kuidas pajus kaltsiumoksalaatkristallid paiknevad.

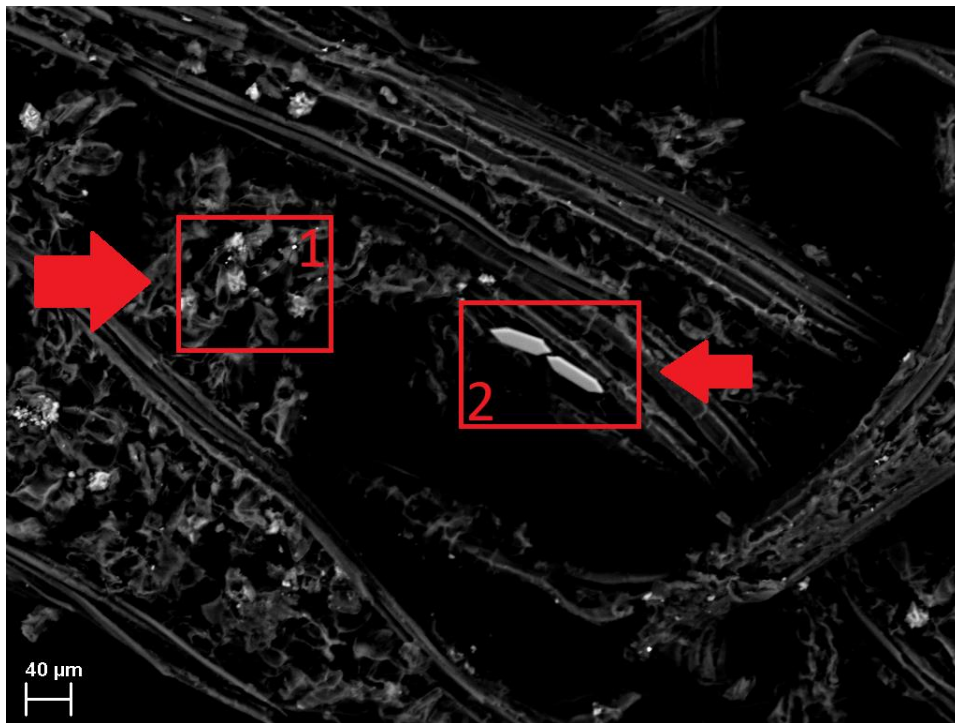
Lisa 4. Harilik pärn (*Tilia cordata*)



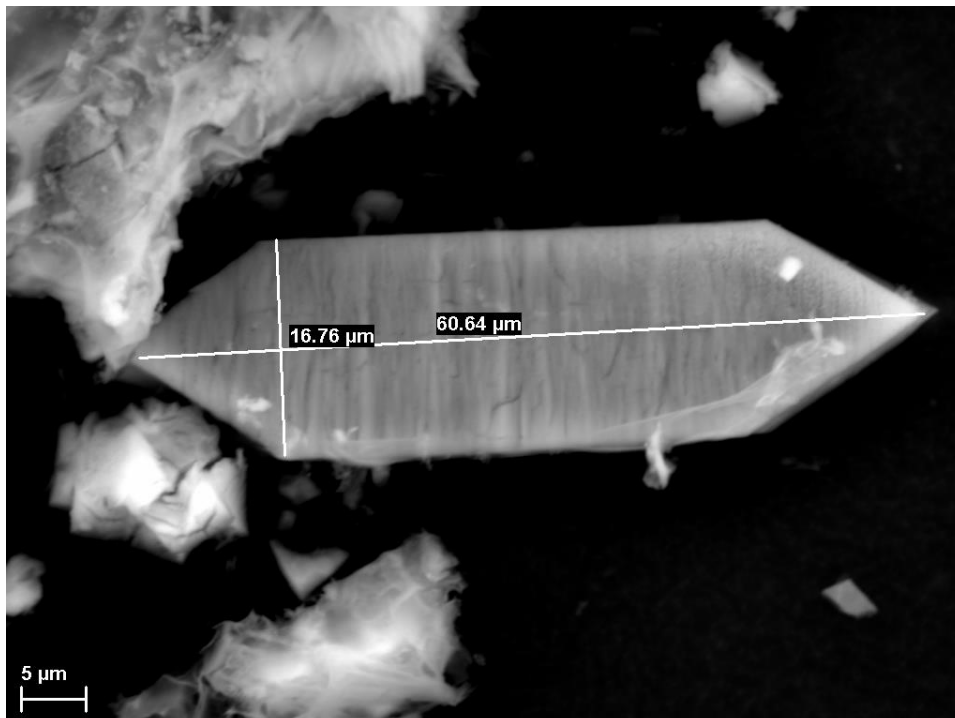
Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud pärna tuhk. 1 ja 2 – Kolmnurkse püstprisma kujuline kaltsiumoksalaadikristall 3 – Druusi-kujuline kaltsiumoksalaadikristall.



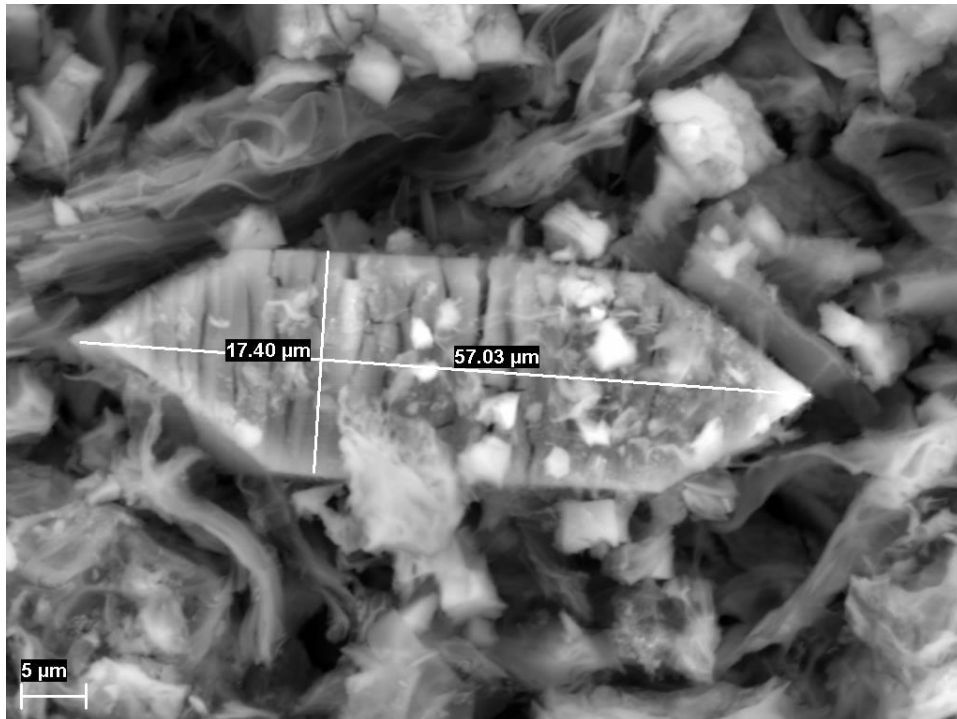
Pilt 2. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud pärna tuhk. 1 - Kolmnurkse püstprisma kujuline kaltsiumoksalaadikristall. 2 - Druusi-kujuline kaltsiumoksalaadikristall.



