

Tartu Ülikool
Humanitaarteaduste ja kunstide valdkond
Ajaloo ja arheoloogia instituut
Arheoloogia osakond

Sandra Sammler

**PÕLETAMISE JA MATMISKESKKONNA MÕJU SÖESTUNUD
KAUN- JA TERA VILJADE ISOTOOPANALÜÜSIDELE:
IRU LINNAMÄE JUHTUMIUURING**

Magistritöö

Juhendaja: PhD, Ester Oras

Tartu 2023

SISUKORD

SISSEJUHATUS	4
1. MATERJAL.....	6
1.1. Eksperimentaalne materjal	6
1.2. Arheoloogiline materjal: Iru linnamäe taimejäänused	7
2. MEETOD	12
2.1. Isotoobid	12
2.2. Stabiilsete isotoopide massisuhete spektromeetria.....	13
2.3. Mida näitavad C ja N isotoobid ja massisuhted	15
2.4. Laboritöö kirjeldus	17
2.5. Varasemad kaun- ja teraviljade isotoopuuringud, sh saaste ja eeltötlus	19
3. EKSPERIMENTAALTÖÖ.....	24
3.1. I eksperiment: töötlemata ja põletamata teraviljad-herned	24
3.2. II eksperiment: erinevatel temperatuuridel ja aegadel põletatud proovid	24
3.3. III eksperiment: matmine rannikualale ja maismaale.....	26
3.4. IV eksperiment: töötlus	29
4. EKSPERIMENTIDE ANALÜÜSITULEMUSED	30
4.1. I eksperiment: töötlemata ja põletamata teraviljad-herned	30
4.2. II eksperiment: põletamine eri temperatuuridel ja eri aegadel	31
4.3. III eksperiment: matmine rannikualale ja maismaale.....	37
4.4. IV eksperiment: töötlus	43
5. IRU MATERJALI ANALÜÜSITULEMUSED	47
6. ARUTELU: VIKINGIAEGNE KAUN- JA TERAVILJA KASVATUS IRUS EKSPERIMENTAALANALÜÜSIDE VÕRDLUSEL	50
6.1. Maillardi reaktsioon ja eksperimentidega toimunud protsessid	50
6.2. Eksperimentide mõju teraviljade-herneste isotoopväärtuste põhitunnustele	52
6.2.1 $\delta^{13}\text{C}$ väärtused	53
6.2.2 $\delta^{15}\text{N}$ väärtused	53
6.2.3 C/N suhe	57
6.3. Juhtumianalüüs Iru näitel	59
6.3.1 $\delta^{13}\text{C}$ väärtused	59
6.3.2 $\delta^{15}\text{N}$ väärtused	60

6.3.3 C/N suhe	62
KOKKUVÕTE.....	64
KASUTATUD KIRJANDUS	66
SUMMARY	71
LISAD	

Lisa 1. Fotod.

Lisa 2. Eksperimentaalsete teraviljade-herneste põletamiskspereimentide tulemused.

Lisa 3. Eksperimentaalsete põletatud ja maetud teraviljade-herneste isotoopanalüüside tulemused.

Lisa 4. Töötlemata ja töödeldud isotoopanalüüside tulemused pärast matmist.

Lisa 5. Iru isotoopanalüüside tulemused.

SISSEJUHATUS

Käesolev magistritöö on jätk minu bakalaureusetööle „Iru kaun- ja teraviljade isotoopanalüüsid“ (2020). Magistritöös uurin, kuidas mõjutavad erinevad söestunud kaun- ja teraviljadega seonduvad ajaloolised ja tafonoomilised protsessid ning eeltöötlus laboris nende isotoopanalüüside väärtusi ning keemilist koostist.

Huvi teema vastu tuli probleemküsimustest, mis tekkisid bakalaureusetöös kasutatud taimematerjali isotoopanalüüside tegemisel. Nimelt tuvastasin toona oma mõõtmistulemustes teatavaid kõikumisi ja mõningaid kõrvalekaldeid kirjanduses esitatud taimejäänuste isotoopväärtustest C3 taimede $\delta^{13}\text{C}$ -29 – (-25) ‰; $\delta^{15}\text{N}$ $+/-1$ – 5 ‰; C/N kaunviljad u 9–16; C/N teraviljad u 18–54 (kohati ka 70 ja 90) (Fraser et al. 2011, 2013; Hartman et al. 2020; Sammler 2020; Styring et al. 2021; Vaiglova et al. 2014). See olukord tõstatas küsimuse, kas ja kuivõrd võivad erinevad looduslikud ja keemilis-füüsikalised protsessid mõjutada arheoloogiliste taimejäänuste isotoopväärtusi.

Oma bakalaureusetöös kasutasin Iru linnamäe teraviljadest-hernestest vaid väikest valimit. Magistritöös käsitlen aga kogu Irust analüüsitud materjali andmestikku. Lisaks analüüsisin eksperimentaalse töö käigus arvukalt kaasaegseid tera- ja kaunvilju. Samuti kasutan arheoloogiliste (Iru) teraviljade-herneste analüüsitulemusi ka oma töö eksperimentaalse osa arutelus.

Magistritöö peamised uurimisküsimused on:

- a) kas ja kuivõrd mõjutavad erinevad matmiseelsed ja -järgsed protsessid arheoloogiliste makrofossiilide isotoopanalüüside tulemusi?
- b) kas leiukeskkond mõjutab arheoloogiliste kaun- ja teraviljade isotoopväärtusi ja keemilist sisaldust?
- c) kas kaasaegsete eksperimentaalsete teraviljade-herneste mõõtmistulemused võiksid pakkuda uusi teadmisi Iru makrofossiilide kohta?

Töö eesmärkideks on:

- a) Mõista, kuidas mõjutavad erinevad looduslikud ja analüütilised protsessid (põlemine, matmiskeskkond ja eeltöötlus) kaun- ja teraviljade keemilist koostist ja isotoopväärtusi;

- b) analüüsida võimalikke taimejäänuste isotoopanalüüside ja nende tulemuste tõlgendamisega seonduvaid probleeküsimusi;
- c) panustada oma eksperimentide ning Iru söestunud taimematerjaliga mineviku taimekasvatuse mõistmisesse.

Käesolev töö koosneb kuuest osast: materjal, meetod, eksperimentaaltöö, eksperimentide analüüsitulemused, Iru materjali analüüsid ning arutelu kaun- ja teraviljade kasvatusest Iru näitel. Esimeses osas räägin lähemalt kasutatavatest eksperimentaalsete ja Irust pärinevate taimejäänuste taustast. Meetodi osas toon välja isotoopanalüüsidesega seonduva meetodika ja teen ülevaate sellest, mida on just taimejäänuste kontekstis selle meetodiga siia maani uuritud ja kuidas varem taimejäänustega eksperimenteeritud. Kolmas ja neljas peatükk keskenduvad mu enda poolt läbi viidud eksperimentidele ja nende analüüsitulemustele. Neljas peatükk keskendub Irust leitud söestunud kaun- ja teraviljade analüüsitulemustele, andes ülevaate kõigist 36 seni analüüsitud terast. Viimases peatükis sünteesin eksperimentaalse töö ja Iru taimejäänuste mõõtmistulemused ühtseks tervikuks, pakkudes eksperimentide käigus tuvastatud tähelepanekute põhjal alusel tõlgendusi Iru taimejäänuste arheoloogilisele materjalile.

Loodan et mu töö annab juurde teadmisi, kuidas erinevad looduslikud ja füüsikalise-keemilised protsessid mõjutavad söestunud taimse materjali isotoopanalüüsi. Samuti soovin panustada mineviku taimekasvatuse ning põllumajanduse mõistmisesse.

Soovin tänada sihikindla juhendamise ning mõistva suhtumise eest Ester Orast; Irust pärineva materjali otsimise ja valimise eest Sirje Hiidet (Tallinna Ülikool); eksperimentaalse materjali laenamise eest Märtn Rõõmussaart; isotoopanalüüsides tegemise eest Holar Seppa (TÜ geoloogia osakond); toimetustlike nõuannete eest kaastudengeid Marie Anna Blehnerit, Mairi Kaseorgu, Agnes Unti (TÜ ajaloo- ja arheoloogia osakond); Tarmo ja Anneli Kaseorgu ning õde Eleene Sammlerit, kes laenasid lahkelt oma aiapinnast; oma kõige suuremat tugigruppi – isa, ema ja teisi pereliikmeid, kelle toeta poleks seda tööd sündinud. Veel üleüldise toetuse ning motivatsiooni eest Elis Pärna, Karola Kiilmanni ning Mari Tõrva.

1. MATERJAL

Baltikumi ja Soome varase põllumajanduse algus on õietolmu järgi dateeritud V–VI aastatuhandesse. Vanim viljatera näide Eestist pärineb III at eKr – söestunud odratera Irust leitud nöörikeramika potikillult. Sama killu teisel pinnal olevat olnud ka odratera jäljend. Killu asukohta enam teada ei ole. Pronksi- ja rauaaegsest taimekasvatusest on jälgi rohkem. Uue nähtusena eristatakse keskmisel pronksiajal püsivaid põllusüsteeme – põllukivihunnikute väljad (nt Kõmsi) ja varased kamberpõllud (nt Saha-Loo, Proosa, Rebala). Leiumaterjali lisandusid erinevad põllutööriistad ning söestunud kaun- ja teraviljad. Peamiselt kasvatati ka pronksi- ning rauaajal nisu ja otra, kaasnesid ka kaer ja rukis (algselt küll umbrohuna). Rauaajast pärineb aina rohkem söestunud kaun- ja teravilju, mida on leitud näiteks Tartust, Rõugest, Otepäält, Irust ja mujaltki. (Kriiska et al. 2020: 177–178; Lang 1996; Tvauri ja Vanhanen 2016).

Minu töö uurimismaterjaliks on Iru arheoloogilistelt väljakaevamistelt leitud söestunud teraviljad-herned ning eksperimentaalsed terad. Eksperimentaalmaterjaliks valisin sordid, mida esineb arheoloogilistes kontekstides kõige enam s.o oder, nisu, rukis, hernes.

1.1. Eksperimentaalne materjal

Tänapäeva tera- ning kaunviljade kasvatusel on kaks suunda – taimede mahekasvatus ning taimede tavatootmine (mittemahekasvatus). Esimese puhul ei kasutata kahjurite, haiguste ja umbrohu tõrjeks sünteetilisi taimekaitsevahendeid, vaid näiteks ennetavaid või looduslikel protsessidel põhinevaid tõrjemeetodeid. Lisaks rakendatakse sobivaid külvikordi, soodustatakse kahjustajate looduslike vaenlaste esinemist, teostatakse mehhaanilist tõrjet või kasutatakse lubatud looduslike taimekaitsevahendeid. Tavatootmisel kasutatakse saagikuse edendamiseks ning kahjurite tõrjeks erinevaid väetisi ja sünteetilisi taimekaitsevahendeid. (Gamage et al. 2023, 1–3).

Antud töö eksperimentaalseks materjaliks on valitud mahetaimed, kuna muinasajal sünteetilisi taimekaitsevahendeid ei teatud. Mahedalt kasvatatud tera- ning kaunviljad on saadud Järvamaal asuvast Jändja küla Raismikuoja talu maheteraviljakasvatajalt Märtn Rõõmussaarelt.

1.2. Arheoloogiline materjal: Iru linnamäe taimejäänused

Arheoloogilised kaun- ja teraviljaleiud on Eestis üsna haruldased. Rauaaja söestunud teraviljaleidudest on ülevaate teinud Andres Tvauri ja Santeri Vanhanen (Tvauri ja Vanhanen 2016), kes peamiselt uurisid Tartu linnuse asulakoha materjali, aga lisaks sellele on nende väljaandes antud ülevaade ka rauaaegsetest taimejäänustest Kuusalu, Rõuge, Otepää, Soontagana, Valjala, Aindu, Linnaluuste, Tartu ja samuti Iru linnuste ja asulate materjalis.

Iru on Tallinna idapiiril asuv küla, mis asub Tallinna keskusest 10 kilomeetrit ida pool, Pirita jõe käärus. Sealolev linnus on neemiklinnus, mille keskvall jagab selle põhja- ning lõunaplatooks. Linnust kaitseb ühelt poolt Pirita jõgi ning teiselt poolt järsk põhjaplatoo (Indreko 1936: 1–2). Irust on leitud erinevat tüüpi ja eri perioodist muinasjäänuseid: nörkeraamika kultuuri asula, noorema pronksiaja kindlustatud asula ja rauaaja linnus (Lang 1996: 33–56; Lang 1985; Indreko 1936; Saadre 1938; Vassar 1938, 1958).

Esimesed arheoloogilised kaevamised toimusid linnamäel 1936.–1938. aastal Richard Indreko ja Artur Vassari juhtimisel. Selle perioodi vältel kaevati täielikult läbi põhjavall (Vassar 1938: 1). 1937. aastal juhtis kaevamisi Osvald Saadre, kelle juhatamisel tehti läbilõige ka lõunavallist (Saadre 1938).

Esmaseim täpsem Iru linnamäe kasutusaegade kronoloogilise jaotamise esitas 1939. aastal Artur Vassar, kes eraldas oma töös põhjavalli läbilõikes kolm kihistust:

- a) esimene ehk kõige vanem kiht, dateeritud keskmisesse rauaaega (450–800 pKr);
- b) teine 7.–8. sajandi kiht (eelviikingiaeg);
- c) kolmas viikingiaja kihistus (800–1050 pKr).

Vassar tõi esmakordselt välja ka pronksiaja lõpust või eelrooma rauaajast pärit kindlustatud asula kihi olemasolu (Vassar 1939). Edasi jätkusid arheoloogilised kaevamised 1952.–1958. aastatel, kui uuriti eelkõige keskvalja (Vassar 1958). 1987. aastal toimusid linnuse keskvallil täiendavad kaevamised Valter Langi juhtimisel (Lang 1987a; Lang 1996: 103), kes järgneva (1987a) põhjaliku uurimustöö tulemusena esitas viis linnuse keskmise ja noorema rauaaja asustusjärku:

1. põhjaplatoo I linnus (6.–7. sajand),

2. lõunaplatoo I linnus (umbes 6./7.–9. sajandi algus),
3. lõunaplatoo II linnus (9. sajand),
4. põhjaplatoo II linnus (umbes 10. sajand),
5. põhjaplatoo III linnus (10.–11. sajand), mis jäi ühtlasi ka selle viimaseks asustusjärguks.