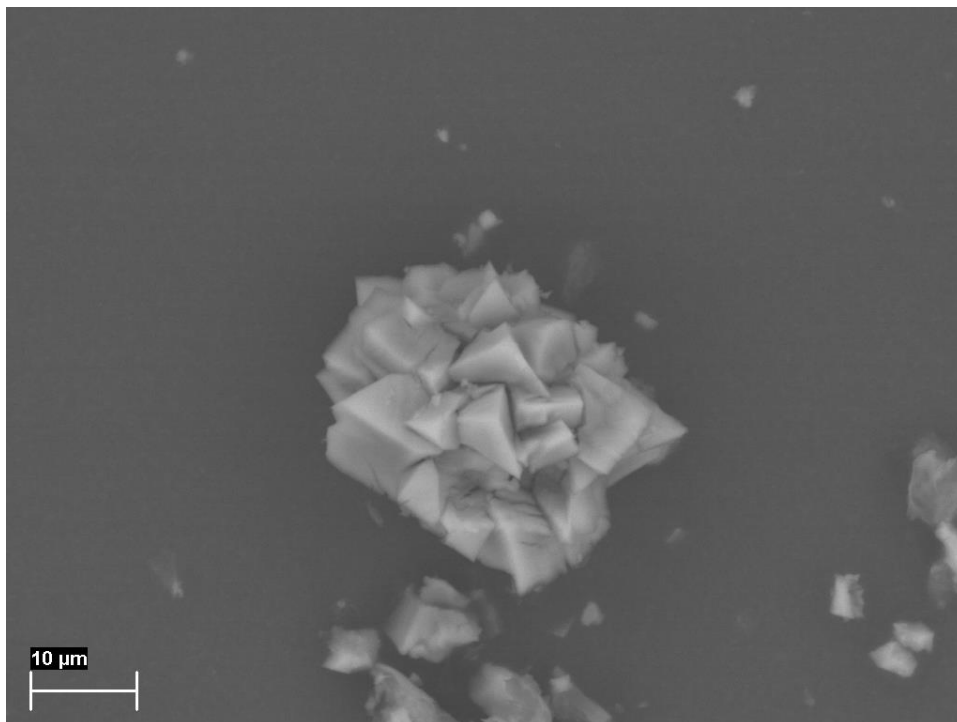
Pilt 3. Pilt SEM-iga 352x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud pärna kiumaterjal. 1 – Druusi-kujulised kaltsiumoksalaatkristallid. 2 – Kolmnurkse püstprisma kujulised kaltsiumoksalaatkristallid. Tänu suuremale suurusele on pärnal kristalle lihtne leida.



Pilt 4. Pilt SEM-iga 4060x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud pärna tuhk. Pildil on näha kolmnurkse püstprisma kujuliste kristallide mõõtmine.

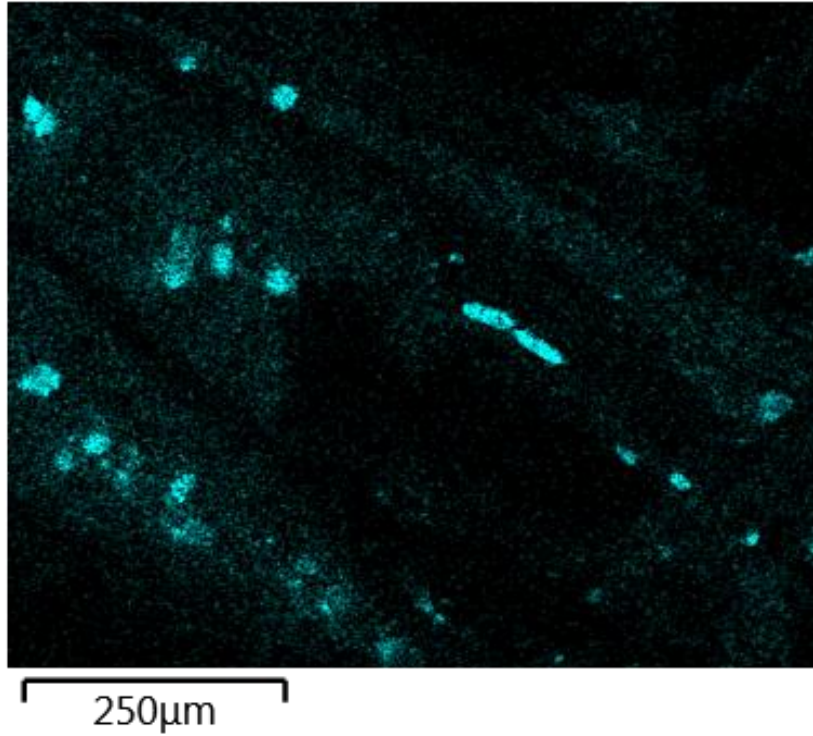


Pilt 5. Pilt SEM-iga 4000x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud pärna tuhk. Kaltsiumoksalaatkristall koos mõõtetega. Pildil on näha, kristalli on tekkinud praod.



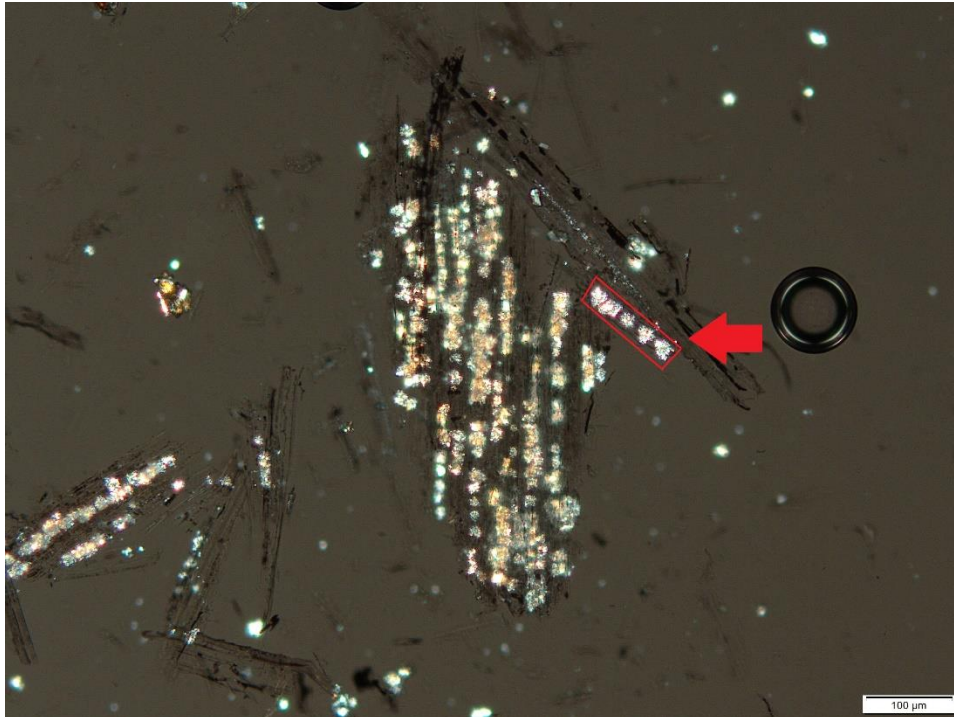
Pilt 6. Pilt SEM-iga 3300x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud pärna tuhk. Druusi-kujuline kaltsiumoksalaatkristall.

Ca K α 1

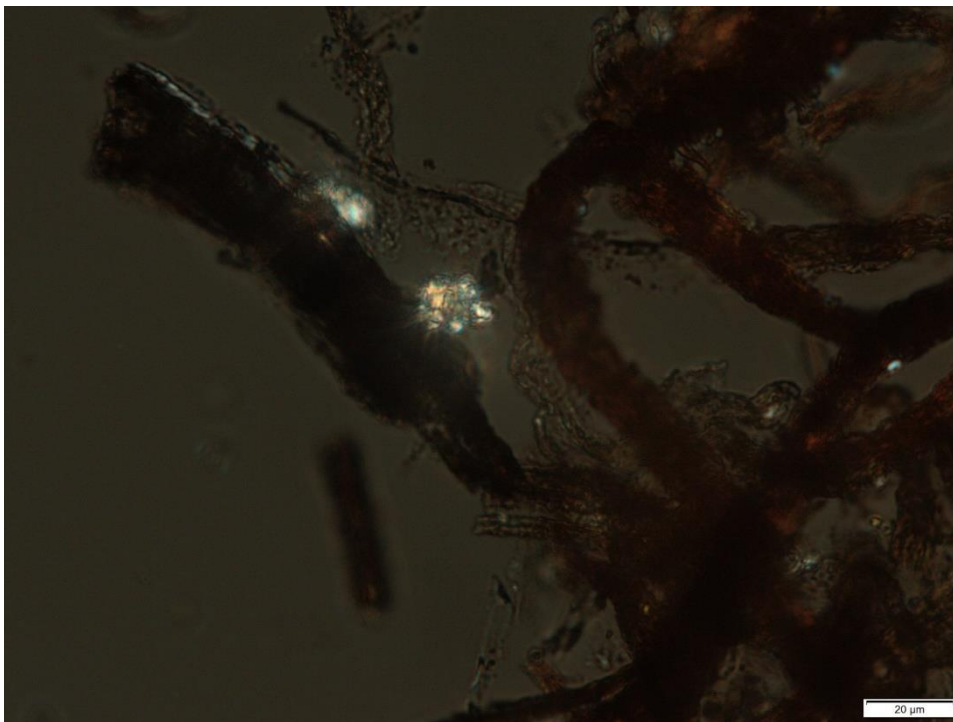


Pilt 7. SEM-EDS-iga tehtud pärna kiumaterjali pinna elementkoostise skaneerimine. Kaltsiumi sisaldusega pinnad on ära märgitud sinise värvusega.

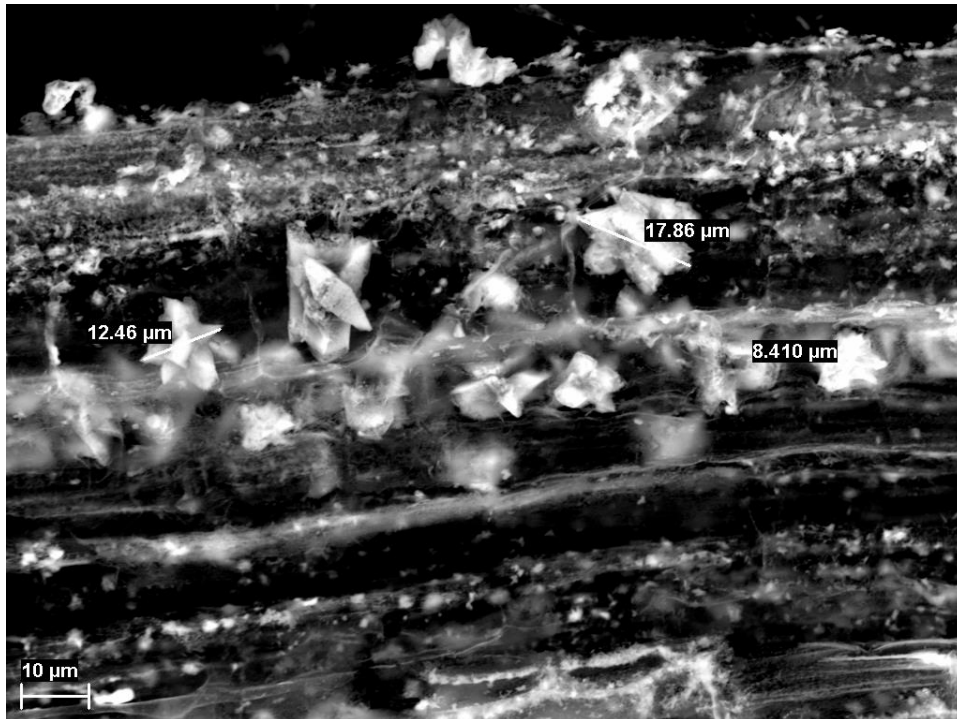
Lisa 5. Harilik kanep (*Cannabis sativa*)



Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud kanepi tuhk. Kanepis olevad kaltsiumoksalaatkristallide kogumid paiknevad ridadena sarnaselt paju ja tamme prismadele. Kanepis olevad kristallid on druusi-kujulised ja paiknevad hajusamalt.



Pilt 2. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 500x suurendus. Pildil 10 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud kanepi tuhk. Suurema suurenduse juures on paremini näha druusile omast sakulist kuju.