Iru arheoloogilised teraviljad-herned pärinevad peamiselt 1936. aasta (3428, 4051 peanumbriga) ning 1952.–1958. aastate (4051, 00200, 00205) kaevamistelt (tabel 1.2.1) kuuludes I–II linnuseetapi asustusjätkudesse (8.–10. saj.), millele viitab 4051:150 oa peal (PSG492 projekti “Potid ja luud, lipiidid ja proteiinid: muistse toitumise uuringud biomolekulaararheoloogiaga” raames) tehtud süsinikdateering (eelviikingiaeg). Iru makrofossilide kogu koosnes viiest erinevast sordist (oder, nisu, rukis, hernes, uba). Materjali oli ühe pea- ja leiunumbri kohta mitu tera (tavaliselt 2–10). Analüüsiks uurimismaterjali kogudes peeti silmas, et terasid jääks piisavalt alles ja vajadusel saaks neid analüüsida ka tulevikus. Iru sortide mitmekesisus ning küllus olid ka peamised põhjused, miks materjal uurimiseks valiti. Samuti on see üks võtmemuististest hetkel käimasolevas projektis “Potid ja luud, lipiidid ja proteiinid: muistse toitumise uuringud biomolekulaararheoloogiaga” (PSG492).

Tabel 1.2.1. Töös analüüsitud Iru teraviljade-herneste peanumbrid, sordid ja leiukontekst (Indreko 1936; Saadre 1938; Vassar 1938, 1952, 1953).

Pea- ja leiunumber	Taimesort	Leiukontekst (millel teada)
3428:364	oder	Sanivnõutükk, süg. 16 cm.
3428:1060	oder	Viljaterad, põlenud, punkt D V-dast lõuna poole, s.t. läänevalli kivide alt põlenud kihist ja kivide vahelt. Põlenud kihi paksus u. 3–4 cm. Terad jätkuvad kivide all põhja suunas.
3428:1060	hernes	Viljaterad, põlenud, punkt D V-dast lõuna poole, s.t. läänevalli kivide alt põlenud kihist ja kivide vahelt. Põlenud kihi paksus u. 3–4 cm. Terad jätkuvad kivide all põhja suunas.

3428:1060	nisu	Viljaterad, põlenud, punkt D V-dast lõuna poole, s.t. läänepooli kivide alt põlenud kihist ja kivide vahelt. Põlenud kihi paksus u. 3–4 cm. Terad jätkuvad kivide all põhja suunas.
3428:1091 ja 1092	rukis	1091 – Savinõutükke, E V-dast SE olevast müürinurkade seesmisest otsast söe ja tuhakihi pealt ja seest, väga segamini varisenud kividega, mitte ühes tasapinnas täiesti või pideva lademena. Siit ka palju viljateri. 1092 – Viljateri siin vähe, ainult mõni üksik.
3428:1091 ja 1092	nisu	1091 – Savinõutükke, E V-dast SE olevast müürinurkade seesmisest otsast söe ja tuhakihi pealt ja seest, väga segamini varisenud kividega, mitte ühes tasapinnas täiesti või pideva lademena. Siit ka palju viljateri. 1092 – Viljateri siin vähe, ainult mõni üksik.
3428:1091 ja 1092 juurest	oder	1091 – Savinõutükke, E V-dast SE olevast müürinurkade seesmisest otsast söe ja tuhakihi pealt ja seest, väga segamini varisenud kividega, mitte ühes tasapinnas täiesti või pideva lademena. Siit ka palju viljateri. 1092 – Viljateri siin vähe, ainult mõni üksik.
3428:1129	nisu	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129	oder	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129	nisu	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129	hernes	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129a	hernes	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129a	oder	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1129a	nisu	Põlenud herved ja pähklikoor, tulid otsvalli siseküljelt varisenud osa alt, alumise põlemiskihi seest kaunis laias ulatuses. Herneid esines rohkesti just siseosa pool ja vastu ida-lõuna nurka.
3428:1300	nisu	Viljaterad D V-dast kuni 1,5 m W poole oleva joone läbivõtmisel. N poolelt tuli neid vähem. Need on hilisemast kaevamisest,

		Jasnetsky lääneristlõikest N poole. Põlenud massi ja lubjastunud põlemisjäänused.
3428:1300a	oder	Viljaterad D V-dast kuni 1,5 m W poole oleva joone läbivõtmisel. N poolelt tuli neid vähem. Need on hilisemast kaevamisest, Jasnetsky lääneristlõikest N poole. Põlenud massi ja lubjastunud põlemisjäänused.
3428:1300a	nisu	Viljaterad D V-dast kuni 1,5 m W poole oleva joone läbivõtmisel. N poolelt tuli neid vähem. Need on hilisemast kaevamisest, Jasnetsky lääneristlõikest N poole. Põlenud massi ja lubjastunud põlemisjäänused.
3428:1300c	hernes	Viljaterad D V-dast kuni 1,5 m W poole oleva joone läbivõtmisel. N poolelt tuli neid vähem. Need on hilisemast kaevamisest, Jasnetsky lääneristlõikest N poole. Põlenud massi ja lubjastunud põlemisjäänused
3428:1300c	oder	Viljaterad D V-dast kuni 1,5 m W poole oleva joone läbivõtmisel. N poolelt tuli neid vähem. Need on hilisemast kaevamisest, Jasnetsky lääneristlõikest N poole. Põlenud massi ja lubjastunud põlemisjäänused.
4051:50	oder	Iru linnuse keskvalli lääneots. Viljaterad, söestunud, süg. 35 cm. B/5.
4051:50	hernes	Iru linnuse keskvalli lääneots. Viljaterad, söestunud, süg. 35 cm. B/5.
4051:54-52	oder	30 cm sügavuses sütt. D/0.
4051:124	oder	Viljaterad, söestunud, süg. 50 cm. A/4.
4051:125	oder	Viljaterad, söestunud, süg. 50 cm. A/4.
4051:150	uba	Põldoad, söestunud, sügavus 100 cm. D/0.
4051:429	oder	Söestunud viljateri, süg. 97 cm.
4051:1038	oder	Söestunud viljateri, ruut G1 vahelt kolde äärest.
4051:1140	oder	Savinõutükke ja söestunud viljateri, H4 põhja-kirde suunas kolde vasakpoolse osa kivide vahelt ja alt.
4051:1140	hernes	Savinõutükke ja söestunud viljateri, H4 põhja-kirde suunas kolde vasakpoolse osa kivide vahelt ja alt.
4051:1140	rukis	Savinõutükke ja söestunud viljateri, H4 põhja-kirde suunas kolde vasakpoolse osa kivide vahelt ja alt.
4051:1142	oder	Söestunud viljateri ja mullaproov nr.17 I4 loodepoole, kolde lääneservast kivide alt, süg. 100–110 cm.
4051:1142	hernes	Söestunud viljateri ja mullaproov nr.17 I4 loodepoole, kolde lääneservast kivide alt, süg. 100–110 cm.
4051:1142	rukis	Söestunud viljateri ja mullaproov nr.17 I4 loodepoole, kolde lääneservast kivide alt, süg. 100–110 cm.

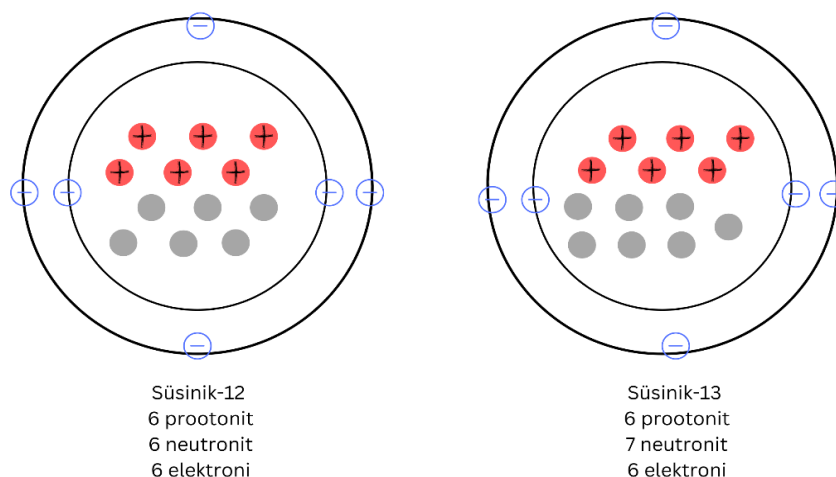
4117:141, 143	nisu	Linnuse läänejalami terrassil leiduvast asulast.
00200 ja 00205	oder	9. sajandi oder. Iru 1952 ja 1955, Rašinsi karp.

2. MEETOD

2.1. Isotoobid

Isotoobid on teatud keemilise elemendi aatomi tüübid. Aatomid erinevad üksteisest massiarvu (A) poolest. Massiarv on aatomituumas olevate prootonite ja neutronite (N) koguarv. Kui prootonid on positiivse laenguga ning nende arv aatomi tuumas määrab laenguarvu (Z), siis neutronid on laenguta, kuid omavad siiski massilist väärtust. Aatomi massiarvu on võimalik leida valemi abil ($A = Z + N$). Ühe ja sama elemendi isotoopidel on elektrone ning prootoneid ühepalju, kuid erineb nende aatomituumas olevate neutronite arv (joonis 2.1.1.), ja seetõttu ka molekulmass.

Süsinik-12 ja süsinik-13 isotoobid



Joonis 2.1.1. Süsinik-12 ja süsinik-13 isotoopide skeem (autori joonis).

Isotoope on kahte tüüpi – mittestabiilsed ja stabiilsed. Mittestabiilne isotoop on radioaktiivne ning ajas muutuv – nt radioaktiivne ^{14}C isotoop, mida kasutatakse dateerimisel. Stabiilne isotoop ei ole radioaktiivne ning on püsiv (Sharp 2017: 6–7). Stabiilsete isotoopide puhul uuritakse arheoloogias peamiselt vesinikku (H), hapnikku (O), süsinikku (C) ja lämmastikku (N) (Sepp 2013: 5), täpsemalt nende elementide erinevat isotoopide fraktisoneerumist erinevates biokeemilistes ja füüsikalistes

protsessides. Isotoopide fraktsioneerumiseks nimetatakse erinevaid keemilisfüüsikalisi protsesse (nt ainevahetus), mille käigus kergemad ja raskemad isotoobid jaotuvad väiksemateks lähedaste füüsikaliste omadustega portsjoniteks (ehk fraktsioonideks). Fraktsioneerumine toimub igal pool meie ümber mistahes ümbritsevas keskkonnas (Sharp 2017: 5–6). Erinevate keemiliste elementide isotoopväärtusi ning isotoopide massisuhteid mõõtes on võimalik teha järeldusi näiteks inimeste päritolukeskkonna või toitumismustrite kohta.

2.2. Stabiilsete isotoopide massisuhete spektrometria

Käesoleva töö keskmeks on isotoopanalüüsid, kasutades selleks EA-IRMS (*Elemental Analyser–Isotope Ratio Mass Spectrometry* ehk elementanalüüsi – isotoopide massisuhete spektrometria) seadet, milles on omavahel ühendatud elementanalüüs ja isotoopide massispektroskoopiline analüüs.

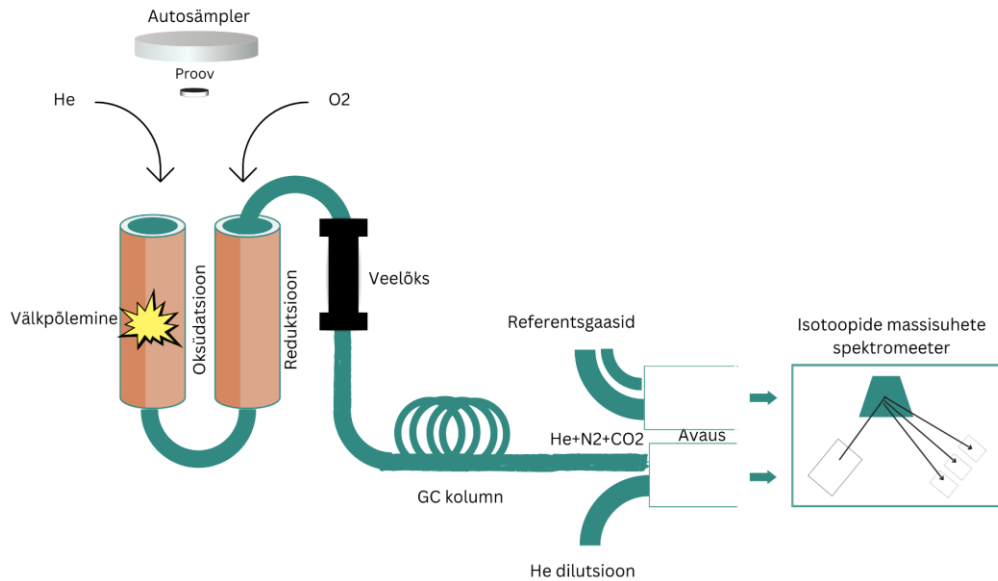
Analüüsimaterjaliks võib olla orgaaniline vm materjal, näiteks vesi, geoloogilised pinnaseproovid või arheoloogiline materjal. Analüüsiga määratakse proovi elemendiline kui ka isotoopiline koostis. Teisisõnu saab analüüsi abil: a) määrata, milliseid keemilisi elemente ja kui palju (mahuprotsent) neid elemente proovis esineb; b) leida proovis esinevate sama elemendi erinevate isotoopide fraktsioonid ja arvutada nende isotoopväärtused.

Järgnevalt suunatakse gaasid elementanalüüsiaatorist mass-spektrometrise (joonis 2.2.1.).

Mass-spektrometri analüüsi protseduur on järgnev:

- a) vedeliku, tahke aine või gaasi kujul proov sisestatakse massispektrometria aparatuuri ja aurustatakse;
- b) ühendid ioniseeritakse mõne ioniseerimismeetodiga (näiteks elektronionisatsioon);
- c) ionisatsiooni tulemusena tekivad elektronide lisandumise või eemaldamise teel laetud osakesed (ioonid);
- d) ioonid eraldatakse elektromagnet- või magnetväljade abil sõltuvalt nende massi ja laengu suhtest;

- e) ionide signaali muundamine kvantitatiivse meetodiga;
- f) saadud signaalist koostatakse mõõtmise graafiline väljendus (massispekter).
(Bhardwaj ja Hanley 2014)



Joonis 2.2.1. EA-IRMS masina tööskeem.

EA-IRMS süsteemi täpsuse kontrollimiseks ja analüüsitulemuste kalibreerimiseks on vaja ka teadaolevate ja konstantsete isotoopväärtustega standardeid ehk võrdlusmaterjali. Selleks kasutatakse Rahvusvahelise Aatomienergia Agentuuri (IAEA) poolt pakutavaid rahvusvahelisi standardeid (nt IAEA, N2). Neid standardeid kasutavad kõik laborid üle maailma ja seetõttu on võimalik ka erinevates laborites analüüsitud proove omavahel võrrelda. Laborites on kasutusel ka sisestandardid (nt UREA), et kontrollida mõõtmisinstrumenti stabiilsust. Standardeid on vaja ka mõõtmistulemuste saamiseks, sest nende abil jälgitakse, kui palju on proov standardiga võrreldes raskemast isotoobist küllastunud. Mida negatiivsem tulemus, seda rohkem on see raskemast isotoobist vaesunud (Sepp 2013: 5–6).

Käesolevas töös mõõdeti EA-IRMS masina abil süsiniku ja lämmastiku stabiilseid isotoope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) ning $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}$) ning arvutati välja eelmainitud elementide omavahelised massisuhted (protsentuaalne maht proovis). Mõõtmisel kasutati standarditena alljärgnevaid rahvusvahelisi standardeid: süsinikule IAEA-CH3 ja IAEA-CH6 ning lämmastikule N1, N2 ja USGS25). $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ tulemuste leidmiseks kasutatakse järgnevat valemit (esimesena esitatud üldvalem ning teisena näide $\delta^{13}\text{C}$ järgi) (Skrzypek et al. 2022):

$$\delta_B\left({}^i\text{E}/{}^j\text{E}, \text{P}\right) = \frac{R_{\text{proov}}\left({}^i\text{E}/{}^j\text{E}\right)}{R_{\text{standard}}\left({}^i\text{E}/{}^j\text{E}\right)} - 1$$

$$\delta_{\text{VPDB}}\left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}, \text{P}\right) = \frac{R_{\text{P}}\left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}\right)}{R_{\text{VPDB}}\left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}\right)} - 1$$

EA-IRMS-i analüüse teostas Tartu Ülikooli geoloogia osakonna spetsialist Holar Sepp.

2.3. Mida näitavad C ja N isotoobid ja massisuhted?

Taimede makrofossiilide $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ väärtuste ja C/N massisuhte abiga on võimalik saada informatsiooni taimekasvatuse praktikate ja päritolu kohta.

$\delta^{13}\text{C}$ väärtus tuleneb kahe enimlevinud süsiniku isotoobi omavahelisest suhtest (^{13}C ja ^{12}C), mis taimede puhul kõnelevad fotosünteesiga seonduvatest protsessidest ja taimede pärinemise keskkonnast. Erinevates keskkondades kasvavad erisugused taimed, nt parasvöötmelises kliimas kasvavad C3 taimed (nt nisu, oder) ja soojemates ning troopilisemates vööndites kasvavad C4 (nt hirss, mais) taimed. Nende taimede erinevus tuleneb CO_2 fikseerimisest fotosünteesi ajal, mis kajastub ka nende $\delta^{13}\text{C}$ väärtustes (Furbank ja Taylor 1995: 797–798; Lloyd and Farquhar 1994; O’Leary 1981).

Fotosünteesi eesmärgiks on muuta erinevate protsesside abil õhust võetud süsinik glükoosiks. C3 taimedes seob taim süsinikdioksiidi läbi Calvini tsükli. Calvini tsükli nimetus tuleneb fotosünteesis toimuvast RuBisCo protsessist. Ensüüm RuBP (ribuloos-1,5-bisfosfaat) seob õhulõhede abil atmosfäärist omastatud CO_2 ning tekib 3-fosfoglütseraat ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{RuBP} \rightarrow 3\text{-fosfoglütseraat}$). Kuivemates tingimustes kasvavate C4 taimede fotosünteesi protsess on keerulisem. C4 taimes toimub gaaside

vahetus lehe õhulõhede kaudu. Õhulõhedest saab CO₂ sisse ning eraldub vesi. Kuivemas kliimas peab taim hoiduma veepuudusest ning selle vältimiseks sulgeb C4 taim oma lehtedes olevad õhulõhed. Kuivade tingimustega kohanemiseks on C4 taimedel RuBP asemel PEP (fosfoenoolpüruvaat) karboksülaas, millel on kolm süsinikku. Kui PEPC (fosfoenoolpüruvaat karboksülaas) ühineb süsinikdioksiidiga, siis tekib neljane süsinikuühend. Sellest tuleneb ka C4 taime nimetus (Furbank ja Taylor 1995: 797–798; Lloyd and Farquhar 1994; O’Leary 1981).

C3 taimede $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused on enamustes uurimustes jäänud vahemikku -29–(-25) ‰. C4 taimede $\delta^{13}\text{C}$ väärtused aga keskmiselt -14‰ ja on seega C3 taimedest kõrgemad (nullipoolsemad) (O’Leary 1981; Fraser et al. 2011, 2013; O’Leary 1981; Sammler 2020).

$\delta^{15}\text{N}$ väärtused tulevad kahe stabiilse lämmastiku isotoobi omavahelisest suhtest (^{15}N ja ^{14}N). Kõige rohkem annab lämmastik teavet organismi paiknemisest toiduahelas (troofiline tasand). Mida kõrgem on $\delta^{15}\text{N}$ näit, seda kõrgemal toiduahelas organism paikneb, sest tarbides toiduahela madalamal astmel paiknevaid organisme tarbitakse ka teiste lämmastikku. Madalamad näidud tõestavad, et organism asub troofilise tasandi esimesel lülil ning on autotroof ehk taim (Cartigny ja Busigny 2018: 10–11). Teraviljadele iseloomulikud $\delta^{15}\text{N}$ väärtused on võrreldes loomadega madalamad ja peaksid jääma +/-1–5‰ vahemikku (Fraser et al. 2011: 2802; Mueller-Bieniek et al. 2019: 10). Taimede puhul võivad olla kõrgemad $\delta^{15}\text{N}$ väärtused seotud väetamisega (Fraser et al. 2011: 2790–2793), kuid kõrgemaid $\delta^{15}\text{N}$ tulemusi võivad tekitada ka muud faktorid nt põletamine ja olnevalt matmiskeskkonnast ka seal olevad organismid (Fraser et al. 2013; Hartman et al. 2020: 9–10; Styring et al. 2013).

Veel saab mõõta süsiniku ja lämmastiku massisuhet. C/N massisuhte järgi saab tuvastada, kas taim on karbohüdraatide (süsivesikute ehk rohkem süsinikku sisaldav) rikkam või proteiinide (valgu ehk rohkem lämmastikku sisaldav) rikkam. Kaunviljades (hernes, uba) on rohkem proteiini ning teraviljades (nisu, oder) on rohkem süsivesikuid. See kajastub ka elementide protsentuaalses esinemises konkreetses proovis (C/N massisuhe). Mida kõrgem on C/N, seda rohkem on proovis võrreldes lämmastikuga süsinikku ning seega seda karbohüdraatide rikkam on taim. Madal C/N tulemus viitab suuremale proteiini kogusele (Zheng 2009).

C/N suhte arvutamiseks kasutatakse järgnevat valemit:

$$\frac{C}{N} = \frac{C\%}{N\%} \times \frac{14}{12}$$

Omavahel tuleb jagada süsiniku ja lämmastiku protsentuaalsed massisuhted ning saadud jagatise omakorda korrutada ^{14}N ja ^{12}C aatommassiarvude jagatisega. Seda seetõttu, et looduses on enimlevinud isotoopideks lämmastiku puhul ^{14}N isotoop ja süsiniku puhul ^{12}C .

Näide.

$$\text{Nisu (8 h - 230°C)} = \frac{44,53}{1,77} \times \frac{14}{12} = 29,35$$

2.4. Laboritöö kirjeldus

Siin peatükis kirjeldan isotoopanalüüside tegemise käiku ning toon välja olulisemad sammud, mida peaks selle töö protsessis järgima.

Esimese etapina uhmerdasin Tartu Ülikooli arheoloogia ning geoloogia osakonna laborites nii arheoloogilised kui eksperimentaalsed söestunud kaun- ja teraviljad. Uhmerdamine on oluline, kuna isotoopanalüüsiks on vaja võimalikult ühtlaselt homogeniseeritud (ühtlast ning peenikest) puru. Seejärel kaalusin Iru teradest saadud pulbrid, kuna materjali oli piiratud koguses ning seeläbi sain paremini planeerida järgnevad analüüsietapid. Kaalusin analüüsiks vajalikku materjali umbes 20–30 mg, millest isotoopanalüüsiks oli vaja 2 mg (1 mg proovi ja 1 mg duplikaadi jaoks) proovi. Varuga kaalumise oli oluline juhuks, kui proovi või duplikaadiga peaks midagi eri analüüsietappidel juhtuma, siis oleks võimalik sooritada uus mõõtmine. Eksperimentaalse materjali puhul valisin olenevalt sordist mitu sama eksperimendi tera (samadel tingimustel põletatud ja maetud), et määrata põllul kasvanud teraviljade-herneste keskmised isotoopväärtused ning C/N massisuhted. Pärast kaalumist pakendasin saadud ja kaalutud pulbri fooliumisse ning hoiustasin minigrip-kotis.

Teine etapp toimus Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laboris, kus pakkisin ühtlaseks uhmerdatud taimejäänuste puru spetsiaalsetesse tinakapslitesse. Nagu eelnevalt mainitud, siis on EA-IRMSi süsteemi analüüside korrektseks sooritamiseks vaja $1 (\pm 0,1)$ mg proovi. Igast tera- ja kaunvilja proovist oli vaja teha ka duplikaat (või võimalusel mitu), et oleks võimalik kahte proovitulemust omavahel võrrelda ning kontrollida tulemuste õigsust (korratavust, mõõtmistulemuste kattuvust) mitme proovi väärtuste põhjal. Iru materjali puhul tegin samast materjalist duplikaadid, ekperimentaalsetest taimejäänustest tegin kas kaks või kolm kordusproovi (kuna materjali oli võimalik rohkem kasutada). Seejärel asetasin pulbri väikesesse tinast kapslisse ning pakendasin selle kompaktselt pintsettide ning spaatli abiga. Pakkimise puhul veendusin, et kapslisse ei jääks õhku ning kapsel oleks pakkimise lõpuks terve (pakitud puru ei pudeneks välja), sest need aspektid võivad mõjutada mõõtmistulemusi. Edasi paigutasin kapsli proovikarpi, kus igale proovile oli oma hoiustusruum (nummerdatud horisontaalselt, ja tähtedega märgitud vertikaalselt). Kaalutud tulemused märkisin Microsoft Exceli tabelisse, et hiljem saaks viia Exceli tabelisse märgitud tulemused kokku proovikarpi asetatud proovide mõõtmistulemustega. Konkreetseid proovide kaalusid kasutati hiljem C ja N massiprotsendi määramisel.

Pakkimisel oli oluline tagada proovide puhtus ning kanda nitriilkindaid, kuna nahapinnalt võib eralduda orgaanikat, mis mõjuks proovi reostusena ning annaks proovidele valed või ebatäpsed tulemused. Pärast iga proovi puhastasin töövahendid piiritusega, kuna muidu võis uue proovi kaalumisel sattuda eelmise proovi materjal uude analüüsi ning muuta selle tulemust. Tinakapsel pidi olema suletud ja pakitud õhuvabalt ning pressitud kompaktselt palliks või kuubiks, sest kapslisse jäänud õhk muudaks mõõtmistulemuste massi protsentuaalset tulemust. Lisaks tuli arvestada, et kapsel ei tohtinud olla pakendatud liiga lamedalt või laialivalguvalt, kuna see võib ummistada automaatproovivõtja, mille tagajärjel ei saa masin proovi kätte, peatab kogu tööprotsessi, võib esineda proovide segunemisi, mille tulemuseks on proovikadu .

Pärast pakkimist läksid proovid EA-IRMS masinasse, mille käsitlemisega tegeles Holar Sepp. Saadud mõõtmistulemused – kõigi proovide isotoopväärtused ja C ning N massiprotsendid – edastasti MS Exceli tabeli kujul.

Viimasena tegin mõõtmistulemuste andmeanalüüsi, milleks kasutasin MS Exceli abi. Arvutasin välja iga proovi ja selle duplikaatide keskmise (*average*) ja standardhälbe (*standard deviation - STDEV*). Proovide keskmistatud tulemus oli oluline, et ma saaksin iga proovi kohta tulemuse, mis ei baseeruks vaid ühel proovil. Standardhälve kajastab aga mitme proovi (antud juhul duplikaatide) mõõtmistulemuste omavahelise kõikumise vahemiku, sh mida väiksem on kõikumine, seda täpsem on analüüsitulemus.

Analüüsi käigus söestunud teraviljad ja hernerid hävisid, aga uhmerdatud materjali on piisavalt alles, et vajadusel analüüsi korrata.

2.5. Varasemad kaun- ja teraviljade isotoopuuringud, sh saaste ja eeltöötlus

Taimejäänuste isotoopanalüüside tulemuste paremaks mõistmiseks on varasemalt tehtud erinevaid uurimusi nii arheoloogiliste kui kaasaegsete terade peal, s.h viimastega ka eksperimenteeritud.

Rebecca Fraseri jt artiklis (Fraser et al. 2011), uuriti erinevates riikides kasvanud kaunvilju, teravilju ning õistaimi. Katse eesmärgiks oli välja selgitada väetamise mõju taimede isotoopanalüüside tulemustele. Eksperimendis oli teraviljadest esindatud odra- ja nisuterad ning kaunviljadest hernerid. Taimi kasvatati 20 t/ha veisesõnnikuga väetatud pinnasel, 35 t/ha väetatud pinnasel ja mitteväetatud pinnasel. Kõikidel taimedel sooritati isotoopanalüüsid ning leiti $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ väärtused ja C/N massisuhted.

Tulemused näitasid, et väetamine kajastus teraviljade kõrgemates $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes. Erandiks olid kaunviljade väärtused. Näiteks hernes ja uba on liblikõielised taimed, millel on juurtes mügarbakterid, mis seovad õhust molekulaarset lämmastikku ning muudavad selle (enne taime varustamist) ammoniaagiks. Lämmastiku sidumine toimub looduses mikroorganismide (tsüano- ja asotobakterid), UV-kiirguse ja välgu kaasabil, inimtegevuse tagajärjel (lämmastikuväetiste tegemisel) ja tahtmatult mitmesugustes põlemisprotsessides (Fraser et al. 2011). Selleks, et kaunviljade $\delta^{15}\text{N}$ väärtus kõrgeneks oleks sõnnikut või läga vaja umbes 70 t/ha kohta, mis on suur kogus (Treasure et al. 2015).