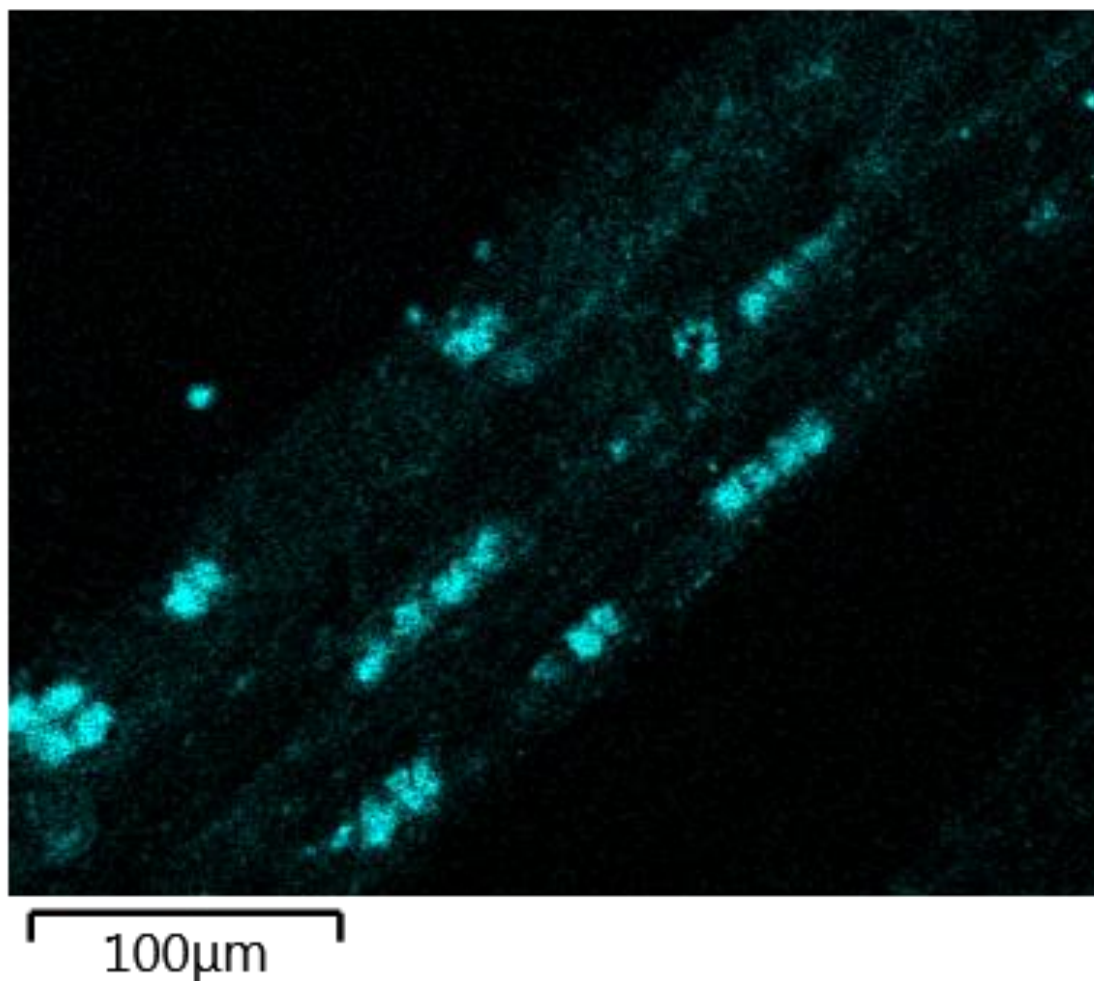


Pilt 3. Pilt SEM-iga 2110x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud kanepi tuhk. Kaltsiumoksalaatkristallid koos mõõtmetega. Druuside kujust tulenevalt kasutasin ristmõõtmist.



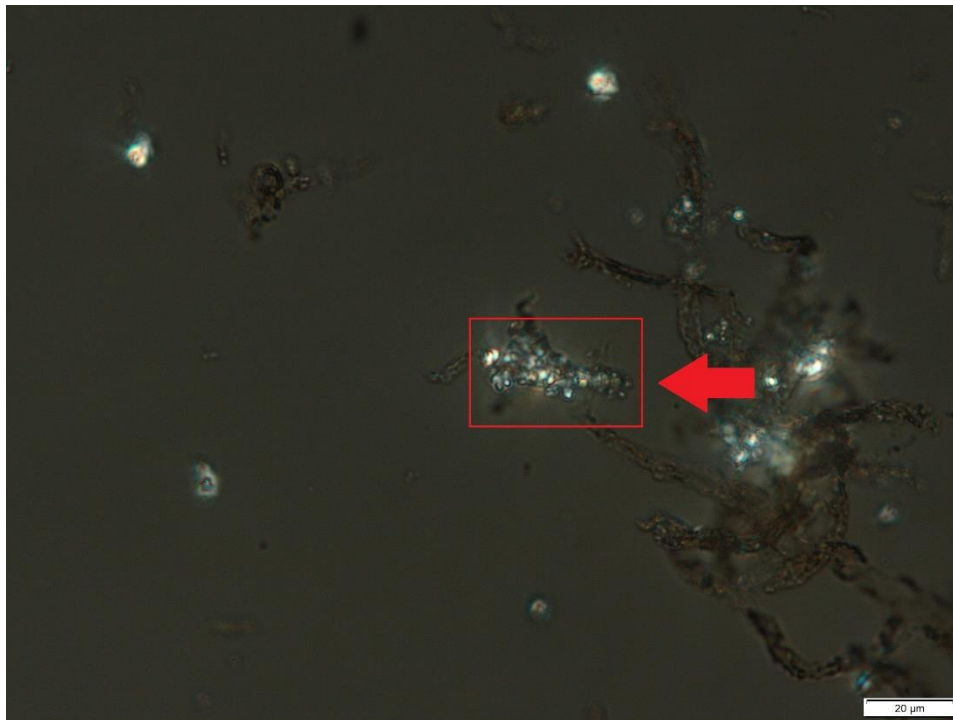
Pilt 4. Pilt SEM-iga 1490x suurendus. Pildil 14 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud kanepi tuhk. Punaste rõngastega on välja toodud kaltsiumoksalaatkristallid.

Ca K α 1

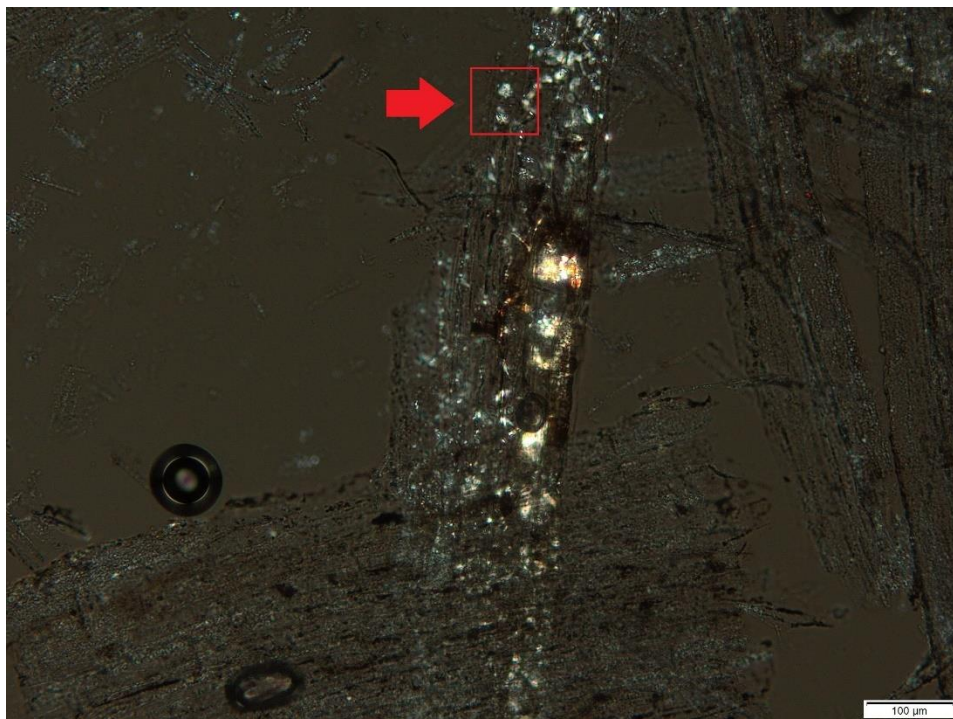


Pilt 5. SEM-EDS-iga tehtud kanepi tuha pinna elementkoostise skaneerimine. Kaltsiumi sisaldavad kohad on märgitud sinise värvusega.