Põllumajanduses pole tavaks lämmastikväetise ega ka sõnnikuga liblikõielisi taimi väetada, just juurtega seotud mügarbakterid tõttu, kes elavad liblikõielistega sümbioosis ning seovad õhust molekulaarset lämmastikku. Fraseri ja teiste (2011: 2803)

eksperimentis tuli ka välja, et herneste $\delta^{15}\text{N}$ väärtuseid väetamine oluliselt ei mõjuta. Võib arvata, et see tuleneb asjaolust, et taim ei omasta väetatud maapinnas olevat lämmastikku, kuna saab endale vajaliku lämmastiku ise kätte. Seega oleks kaunviljade puhul vaja väga intensiivset väetamist, et see väljenduks ka $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes.

Kaunviljadest on tehtud ka eraldi eksperiment Hartmani jt (2020) uurimuses, et selgitada, kuidas võivad põletamine ja bakterid mõjutada just proteiini- ehk lämmastikurikkaid taimi. Eksperimenti jaoks valiti välja läätsed kolmest erinevast kontekstist – tänapäevased harilikud Ida-Vahemere ääres kasvanud läätsed, rauaaegsed Tel Dorist (Iisrael) pärinevad söestunud läätsed ja neoliitikumist kuni Pärsia aegadeni ulatuvad Levanti (praeguse Iisraeli, Liibanoni ja Süüria lääneosa) söestunud arheoloogilised läätsed. Tänapäevaste läätsede peal tehti põletamiseksperiment, kus põletati läätsesid kahe tunni jooksul 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C ja 400°C kuumuses, et saavutada samasugune põletusaste nagu arheoloogilistel läätsedel. Eelnevalt ja pärast iga vastava temperatuuri juures põletamist tehti läätsedest isotoopanalüüsid. Lisaks läätsedele tehti võrdluseks isotoopanalüüsid ka arheoloogilistele teradele. Enne analüüside läbi viimist, tehti nende puhastamiseks erinevaid keemilisi meetodeid kasutades eeltöötlus.

Tulemused näitasid, et põlemisprotsess ja selle tagajärjel tekkiv Maillard'i reaktsioon (Hastrof ja Deniro 1985; Hartman et al. 2020) aitas kaasa terade säilimisele. Maillard'i reaktsioon on nii öelda pruunistumisreaktsioon. See tekitab toiduvalmistamise käigus maitse ja aroomi (vt täpsemalt peatükk 6.1.). Lisaks tuvastati, et Tel Dori läätsedel olid kõrgemad, kaunviljadele mittemoelised $\delta^{15}\text{N}$ (2–4‰) väärtused. See on problemaatiline, kuna liblikõieliste lämmastikusidumise tõttu peaksid $\delta^{15}\text{N}$ tulemused jääma nulli või +/- (1–2)‰ ümber (Hartman et al. 2020; Sammler 2020). Isegi väetamise puhul ei saa tulemused olla eriti kõrged, sest sel juhul oleks vaja väga suurt kogust sõnnikut (Treasure et al. 2016). Tel Dori läätsede kõrged tulemused peavad seega olema seotud millegi muuga.

Hartmani jt artikkel keskendub eelkõige bakterite mõjule taimele. Selle uurimiseks võeti Tel Dori läätsedelt arheoloogilised DNA proovid ning võrreldi neid tänapäevaste läätsedega, mida oli kaks aastat ühtemoodi hoiustatud. Tel Dori läätsedelt leiti erinevaid bakterirühmade DNAd, mis olid eelkõige seotud mereliste bioomidega ja jõudsid

sadamakoha setetesse tõenäoliselt meresprei kaudu. See võiks ka seletada võimalikku kõrgemat $\delta^{15}\text{N}$ väärtust neil läätsedel.

Veel on tehtud nisu põletamiseksperimente (Styring et al. 2013). Eksperimentaalsed nisuterad valiti välja Suurbritannias kasvatatud terade seast, seejärel põletati neid 230°C juures 2, 4, 8 ja 24 h. Eelnevalt ja pärast iga nimetatud ajavahemiku möödumist tehti isotoopanalüüsid, mis näitasid $\delta^{13}\text{C}$ puhul kerget ning ebaolulist muutust ja $\delta^{15}\text{N}$ -i väärtuste kõrgenemist põletusaja kasvades.

Arheoloogilisi terasid analüüsiti ka FT-IR¹, GC² ja ¹³C NMR³ meetodil, mis näitasid erinevusi tänapäevaste teradega – arheoloogiline nisu koosnes üleni aromaatselt süsinikust, nende lämmastiku protsentuaalne kogus oli võrreldav eksperimentaalterade lämmastikukogusega (pärast 24 tunnist põletamist) ning neis oli promilliliselt vähem aminohappeid. Need muutused võivad tuleneda erinevatest asjaoludest. Näiteks võis see seotud olla Maillardi reaktsiooni jätkumisest (ümbritseval temperatuuril) pärast mattumist, mistõttu alküülne süsinik jätkas aromaatselt süsinikuks (melanoidideks) muutumist. Põhjendus võib olla ka, et arheoloogiliste terade kuumus põlemisel oli kõrgem kui 230°C või mullas olevad mikroorganismid kasutasid osasid aminohappeid enda ainevahetuseks.

Fraser jt (Fraser et al. 2013) on samuti kirjutanud artikli, mis võtab kokku põletamise, matmise kui ka keemilise eeltötluse mõjud tänapäevastele tera- ning kaunviljade isotoopanalüüside tulemustele. Uurimuses läbi viidud põletuseksperimentis kuumutati kaun- ja teravilju 230 kraadi juures 2, 4, 8 ja 24 tundi. 250 ja 270 kraadi juures 6 tundi ning 300 kraadi juures 2 või 6 tundi. Samuti katsetati kuumutamist 400 kraadi juures 2 või 6 tundi. Matmiseksperimenti käigus maeti kaun- ja teraviljad (eelnevalt 230 kraadi juures 24 tundi põletatud) 6, 12, 18 või 24 kuuks aiapinnasesse. Lisaks vaadeldi ka keemilise ABA (*acid-base-acid* – hape-alus-hape) töötamise mõjusid nii arheoloogilistel kui tänapäevastel taimsetel makrofossiilidel. Eksperimentide ning isotoopanalüüside

¹FT-IR (Fourieri teisendusega infrapunaspektroskoopia) analüüs või spektroskoopia on analüütiline meetod, mida kasutatakse orgaaniliste, polümeerse ja mõnel juhul anorgaaniliste materjalide tuvastamiseks.

²GC ehk gaasikromatograafia on analüütiline meetod, mis eraldab molekulide segu üksikuteks komponenditeks ning määrab kvantitatiivselt iga komponendi.

³NMR (Nuclear Magnetic Resonance) tuumamagnetresonants spektroskoopia määrab, millised aatomid proovis esinevad, kui palju neid on, milline on aatomeid ümbritsev keskkond, proovi koostis, selle puhtus ning molekuli struktuuri.

tulemustest ilmnes, et suurimad muutused toimusid põletamise tagajärjel, mil $\delta^{15}\text{N}$ väärtused tõusid. Nii matmine kui ABA töötlus nende uurimuses suuremaid muutusi isotoopväärtustes kaasa ei toonud.

Veel on spetsiifilisemalt uuritud erinevate keemiliste töötluste mõju nii söestunud arheoloogilistele kaun- ja teraviljadele kui ka tänapäevastele taimedele Vaiglova jt (2014).

Artiklis käsitleti peamiselt kolme küsimust:

- a) Kas erinevad puhastamiseks kasutatavad eeltötluse meetodid mõjutavad isotoopanalüüsi samamoodi;
- b) kuidas eemaldada saasteaineid (karbonaat, nitraat ja humiidhapet) söestunud taimematerjalist;
- c) milliste varem kasutatud keemilise töötluste meetoditega on võimalik seda saavutada?

Analüüsiks valiti erinevad söestunud arheoloogilised (Çatalhöyük) ning tänapäeva kaun- ja teraviljad. Kaasaegseid terasid põletati eelnevalt 24 h 230°C juures. Seejärel prooviti mõlemate peal kuut erinevat keemilist töötlust: nelja erineva keemilise tugevusega alus- hape-alus (vesinikkloriid ja naatriumhüdrosiid) töötlusted; töötlus ainult vesinikkloriidiga; töötlus destilleeritud veega (Milli Q) ultrasonifikaatoris. Järgmise etapina materjal homogeniseeriti ning kasutati erinevaid keemilisi kunstlikke saastamisviise, et hiljem kindlaks teha erisuguste keemiliste töötluste mõju saaste eemaldamisele. Tulemustest ilmnes, et $\delta^{13}\text{C}$ väärtused olid töödeldud ja töötlemata proovide vahel eristamatud. Erinevuse puudumine töötlemata ja töödeldud proovide vahel võis olla tingitud ühest kolmest põhjusest – eemaldatud materjal ei mõjutanud oluliselt $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi, ühegi eeltötlusega ei õnnestunud saastet eemaldada või oli tegemist juba algselt mittesaastunud taimedega. $\delta^{15}\text{N}$ väärtused muutusid seevastu madalamaks töödeldes neid tugevama mõjuga hapetega. Eelnev tulemus võis olla tingitud sellest, et materjal oli saastunud ning tugevamad töötlusted täitsid oma eesmärgi, või oli tegemist just liiga tugevate töötlustega, mis põhjustasid söestunud taimse materjali ^{15}N -ga rikastatud komponentide kadumise. Parimaks töötluseks pidasid autorid keemilist töötlust 0,5 M HCl lahuses 80°C juures (30 minuti jooksul või kuni paisumise lõppemiseni), millele järgnes kolm loputust Milli Q veega.

Ka Poolas on uuritud arheoloogilisi söestunud viljaterasid. Põhja- kui ka Lõuna-Poolas uuriti kokku 18 arheoloogilist leiukohta (Mueller-Bieniek et al. 2019: 1) ning selgitati $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ väärtuste põhjal välja, kas muinasajal taimi väetati, milline võis olla päikese kättesaadavus, kuidas põllumajandus sel ajal muutus ning millised olid Poola põllumajanduse regionaalsed erinevused. Kõrged $\delta^{15}\text{N}$ näidud tõendasid, et taimi oli muinasajal väetatud. Madalamad $\delta^{13}\text{C}$ väärtused võisid aga viidata sellele, et taimi on kasvatatud tihedama taimestikuga alal (nt metsalagendikul), kuna sel juhul on päikese kättesaadavus väiksem ning see tuleb välja ka madalates $\delta^{13}\text{C}$ näitudes (Mueller-Bieniek et al. 2019).

Varasemate uurimustööde valguses ilmnes kolm peamist vajakajäämist. Esiteks, siiani on peamiselt uuritud just põlemise ja keemilise töötuse mõju kaun- ja teraviljade isotoopanalüüsidele. Vähem on tehtud matmiseksperimente (Fraser 2013), kus tänapäevane põletatud taimematerjal on mingiks ajaks maha maetud ning seejärel selle peal isotoopanalüüse sooritatud. Teiseks, senised eksperimendid ei adresseerinud mõõtmistulemuste kõikumisis ühtede ja samade proovide puhul (olukord, mis kerkis esile minu Iru materjali eri ajal teostatud uuringutega). Ja kolmandaks, vähe on kaun- ja teraviljade omavahelisi võrdlusi ning piirkondlikke eksperimentaalanalüüside ja arheoloogilise materjali võrdlusi. Need kolm olid ka peamised põhjused käesoleva uurimuse teostamiseks.

3. EKSPERIMENTAALTÖÖ

Käesolevas peatükis seletan lahti enda tehtud eksperimentide protsessi ja nendega seonduva metoodika, mis said planeeritud varasemate uuringute ja isikliku töökogemuse põhjal.

Eksperimendid koosnesid taimematerjali põletamisest erineva aja vältel ning eri temperatuuridel, nende matmisest pärast põletamist nii maismaale kui ka rannikualale. Pärast igat protsessi teostasin vastavatest proovidest isotoopanalüüsid. Võrdluseks teostasin isotoopanalüüsid ka töötlemata (põletamata, matmata) teradele-hernestele, et teada saada taime protsessieelsed isotoopväärtused.

Kokku tegin neli erinevat eksperimenti, mida nimetasin rooma numbritega (vastavalt I, IIa/IIb, III, IV), võttes aluseks eksperimendi käigus loodud materjali olulisimad charactersistikud:

- a) I töötlemata ja põletamata teraviljad-herned,
- b) IIa põletamine eri temperatuuridel ja IIb erineva kestvusega põletamine,
- c) III matmine rannikualale ja maismaale,
- d) IV proovi eeltöötlus laboritingimustes.

3.1. I eksperiment: töötlemata ja põletamata teraviljad-herned

Esimese eksperimendi eesmärk oli teha selgeks, millised isotoopanalüüside tulemused on põletamata ning matmata maheteraviljadel-hernestel. Seda võib vaadelda ka eksperimentaaltöö kohustusliku osana, et oleks võimalik võrrelda isotoopväärtuste alg tulemusi hilisemate eksperimentaalproovidega.

Esmalt valisin kõikidest taimesortidest (hernes, nisu, oder) välja 2–3 tera ning esimese etapina uhmerdasin need ühtlaseks pulbriks. Seejärel kaalusin vajalikud proovikogused tinakapslitesse ning teostasin EA-IRMS mõõtmised, et tuvastada töötlemata proovide isotoopväärtused ja C/N suhte.

3.2. II eksperiment: erinevatel temperatuuridel ja aegadel põletatud proovid

Teine eksperiment keskendus teraviljade-herneste põletamisele. Kõne all oleva eksperimendi jagasin ma kaheks, et paremini vahet teha sellel, kuidas mõjutab tulemusi põlemistemperatuur (IIa) ja aeg (IIb) (tabel 3.2.1.).

Ia eksperiment algas terade ja herneste põletamisest 2 h jooksul 100°C ja 230°C juures. Kuigi algselt oli plaan teha põletamine erinevatel temperatuuridel kahe tunni jooksul, siis töö käigus tuli välja, et 2 tundi pole piisav aeg selleks, et teraviljad-herned söestuksid, mistõttu muutsin aja 8 tunni peale. Seega jäi eksperimendi sisuks põletamine 8 h jooksul 100°C ja 230°C juures. Põletamiseks kasutati Tartu Ülikooli ajaloo- ja arheoloogia instituudi arheoloogia laboris olevat muhvelahju. Taimematerjal paigutati sortide (hernes, nisu, oder) kaupa kuumakindlast materjalist tiiglite sisse, mis kaeti pealt fooliumiga, kuhu märkisin eksperimendi parameetrid ja sordi nime.

Iib eksperiment oli sarnane Ia eksperimendiga, aga antud eksperimendi puhul põletasin teravilju-herneid erinevatel aegadel, kuid samal temperatuuril, s.o 230°C ja vastavalt 2 h, 8 h ning 24 h. Kui eelmise eksperimendi põhimõte oli mõista, kuidas olenevad isotoopanalüüside tulemused temperatuurist, siis selle eksperimendi puhul soovisin välja selgitada, kas ja mil määral mõjutab põlemisaeg isotoopanalüüside tulemusi.

II eksperimendi mõlema osa põletatud teraviljade-herneste peal sooritati isotoopanalüüsid. Selleks valisin kokku igast sordist 1–3 tera, mis ühtlaseks pulbriks uhmerdasin ning seejärel tegin materjalist kokku (enamusest) kolm proovi ning arvutasin nende keskmise tulemuse. Ülejäänud põletatud terad jagati sortide ning temperatuuride kaupa matmise etapiks kaheks.

Tabel 3.2.1. II eksperimendi parameetrid.

IIa eksperiment		IIb eksperiment	
Sort	Parameetrid	Sort	Parameetrid
hernes	8 h + 100°C	hernes	2 h + 230°C
nisu	8 h + 100°C	nisu	2 h + 230°C
oder	8 h + 100°C	oder	2 h + 230°C
hernes	8 h + 230°C	hernes	8 h + 230°C
nisu	8 h + 230°C	nisu	8 h + 230°C
oder	8 h + 230°C	oder	8 h + 230°C
		hernes	24 h + 230°C
		nisu	24 h + 230°C
		oder	24 h + 230°C

3.3. III eksperiment: matmine rannikualale ja maismaale

Kolmanda eksperimendi eesmärgiks oli põletatud (II eksperimendist alles jäetud) teraviljade-herneste matmine Kesk-Eestis maismaale ning Saaremaal rannikuäärsele alale. Matmine nii maismaale kui ka rannikulalale oli vajalik, et näha, kas mereline keskkond (palju orgaanikat nt kalarapped, adru) ja sellest tulenev võimalik kõrgem lämmastikuväärtus võivad mõjutada sinna mattunud taimejäänuste isotoopanalüüside tulemusi.

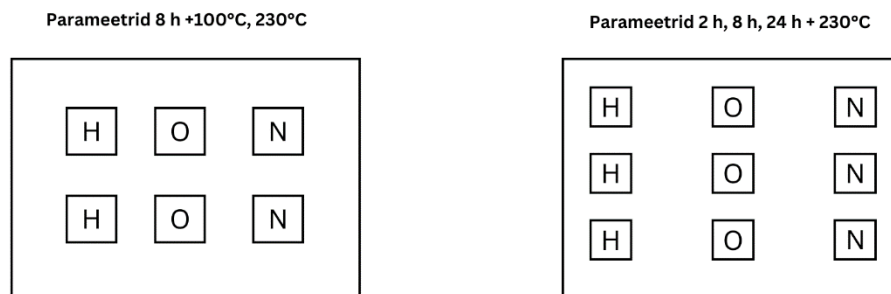
Matmiseks kasutati puukaste (immutamata ja võimalikult naturaalsest puidust) ning savipotte. Taimed pandi eksperimentide kaupa (IIa ja IIb eksperiment) puukastidesse ja temperatuuride ning sortide kaupa savipottidesse (foto 3.2.2. ja joonis 3.2.3). Ühe

eksperimenti teraviljad-herned paigutati ühte kasti. Savipotid olid alt väikese auguga, et tagada pinnase ja vee läbilaskvus. Poti põhja pandi kivi (katki tehtud savipoti tüki), siis natuke pinnasest kaevatud mulda, seejärel seemned, seejärel jälle muld. Iga potti sai ka lisatud minigripkoti sees olev eksperimenti number, sort ja lühendatud sisu. Puukastid maeti umbes 50 cm sügavusele maa tasapinnast ning kastide hilisemaks tuvastamiseks kinnitati nende külge nöörid, mis ulatusid maapinnast välja. Maa peal kinnitati kaste hoidvad nöörid puust vaiadega maa sisse.



Foto 3.2.2. Eksperimentaalsete põletatud teraviljade-herneste matmise protsess ranniku äärde (foto Lii Sammler).

Puukastidesse matmise skeem



Joonis 3.2.3. Eksperimentaalsete põletatud teraviljade-herneste matmise skeem.

Matmiseksperiment kestis kaheksa kuud (aprill–november), et kastides olevad taimed saaks võimalikult palju erinevaid keskkonnamõjusid, nt kevadised-sügised vihmad, suvine kuumus ja õhurohkus, novembri külmakraade. Eesmärgiks oli jätta nad maa sisse maksimaalselt pikaks ajaperioodiks, kuid magistritöö valmimise ajapiirangu kontekstis nõnda, et neid oleks võimalik ka maa sisse ning maast välja kaevata (mis välistas kevadel väljakaevamise, teadmata kui kaua maa külmunud on). Novembris kaevasin kastid välja. Pärast väljakaevamist pandi potid koos seal oleva mulla ja seemnetega suurtesse minigrupp-kottidesse. Kotte hoiustati paar päeva kinnistes kastides jahedas keldris, enam-vähem samal temperatuuril, mis võis olla maa sees. Seejärel pandi proovidega kotid sügavkülma, ootama järgmist etappi, milleks oli märgsõelumine ja teraviljade-herneste mullast eraldamine.

Väljakaevamine näitas, et potid olid maa sees säilitanud oma algsel kohal ja seemned olid sillakõdunesid ja lagunesid kaheka kuu jooksul täielikult. Küll aga olid taas tuvastatavad selle eksperimendi odraterad.

Terade pinnasest eraldamiseks kasutasin märgsõelumismeetodit (Sillasoo 1989: 10). Kallasin kahekordsele sõelale (0,3 mm silmadega) poti sisu (pinnas) ning lasin selle mõõdukalt jooksva vee all sõela alt läbi, mille tagajärjel ilmusid ka maetud teraviljad-herned. Kahe sõela all oli ka ämber, kuhu kogunes suurem osa pinnasejääkidest. Ka selle

lasin omakorda sõelaalt läbi . Seejärel lasin teradel laboritingimustes ja toetemperatuuril kuivada. (Lisa 1)

3.4. IV eksperiment: töötlus

Järgmise etapina loputasin terasid destilleeritud veega (Milli Q). Destilleeritud veega loputamise protsess toimus Tartu Ülikooli keemia instituudi Archemy uurimisrühma laboris. Selleks panin terad katseklaasi, lisasin proovidele toatemperatuuril nii palju destilleeritud vett, et terad oleksid kaetud ning seejärel panin need ultrahelivanni. Ultrahelivann eemaldas proovide pinnalt võimalikud pinnasesaaste jäägid. Järgmisena eemaldasin mahutitest mustaks läinud vee ning kordasin eelnevat protsessi. Proove töödeldi kuni vesi muutus katseklaasis selgeks või kindel arv (3–4) kordi, juhul kui materjal oli habras ning kippus töötlusel lagunema. Sellist pinnasesaaste eemaldamise viisi on kasutanud ka varasemad uurijad (Blehner 2022: 16; Vaiglova et al. 2014: 2506). Seejärel lasin teradel laboritingimustes ja toetemperatuuril kuivada.

Pärast seda sooritati isotoopanalüüsid kõikide parameetritega ja mõlemasse keskkonda maetud töödeldud teraviljade-herneste peal ning valikuliselt ka töötlemata materjali peal, et teha järeldusi töötamise võimalikest mõjutustest mõõtmistulemustele.

4. EKSPERIMENTIDE ANALÜÜSITULEMUSED

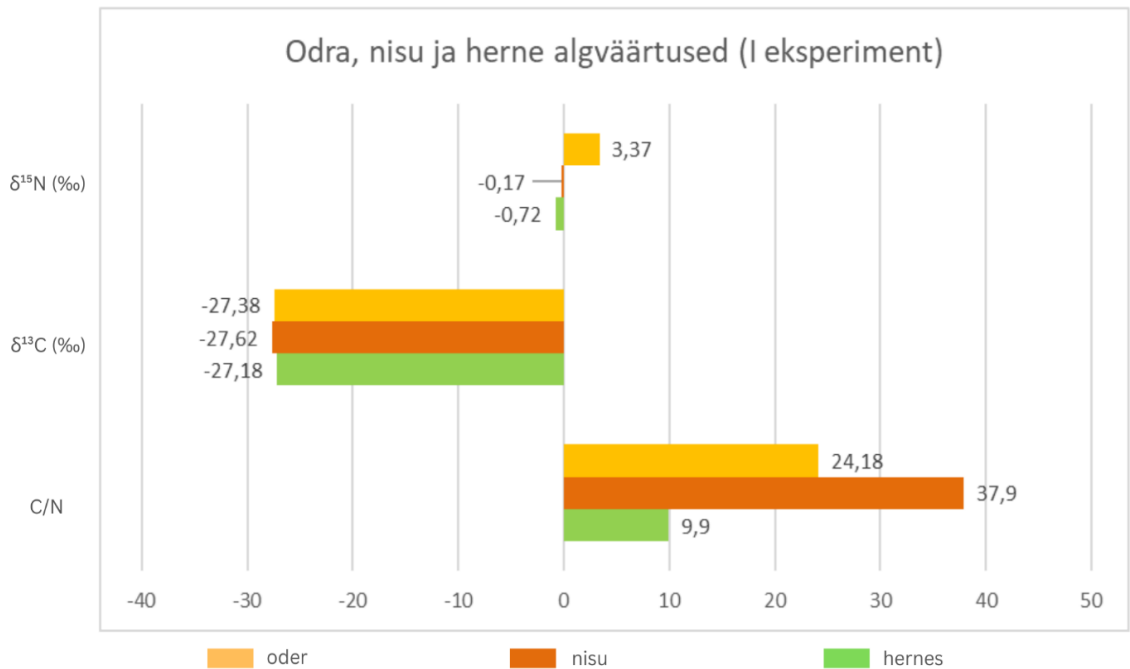
Siin peatükis toon ma välja kõigi nelja eksperimendi (töötlemata materjal, põletamine, matmine, töötlus) analüüsitulemused. Kõik allpool esitatud analüüsitulemused on esitatud lisades (Lisa 2; Lisa 3; Lisa 4).

Eksperimentaalse materjali $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ ja C/N standardhälbed jäid vastavalt 0–0,33‰, 0–0,51‰ ja 0–max 3,34. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ puhul aktsepteerisin eelmainitud vahemikke nende standardhälbena, kuna need on võrdlemisi madalad vahemikud. C ja N protsentuaalsed suhted võivad tavapärastelt ühe proovi puhul varieeruda paari protsendi võrra, seega aktsepteerisin ka standardhälvet C% ja N% puhul kuni 3,34.

4.1. I eksperiment: töötlemata ja põletamata teraviljad-herned

Esimese eksperimendi eesmärk oli teha kindlaks teraviljade-herneste isotoopanalüüside baasväärtused ja nende süsiniku lämmastiku protsentuaalsed mahumäärad. Need mõõtmistulemused annavad alusväärtuse, mille põhjal hinnata, kas ning mil määral mõjutavad järgnevad eksperimendid teraviljade ja herneste isotoopväärtusi ja elementide mahuprotsente. Esitatud on iga eksperimendi mitme tera keskmistatud väärtused (osadel kahe tera keskmine, osadel kolme tera keskmine), kuna nii põletamine kui ka matmisprotsess ühe kindla tera baasil oleks väga keerukas. Tera arv on esitatud sulgudes edaspidi (n=x).

$\delta^{13}\text{C}$ väärtused varieerusid sorditi: kahe odratera puhul -27,47–(-27,3) ‰ (keskmine -27,38‰); kahe nisu puhul -27,72–(-27,33) (keskmine -27,62‰); kahel hernel -27,26–(-27,1) (keskmine -27,18‰). $\delta^{15}\text{N}$ väärtused varieerusid sorditi: kahe odratera puhul 3,23–3,51 (keskmine 3,37‰); kahel nisul -0,22–(-0,13) (keskmine -0,17‰); kahel hernel (-0,77–(-0,66) (keskmine -0,72‰). C/N suhete tulemused jäid sorditi: kahel odrateral 24,14–24,23 (keskmine 24,18); kahe nisu puhul 39,78–36,07 (keskmine 37,9); hernestel 9,81–9,98 (keskmine 9,9). (Joonis 4.1.1.)



Joonis 4.1.1. I eksperimenti töötlemata ja põletamata teraviljade-herneste algväärtused sortide kaupa.

4.2. II eksperiment: põletamine eri temperatuuridel ja eri aegadel

IIa eksperiment: põletamine eri temperatuuridel

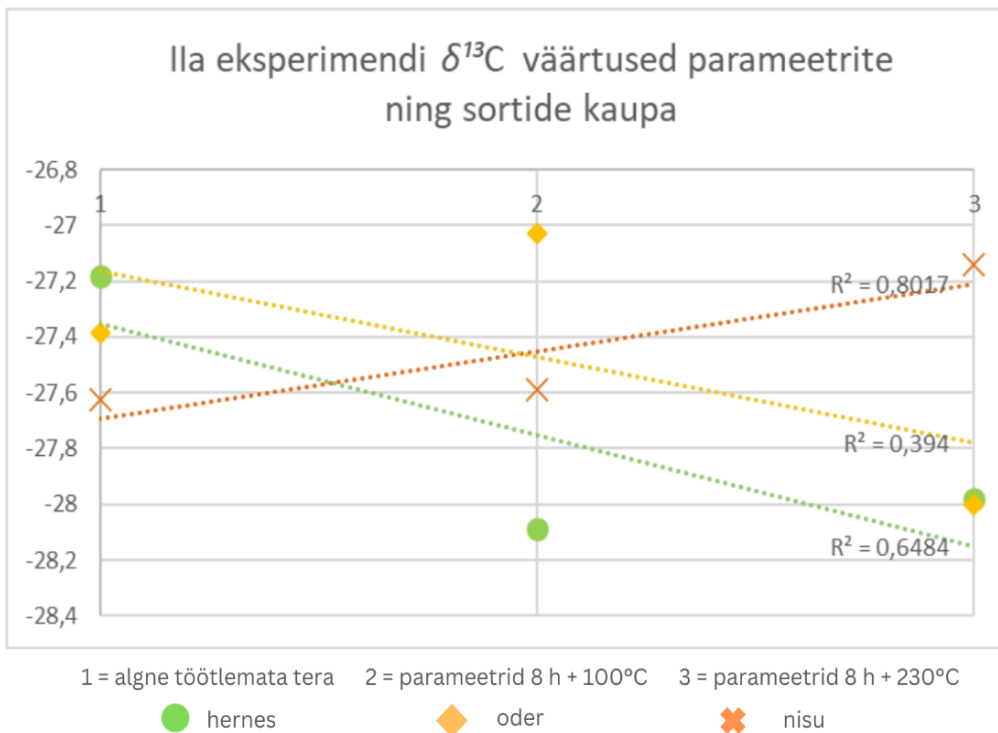
IIa eksperiment põhines materjali põletamisel sama aja vältel, aga erinevatel temperatuuridel (8 h + 100°C; 8 h + 230°C). Siin peatükis võrdlen tulemusi I eksperimenti algväärtustega.