Lisa 6. Kõrvenõges (*Urtica dioica*)



Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 500x suurendus. Pildil 10 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud nõgese tuhk. Sarnaselt kanepile on nõgese kaltsiumoksalaatkristallid druusikujulised.

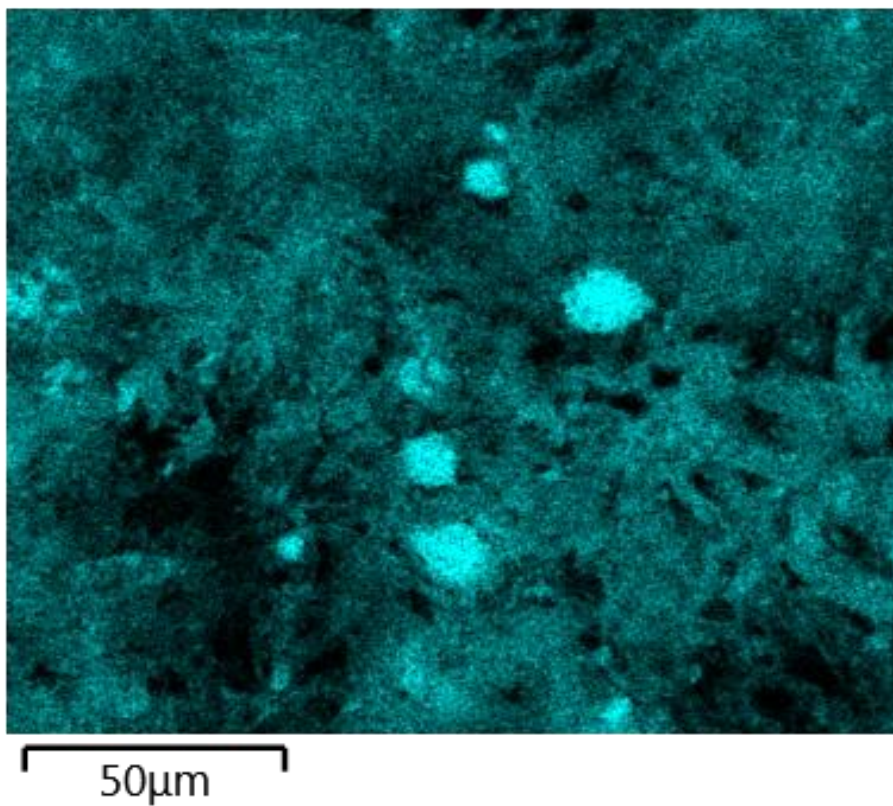


Pilt 2. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud nõgese tuhk. Nõgesel ei ole nende paiknemise korrapära taimes säilinud.



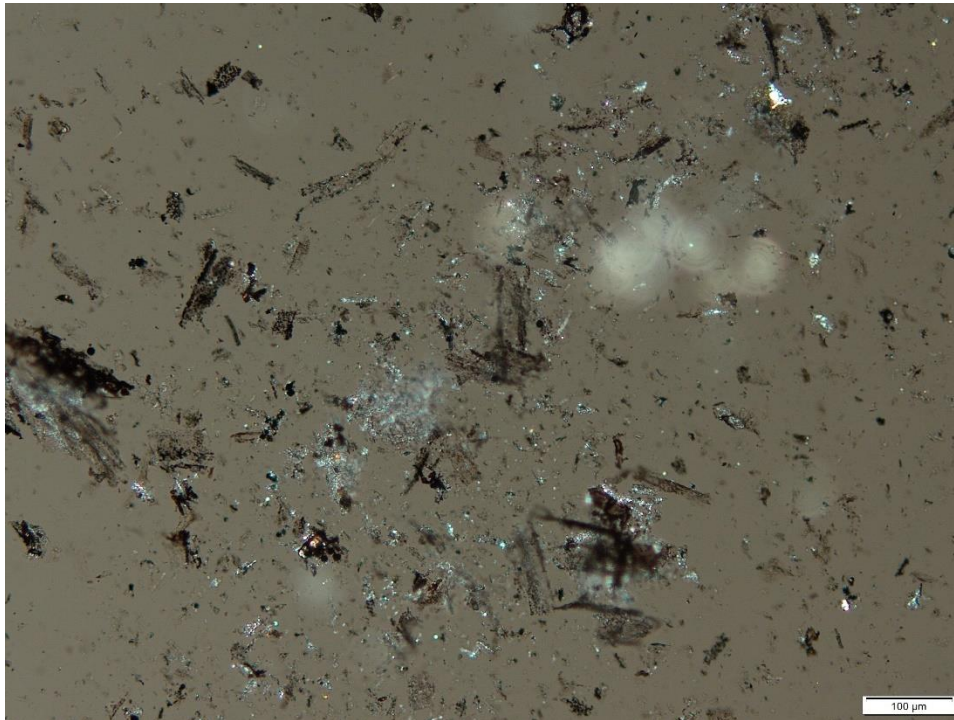
Pilt 3. Pilt SEM-iga 3000x suurendus. Pildil leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud nõgese tuhk. Kaltsiumoksalaatkristall koos mõõtmega kasutades ristmõõtmist.

Ca K α 1

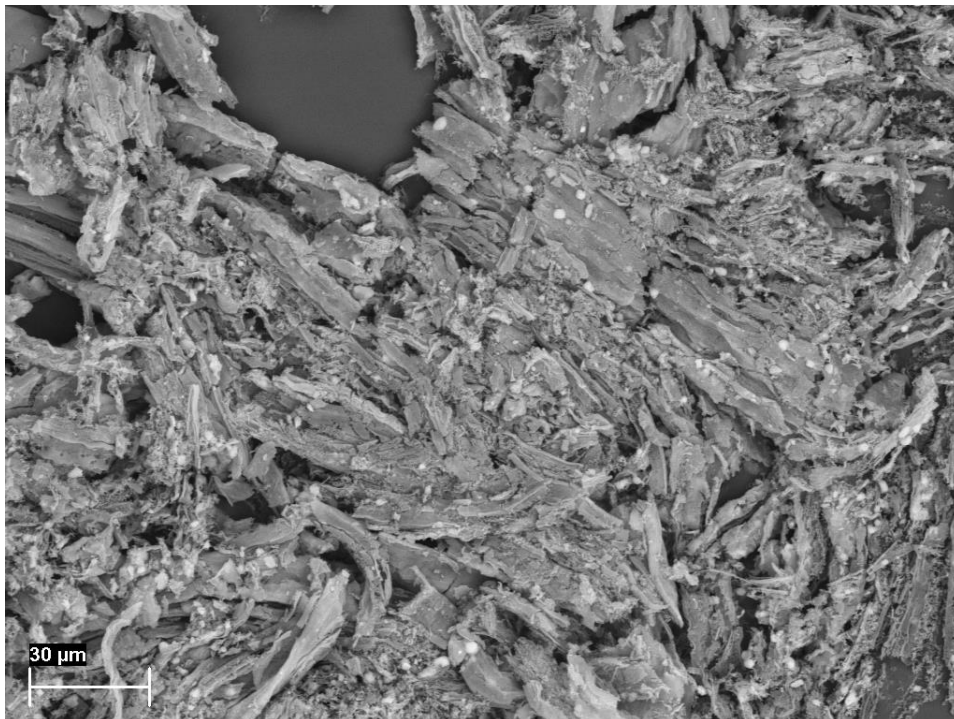


Pilt 4. SEM-EDS-iga tehtud nõgese tuha pinna elementkoostise skaneerimine. Kaltsiumi sisaldusega kohad on märgitud sinise värvusega. Siin on näha, et kui ülejäänud pinnas sisaldab samuti suuremas koguses kaltsiumi siis ei pruugi kristallid väga tugevalt esile tulla.