Põletatud terade keskmine arvutati kolme tera pealt, mille kõikide väärtused on toodud nii eraldiseisvana kui ka keskmistatuna.

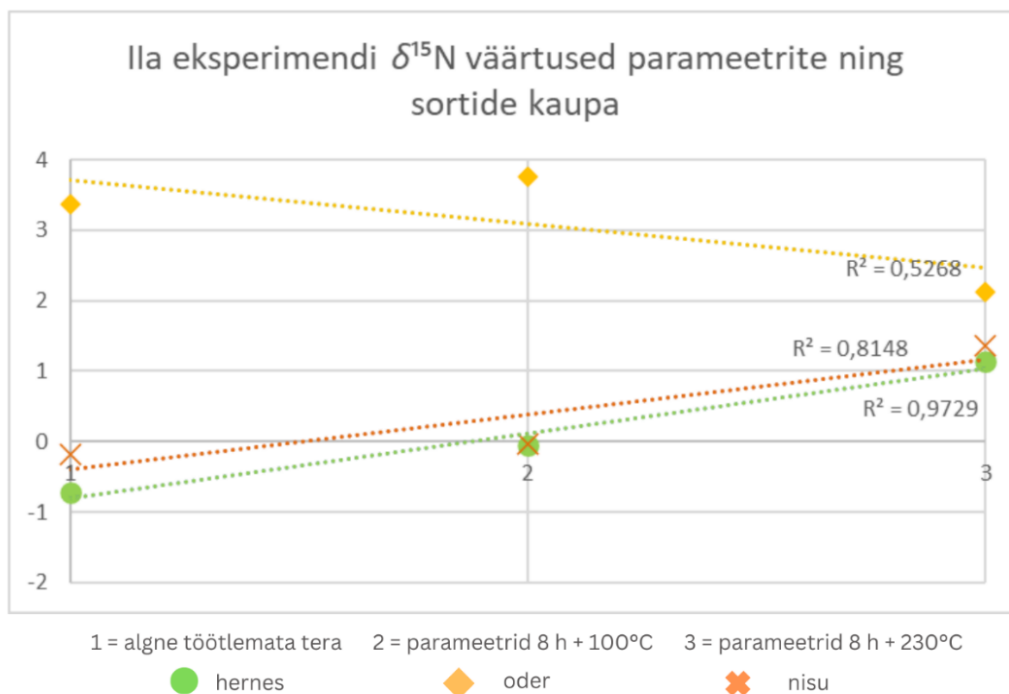
IIa eksperimenti mõõtmistulemused ja keskmistatud väärtused on esitatud tabelis 4.2.1, ning graafiliselt kujutatud joonistel 4.2.1.A, 4.2.1.B ja 4.2.2.

Tabel 4.2.1. Iia eksperimendi isotoopväärtused ja C/N suhe.

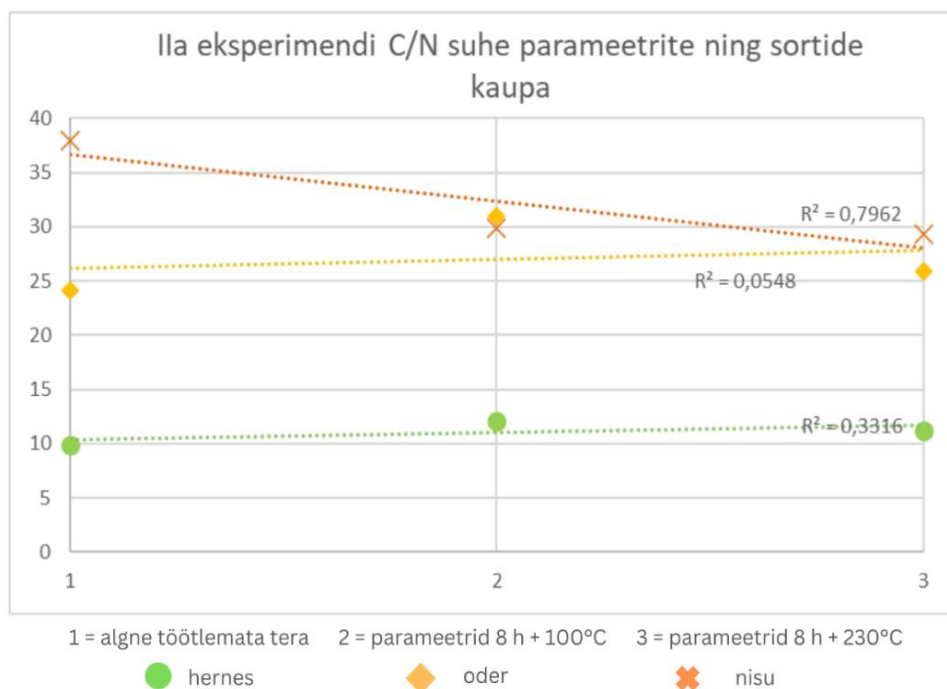
Sort	Temperatuur (°C)	$\delta^{13}\text{C}$ väärtused	$\delta^{15}\text{N}$ väärtused	C/N
oder	alg	-27,38	3,37	24,18
nisu	alg	-27,62	-0,17	37,93
hernes	alg	-27,18	-0,72	9,9
ODER	100	-27,13	3,76	30,2
	100	-27	3,86	31,2
	100	-27	3,69	31,67
keskmine		-27,03	3,77	31,02
	230	-27,96	2,01	25,79
	230	-27,92	2,12	26,67
	230	-28,1	2,23	25,09
keskmine		-28	2,12	25,85
NISU	100	-27,54	-0,14	31,9
	100	-27,65	0,07	30,7
	100	-27,58	-0,06	27,07
keskmine		-27,59	-0,04	29,89
	230	-27,02	1,39	30,19
	230	-27,15	1,23	28,74
	230	-27,26	1,51	29,16
keskmine		-27,14	1,37	29,36
HERNES	100	-27,97	0,22	12,5
	100	-28,11	0,09	12,3
	100	-28,18	-0,04	11,5
keskmine		-28,09	-0,1	12,1
	230	-27,93	1,15	11,27
	230	-28	1,12	11,09
	230	-28,02	1,11	11,16
keskmine		-27,98	1,13	11,17



Joonis 4.2.1.A. Ila eksperimendi $\delta^{13}\text{C}$ tulemused põletamisparameetrite ning sortide kaupa (joonisel esitatud ‰ väärtused).



Joonis 4.2.1.B. Ila eksperimendi $\delta^{15}\text{N}$ väärtused põlemisparameetrite ning sortide kaupa (joonisel esitatud ‰ väärtused).



Joonis 4.2.2. Ila eksperimendi C/N suhte tulemused põletamisparameetrite ja sortide kaupa.

Eri temperatuuridel põletamise $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste trend jäi odral (-27,38)–(-28) ‰ ja hernel (-27,18)–(-27,98) ‰ väga madalaks, kusjuures nende kahe sordi puhul $\delta^{13}\text{C}$ väärtused langesid. Kõige tugevam trend oli nisul ($R=0,817$), mille puhul $\delta^{13}\text{C}$ väärtused ka tõusid (-27,62–(-27,14) ‰). Üldiselt jäid mõjutused aga minimaalseks (1‰ ümber). Need tulemused näitavad, et temperatuuri tõstmisel on pigem madal korrelatsioon $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste muutustega.

Ila eksperimendi odra $\delta^{15}\text{N}$ väärtused (3,37–1,13 ‰) langesid, herne (-0,72–1,13‰) ning nisu väärtused (-0,17–1,37‰) tõusid.

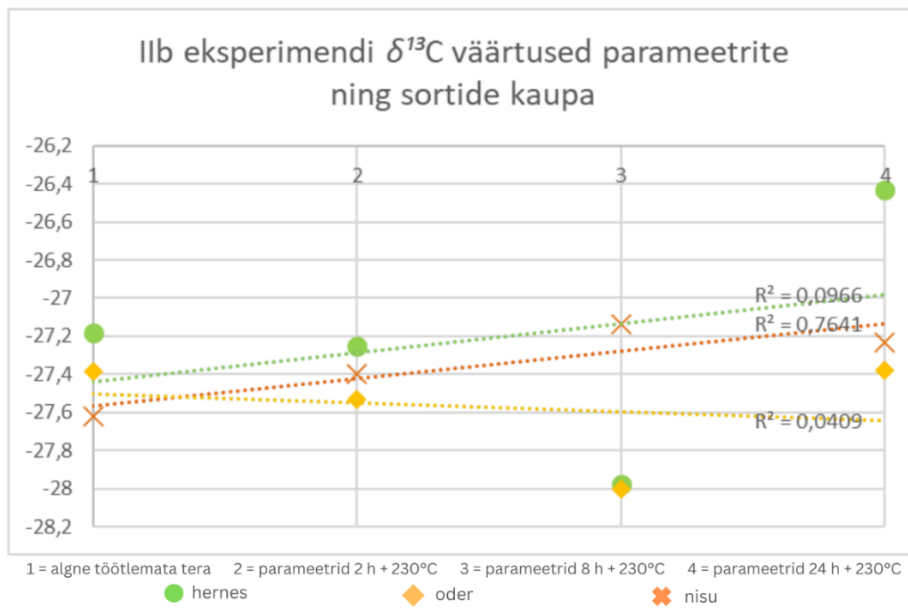
C/N väärtused jäid temperatuuri tõustes samaks, mingit korrelatsiooni ei tuvastatud, odral ja hernel tekkis kerge tõus, nisul hoopis langus.

IIB eksperiment: erineva kestvusega põletamine

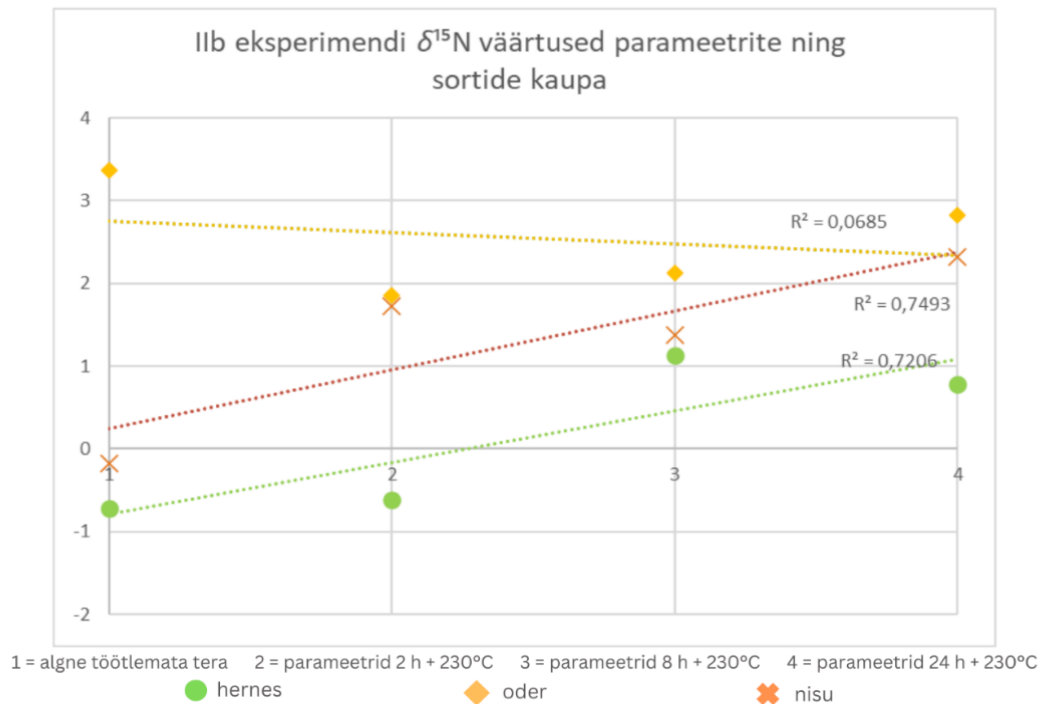
IIB eksperiment keskendus põletamisele erinevatel samal temperatuuril kuid eri ajavahemikes: 2 h + 230°C; 8 h + 230°C; 24 h + 230°C. Töötlemata materjali keskmine arvutati kahe tera pealt (I eksperiment) ning põletatud terade keskmine arvutati kolme tera pealt. IIB eksperimendi mõõtmistulemused ja keskmistatud väärtused on esitatud tabelis 4.2.3., ning graafiliselt kujutatud joonistel 4.2.3. A, B ja 4.2.4.).

Tabel 4.2.3. IIb eksperimendi isotoopväärtused ja C/N suhe.