Lisa 7. Harilik lina (*Linum usitatissimum*)

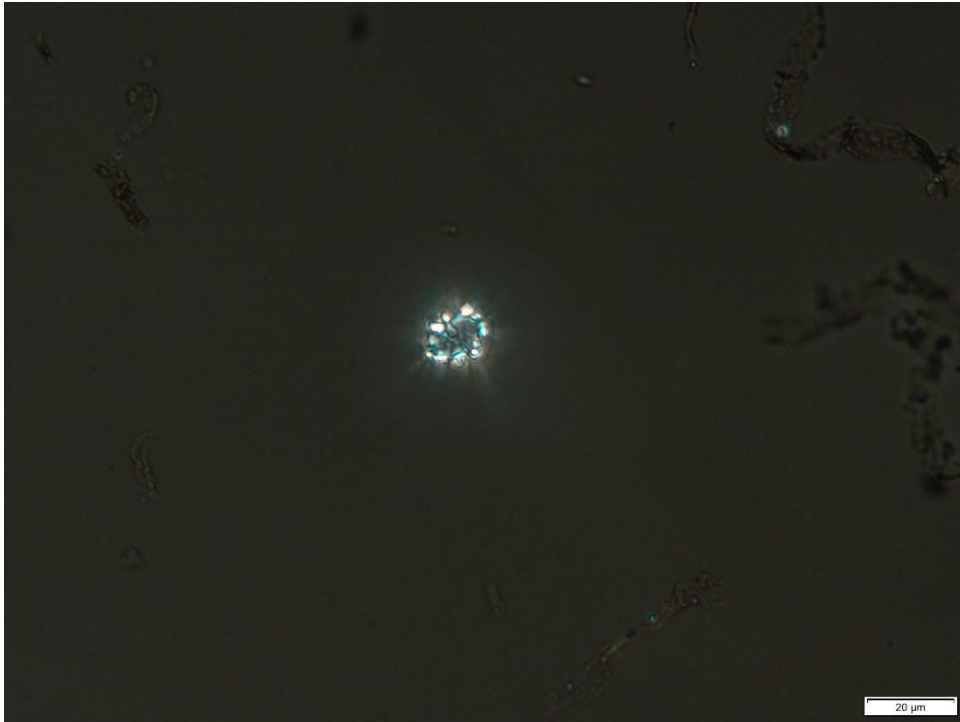


Pilt 1. Pilt polarisatsioonimikroskoobiga 200x suurendus. Pildil leotamata ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud lina tuhk. Kaltsiumoksalaatkristallid linal puuduvad.

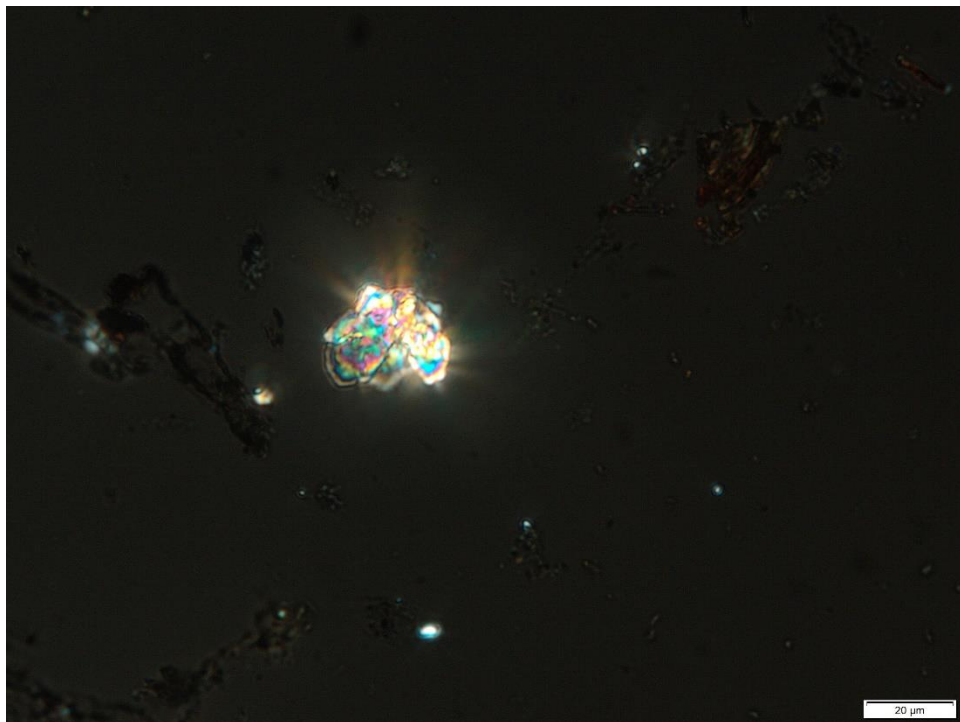


Pilt 2. Pilt SEM-iga 1250x suurendus. Pildil 10 päeva leotatud ning 400 °C juures 5 tundi kuumutatud lina tuhk.

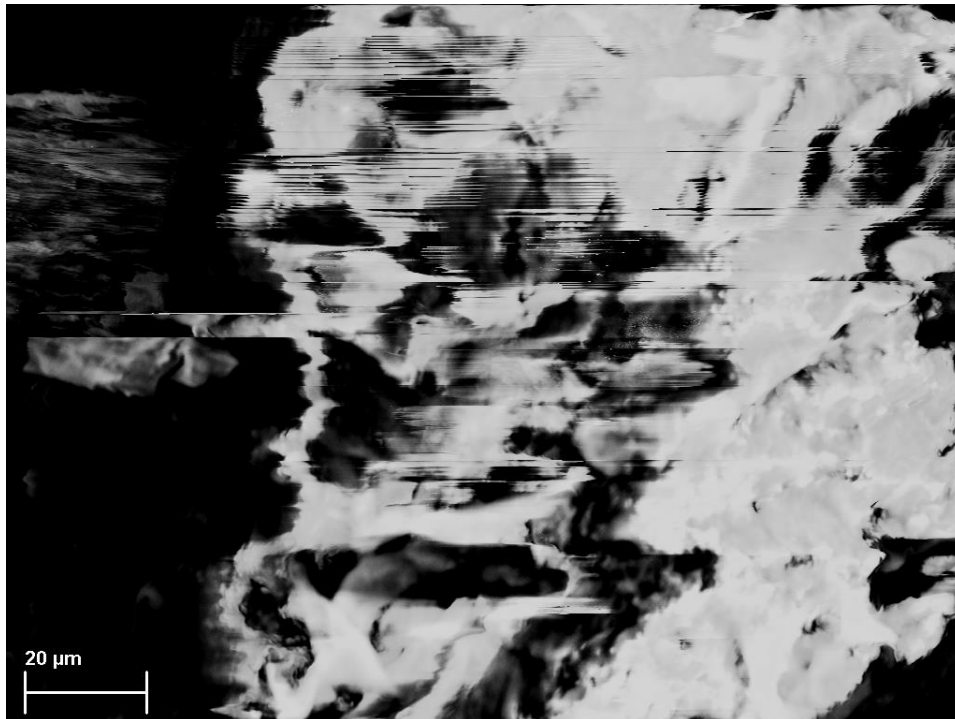
Lisa 8. Töö käiku illustreerivad pildid



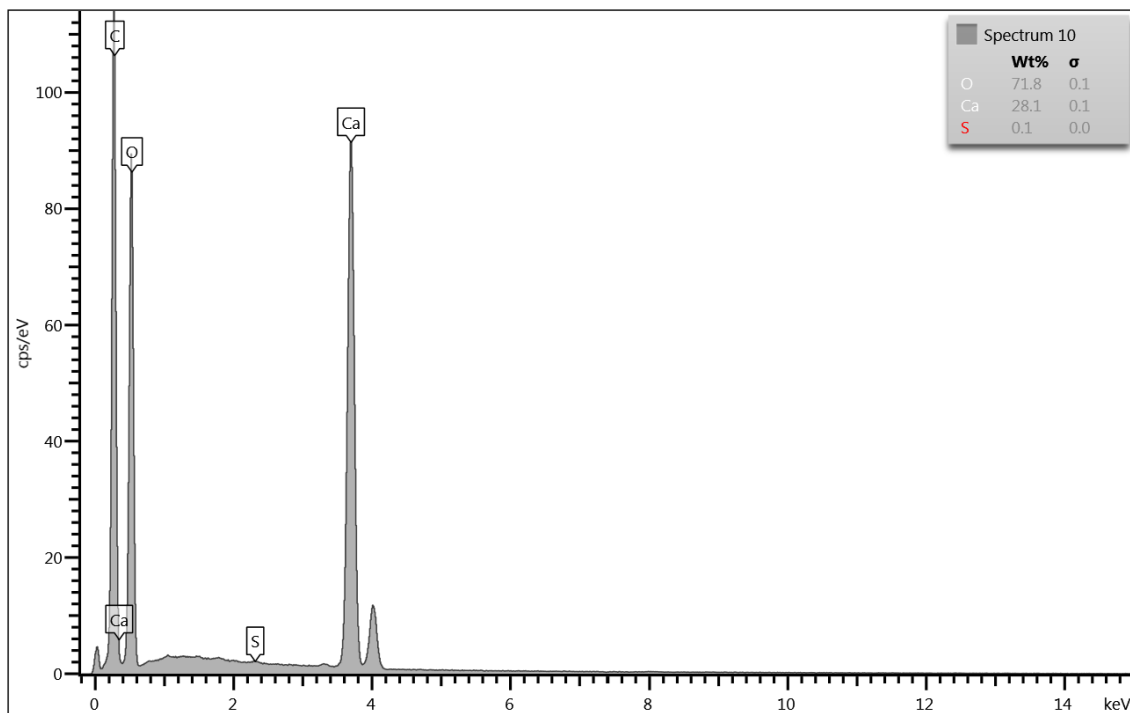
Pilt 1. Selliste üksikute druusikujuliste mineraalide puhul on polarisatsioonimikroskoopi kasutades raske öelda, kas tegemist on kindlasti kaltsiumoksalaatkristalliga.



Pilt 2. Eelneva pildiga kujult sarnane mineraal. Tõenäoliselt on tegemist liivatera või muu ränil baseeruva mineraaliga.



Pilt 3. Näide SEM-is uuritavale proovile laengukogumi tekkest. Laengu kogunemise vältimiseks on vaja proovid korralikult ette valmistada. Kattes proove raskemate elementidega (näiteks plaatina), saab selliseid probleeme vältida.

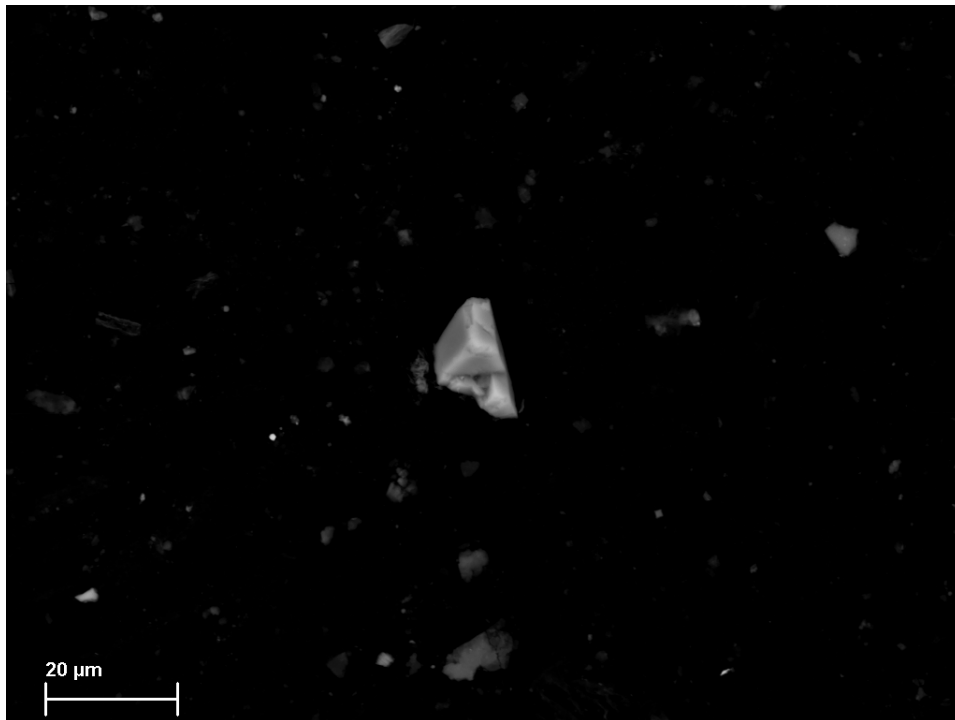


Pilt 4. Leotatud ja tuhastatud kanepi kaltsiumoksalaatkristalli analüüs SEM-EDS-iga. Kõrge süsiniku (C) sisaldus on osalt tingitud proovi süsinikuga katmisest.