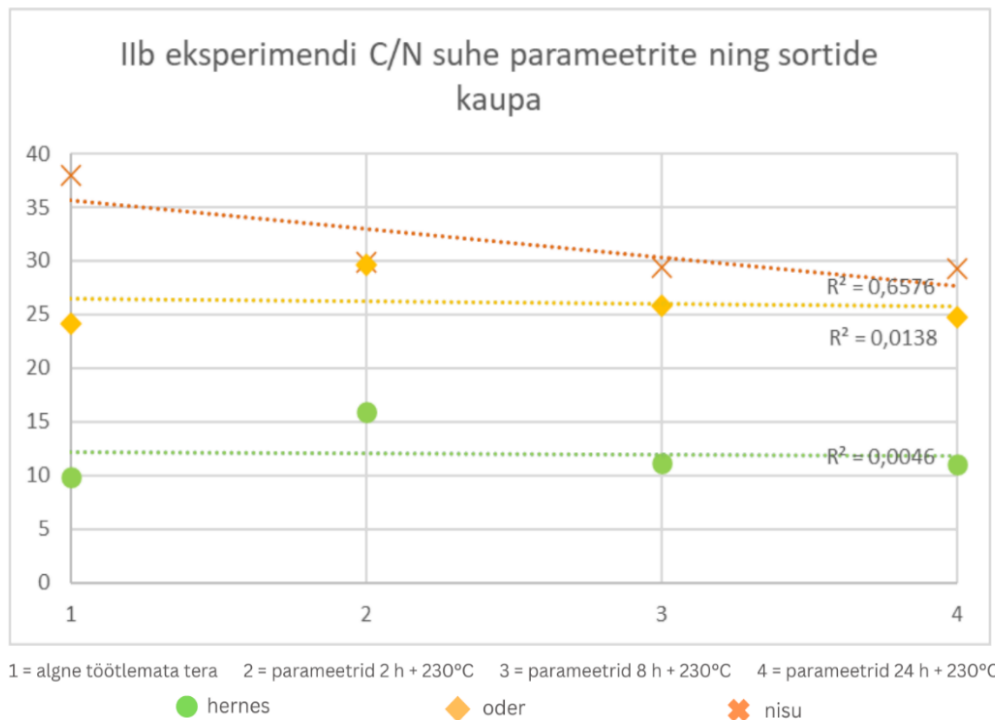
Sort	Aeg (h)	$\delta^{13}\text{C}$ väärtused	$\delta^{15}\text{N}$ väärtused	C/N
oder	alg	-27,38	3,37	24,18
nisu	alg	-27,62	-0,17	37,93
hernes	alg	-27,18	-0,72	9,9
ODER	2	-27,59	2,44	29,2
	2	-27,46	1,49	28,4
	2	-27,55	1,66	31,4
keskmine		-27,53	1,86	29,67
	8	-27,96	2,01	25,79
	8	-27,92	2,12	26,67
	8	-28,1	2,23	25,09
keskmine		-28	2,12	25,85
	24	-27,33	2,81	24,81
	24	-27,36	2,66	26,55
	24	-27,45	2,98	22,75
keskmine		-27,38	2,82	24,7
NISU	2	-27,39	1,82	29,9
	2	-27,35	1,29	29,7
	2	-27,47	2,07	30,2
keskmine		-27,4	1,72	29,93
	8	-27,02	1,39	30,19
	8	-27,15	1,23	28,74
	8	-27,26	1,51	29,16
keskmine		-27,14	1,37	29,36
	24	-27,21	2,5	28,8
	24	-27,24	2,22	30,33
	24	-27,23	2,23	28,79
keskmine		-27,23	2,32	29,31
HERNES	2	-27,26	-0,64	15,5
	2	-27,28	-0,65	17,8
	2	-27,22	-0,56	14,5
keskmine		-27,25	-0,62	15,93
	8	-27,93	1,15	11,27
	8	-28	1,12	11,09
	8	-28,02	1,11	11,16
keskmine		-27,98	1,13	11,17
	24	-26,44	0,77	10,98
	24	-26,43	0,79	11,04
	24			
keskmine		-26,43	0,78	11,01



Joonis 4.2.3.A. IIb eksperimendi $\delta^{13}\text{C}$ tulemused põletamisparameetrite ning sortide kaupa (joonisel esitatud ‰ väärtused).



Joonis 4.2.3.B. IIb eksperimendi $\delta^{15}\text{N}$ tulemused põletamisparameetrite ning sortide kaupa (joonisel esitatud ‰ väärtused).



Joonis 4.2.4. Ilb eksperimendi C/N suhte tulemused põletamisparameetrite ja sortide kaupa.

Eri aegadel ja samal temperatuuril põletamise $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste trend oli kõikidel sortidel nõrk ning korrelatsiooni ei tekkinud. Kõige tugevam trend oli ka seekord nisul ($R^2 = 0,7641$), näidates, et nii temperatuuri kui aja tõstmisel (IIa ja IIb eksperiment) tõusis nisu $\delta^{13}\text{C}$ väärtus 0,4‰.

Ilb eksperimendi odra $\delta^{15}\text{N}$ trend oli nõrk (3,37–2,8 ‰) ning $\delta^{15}\text{N}$ väärtused pigem langesid. Nisul (-0,17–2,32 ‰) ja hernel (-0,72–0,78 ‰) olid trendijooned pigem tugevamad ning tõusid läbi mõlema eksperimendi algväärtusega võrreldes 1–2‰.

C/N suhte trendid olid kõikide sortide puhul väga nõrgad. Kõige tugevam trendijoon oli nisul ($R^2 = 0,6576$), kuid seegi on madal ning korrelatsiooni pole. Siit võib tuletada, et põletamisaeg ei mõjuta taimede C/N suhet.

4.3. III eksperiment: matmine rannikualale ja maismaale

III eksperiment baseerus teraviljadel-hernestel, mis olid eelneva (IIb eksperimendi) parameetritega (2 h + 230°C; 8 h + 230°C; 24 h + 230°C) põletatud ja seejärel nii maismaale kui rannikualale maetud (tabel 4.3.1.). Selle eksperimendi puhul kasutati IIb põletamiseksperimenti parameetreid seetõttu, et 8 h ja 100°C juures põletatud teraviljadest-hernestest säilis mõlemast matmiskeskonnast vaid oder. Enne

isotoopanalüüside sooritamist töödeldi uurimismaterjali destilleeritud veega. Samuti analüüsiti ka osa teri töötlemata. Alljärgnevad võrdlused on siin peatükis tehtud võrreldes esimeste põletatud tulemustega (mitte toorete algväärtustega), et näidata, mis toimus just söestunud teradega pärast põlemist mattumise tagajärjel edasi. Samuti tekkisid põletamise ja matmise omavahelisel võrdlusel tugevamad korrelatsioonid. III eksperimendi mõõtmistulemused ja keskmistatud väärtused on esitatud tabelis 4.3.2, ning graafiliselt kujutatud joonistel 4.3.1.–4.3.3.

Tabel 4.3.1. IIIa eksperimendi parameetrid.

Parameetrid	Matmiskeskkond	Töödeldud	Töötlemata
hernes 2 h + 230°C	maismaa	x	x
nisu 2 h + 230°C	maismaa	x	x
oder 2 h + 230°C	maismaa	x	x
hernes 8 h + 230°C	maismaa	x	x
nisu 8 h + 230°C	maismaa	x	
oder 8 h + 230°C	maismaa	x	
hernes 24 h + 230°C	maismaa	x	x
nisu 24 h + 230°C	maismaa	x	
oder 24 h + 230°C	maismaa	x	
hernes 2 h + 230°C	rannikuala	x	
nisu 2 h + 230°C	rannikuala	x	
oder 2 h + 230°C	rannikuala	x	x

hernes 8 h + 230°C	rannikuala	x	
nisu 8 h + 230°C	rannikuala	x	x
oder 8 h + 230°C	rannikuala	x	
hernes 24 h + 230°C	rannikuala	x	
nisu 24 h + 230°C	rannikuala	x	
oder 24 h + 230°C	rannikuala	x	x

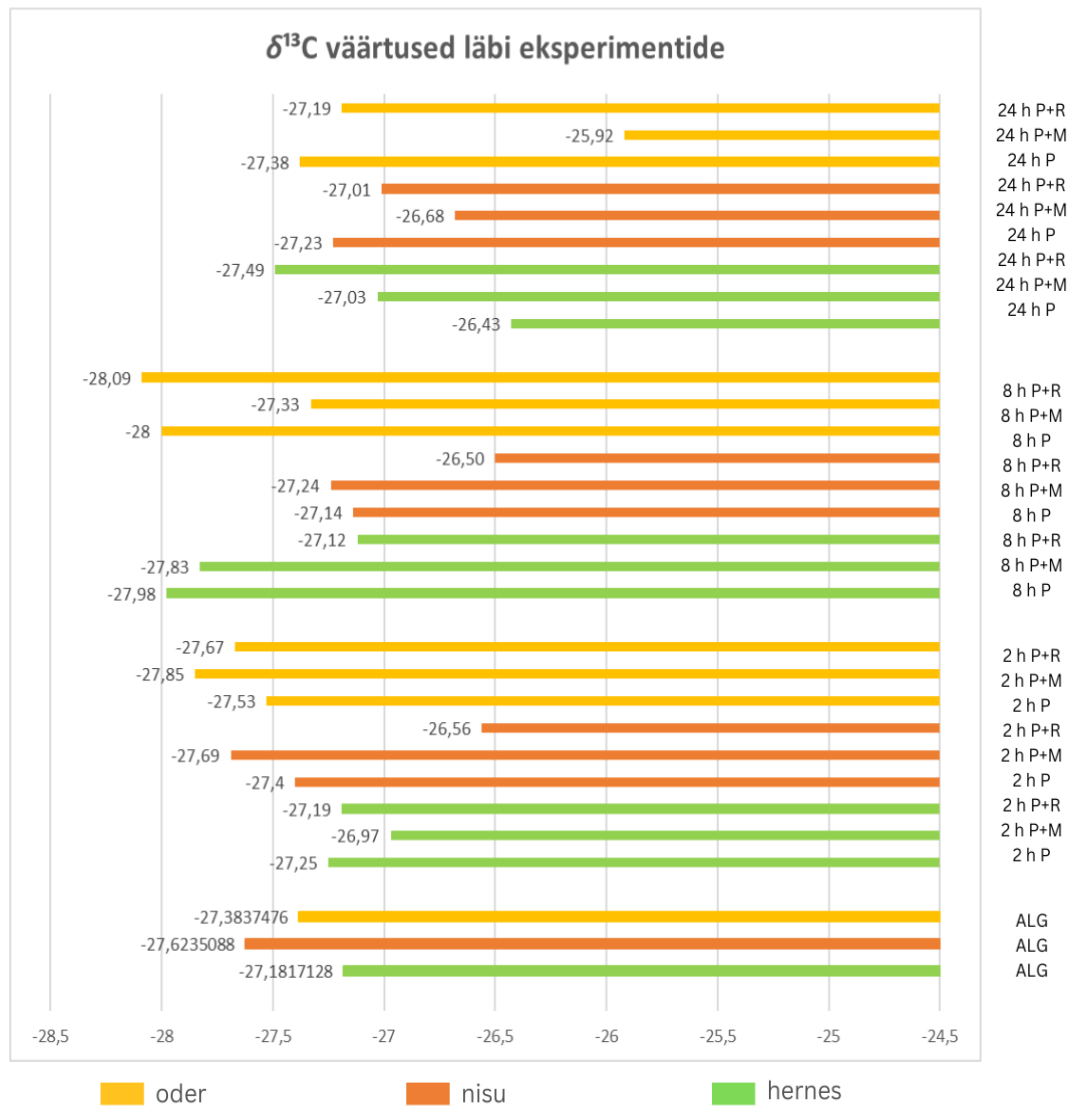
Tabel 4.3.2. III eksperimendi isotoopväärtused ja C/N suhe (O – oder; N – nisu; H – hernes; P – põletatud tulemus; MM – maetus maismaale; RM – maetud rannikualale).

	O			N			H		
Aeg	2 h	8 h	24 h	2 h	8 h	24 h	2 h	8 h	24 h
$\delta^{13}\text{C}$ P	-27,53	-28	-27,38	-27,4	-27,14	-27,23	-27,25	-27,98	-26,43
$\delta^{13}\text{C}$ MM	-27,85	-27,33	-25,92	-27,69	-27,24	-26,68	-26,97	-27,83	-27,03
$\delta^{13}\text{C}$ RM	-27,67	-28,09	-27,19	-26,56	-26,50	-27,01	-27,19	-27,12	-27,49
Vahe MM	-0,32	0,67	1,46	-0,29	-0,10	0,55	0,28	0,15	-0,60
Vahe RM	-0,14	-0,09	0,19	0,84	0,64	0,22	0,06	0,86	-1,06
$\delta^{15}\text{N}$ P	1,86	2,12	2,82	1,72	1,37	2,32	-0,62	1,13	0,78
$\delta^{15}\text{N}$ MM	5,17	7,35	5,75	2,16	4,48	4,13	1,67	2,04	1,92
$\delta^{15}\text{N}$ RM	4,20	4,49	6,55	3,03	5,26	5,81	1,63	0,82	2,47
Vahe MM	3,31	5,23	2,93	0,44	3,11	1,81	2,29	0,91	1,14
Vahe RM	2,34	2,37	3,73	1,31	3,89	3,49	2,25	-0,31	1,69
C/N P	29,67	25,85	24,7	29,93	29,36	29,31	15,93	11,17	11,01
C/N MM	14,37	23,37	19,78	11,45	18,95	27,7	9,83	10,58	10,14
C/N RM	15,40	22,32	26,99	12,01	19,21	25,89	9,2	10,37	10,93
Vahe MM	-15,3	-2,48	-4,92	-18,48	-10,41	-1,61	-6,1	-0,59	-0,87
Vahe RM	-14,27	-3,53	2,29	-17,92	-10,15	-3,41	-6,73	-0,8	-0,08