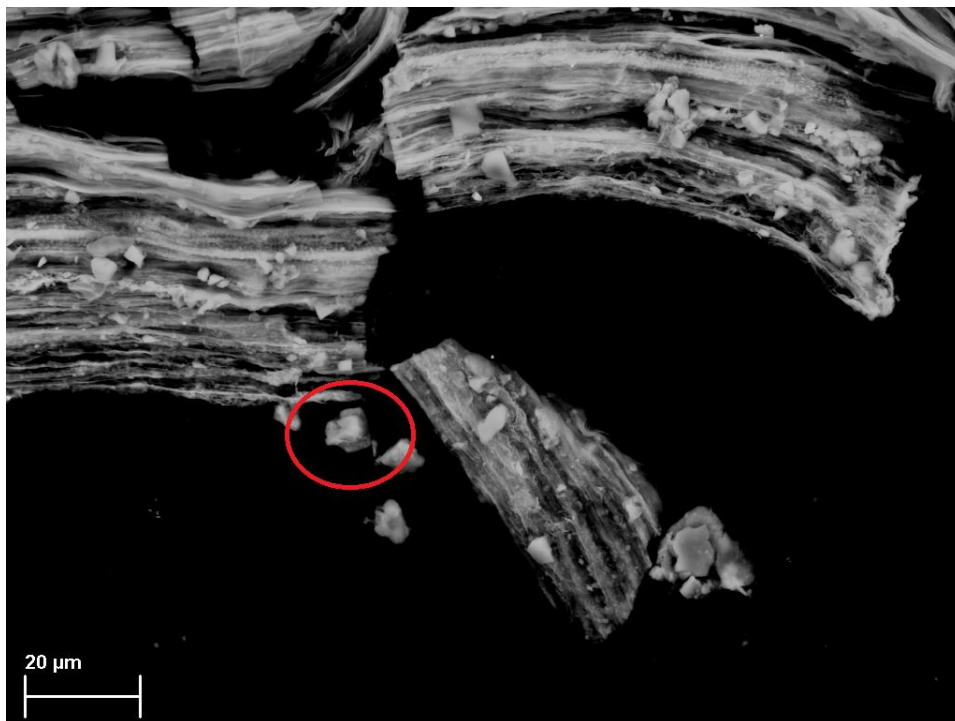


Pilt 5. Puhastatud kiud fooliumkorviketes enne muhvelahju minemist.

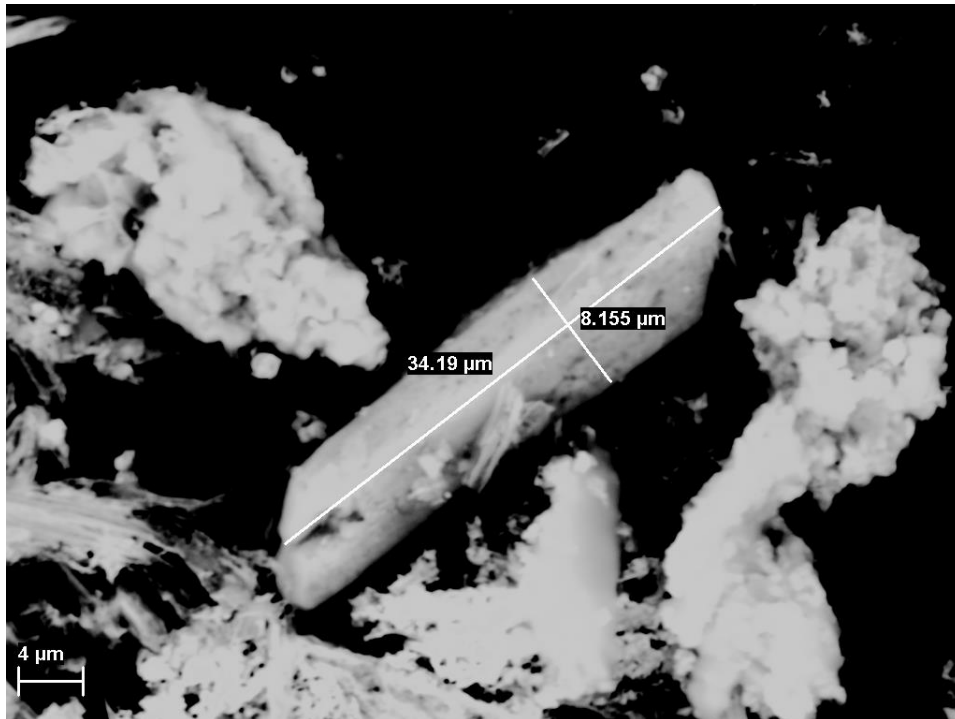
Lisa 9. Arheoloogiliste proovide pildid



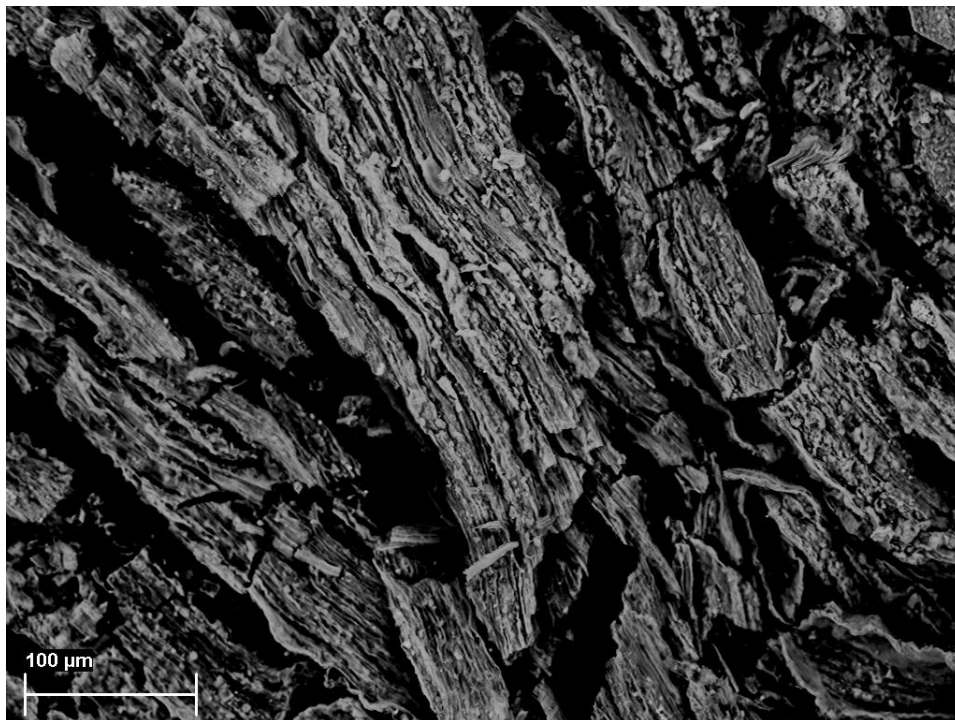
Pilt 1. SEM-iga tehtud pilt suurendusel 2070x. Pildil arheoloogilise proovi 145 prisma kujuline kaltsiumoksalaatkristall.



Pilt 2. SEM-iga tehtud pilt suurendusel 1800x. Pildil arheoloogilise proovi 40:1 kaltsiumoksalaatkristalli kild.



Pilt 3. SEM-iga tehtud pilt suurendusel 5050x. Pildil proovist 295:8 leitud kolmnurksete otstega püstprisma koos mõõtudega.



Pilt 4. SEM-iga tehtud pilt suurendusel 537x. Pildil arheoloogilise proovi 29:1 üldpilt. Võrreldes tänapäevastetaimedega on arheoloogilistes proovides erinevat mineraalseid elemente rohkem.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Roland Kesküla,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Arheoloogiliste niinekiudude määramine kaltsiumoksalaatkristallide abil ja võrdlusandmestiku koostamine, mille juhendaja on Riina Rammo,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Roland Kesküla

05.05.21