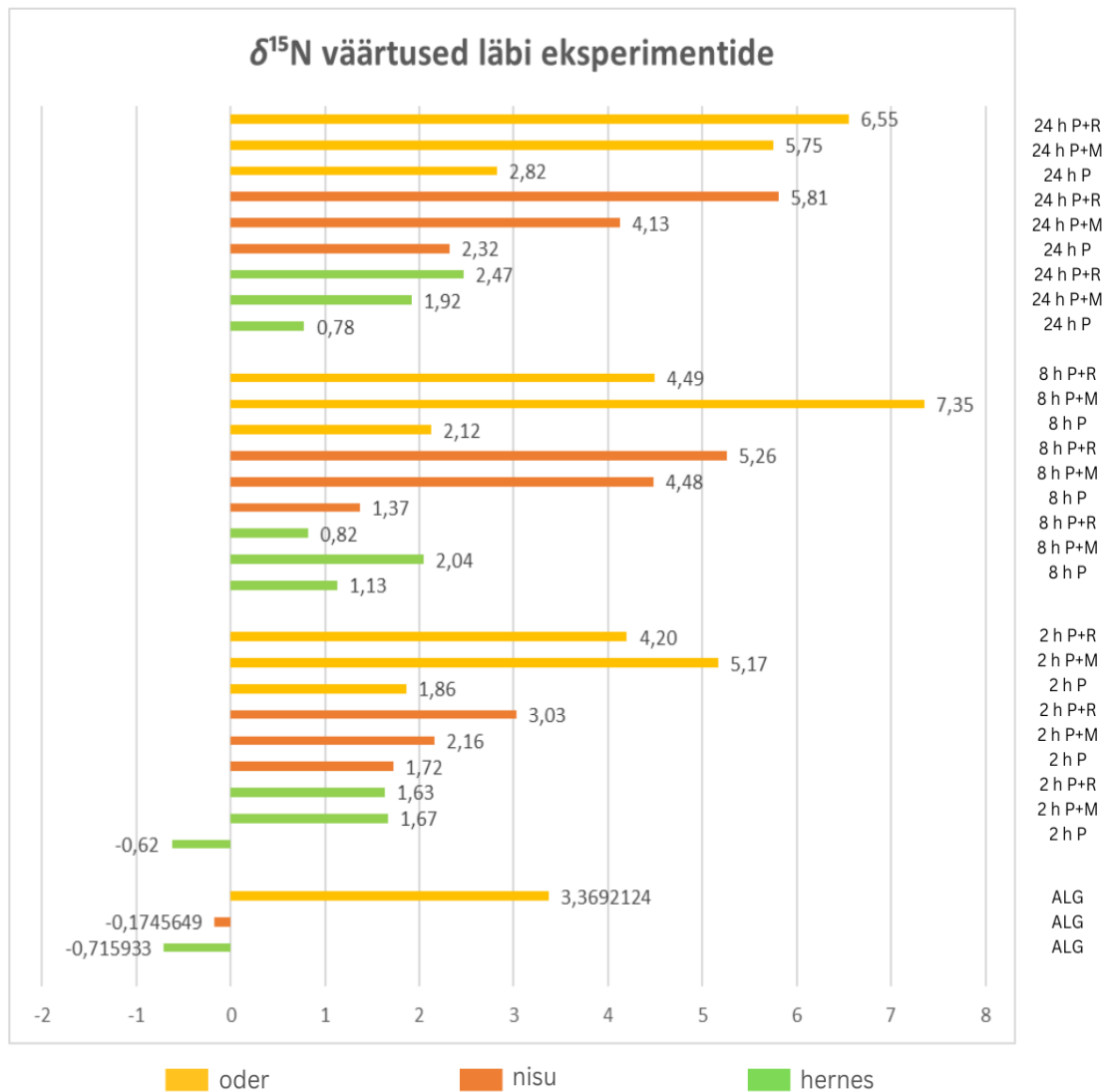
$\delta^{13}\text{C}$ väärtused (joonis 4.3.3.): $\delta^{13}\text{C}$ väärtustel ei kujunenud erinevatel ajaperioodidel põletatud (2 h, 8 h ja 24 h ja 230°C) ning erinevatesse keskkondadesse (rannikuala, maismaa) maetud teraviljadel-hernestel kindlat trendi. See tähendab, et matmiskeskkond ei avalda mõju terade $\delta^{13}\text{C}$ väärtustele.

$\delta^{15}\text{N}$ väärtused (joonis 4.3.4.): $\delta^{15}\text{N}$ tulemused tõusid peaaegu kõigil (erandina ranniku äärde maetud hernematerjal parameetritega 8 h + 230°C ; 0,82‰) mõlemasse keskkonda maetud teraviljadel-hernestel. Hernestel tõusis $\delta^{15}\text{N}$ umbes 0–1,5‰ vahemikus ning teraviljadel umbes 1–5‰ vahemikus.

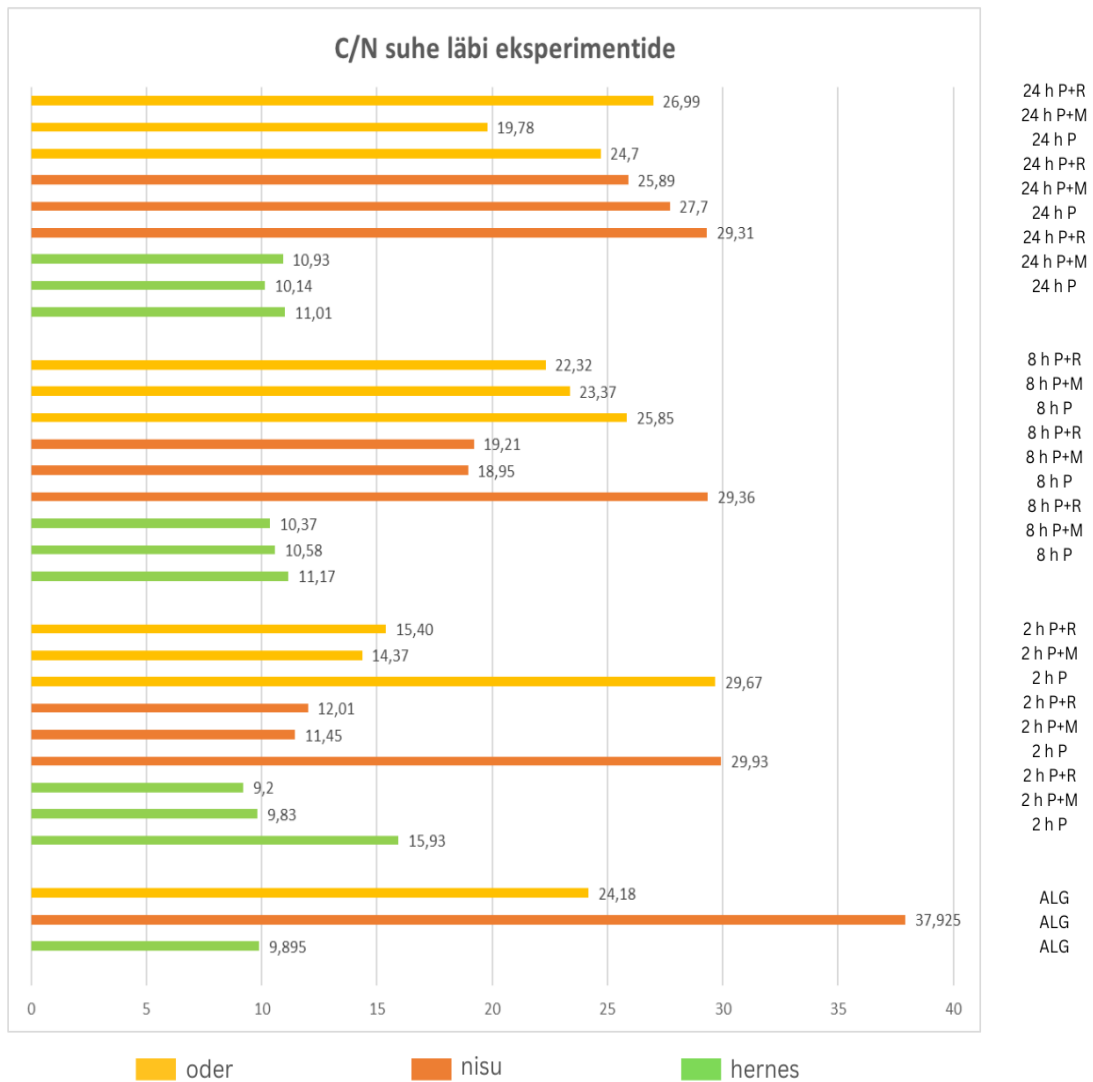
C/N tulemused (joonis 4.3.5.): Kui jätta algväärtused kõrvale ning vaadata C/N tulemusi põletamis- ning matmiseksperimenti läbilõikes, siis tuli peaaegu kõigi tulemuste puhul (erandina 24 h juures põletatud ja ranniku äärde maetud odramaterjal) välja see, et matmise tagajärjel vähenes C/N suhe võrreldes põletamisega märgatavalt.



Joonis 4.3.3. III eksperimendi $\delta^{13}\text{C}$ tulemused (‰) ajaperioodide kaupa (P = põletatud; $P+M$ = põletatud ning maismaale maetud; $P+R$ = põletatud ning rannikualale maetud).



Joonis 4.3.4. III eksperimendi $\delta^{15}\text{N}$ tulemused (‰) ajaperioodide kaupa (P = põletatud; $P+M$ = põletatud ning maismaale maetud; $P+R$ = põletatud ning rannikualale maetud).



Joonis 4.3.5. III eksperimendi C/N suhte tulemused ajaperioodide kaupa (P=põletatud; P+M = põletatud ning maismaale maetud; P+R = põletatud ning rannikualale maetud).

4.4. IV eksperiment: töötlus

Selleks, et tagada isotooanalüüside puhul korrektsed tulemused tehti osade tervelt väljakaevatud teradele laboris analüüsieelne töötlus, et eemaldada võimalikku teradelt võimalik matmiskeskkonna saaste. Sealjuures jäeti osa materjalist töötlemata, et saaks hiljem võrrelda omavahel töödeldud-töötlemata materjali.

Valik tehti arbitraarselt, jälgides ainult seda, et oleks materjali nii ranniku äärest kui ka maismaalt (Lisa 4).

Tabel 4.4.1. Valim töötlemata materjalist.

Töötlemata materjali parameetrid	Matmiskeskond
hernes 2 h + 230°C	maismaa
nisu 2 h + 230°C	maismaa
oder 2 h + 230°C	maismaa
hernes 8 h + 230°C	maismaa
hernes 24 h + 230°C	maismaa
oder 2 h + 230°C	rannikuala
nisu 8 h + 230°C	rannikuala
oder 24 h + 230°C	rannikuala

$\delta^{13}\text{C}$ väärtused (joonis 4.4.1). Võrreldes töötlemata ja töödeldud materjali $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi, siis kõikide valitud teraviljade-herneste puhul ei olnud näha arvestatavat erinevust. Töötlemata-töödeldud herneste-teraviljade $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste vahe oli minimaalselt 0,04‰, keskmiselt 0,54‰ ning maksimaalselt 1,03‰.

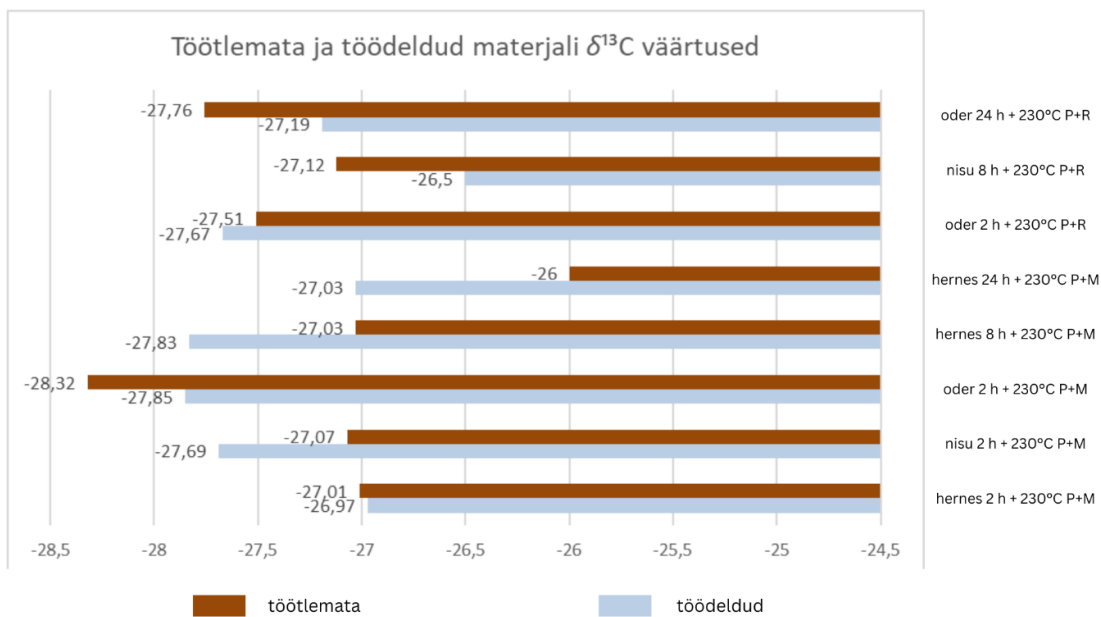
$\delta^{15}\text{N}$ väärtused (joonis 4.4.2).

$\delta^{15}\text{N}$ väärtuste osas jäi töötlemata ja töödeldud materjali omavaheline vahe minimaalselt 0,14‰, keskmiselt 0,6‰ ning maksimaalselt 1,18‰ .

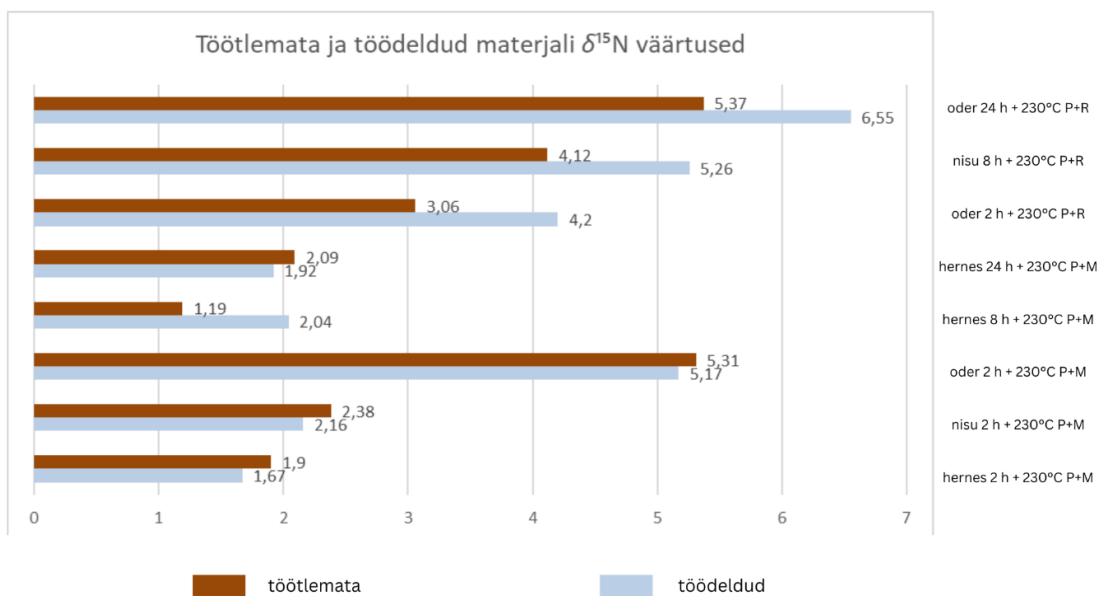
C/N suhe

Kõige suurem erinevus oli töötlemata ning töödeldud materjali C/N suhetes, minimaalselt 0,35, keskmiselt 2,15 ning maksimaalselt 4,43. Üldjoontes olid süsiniku-lämmastiku

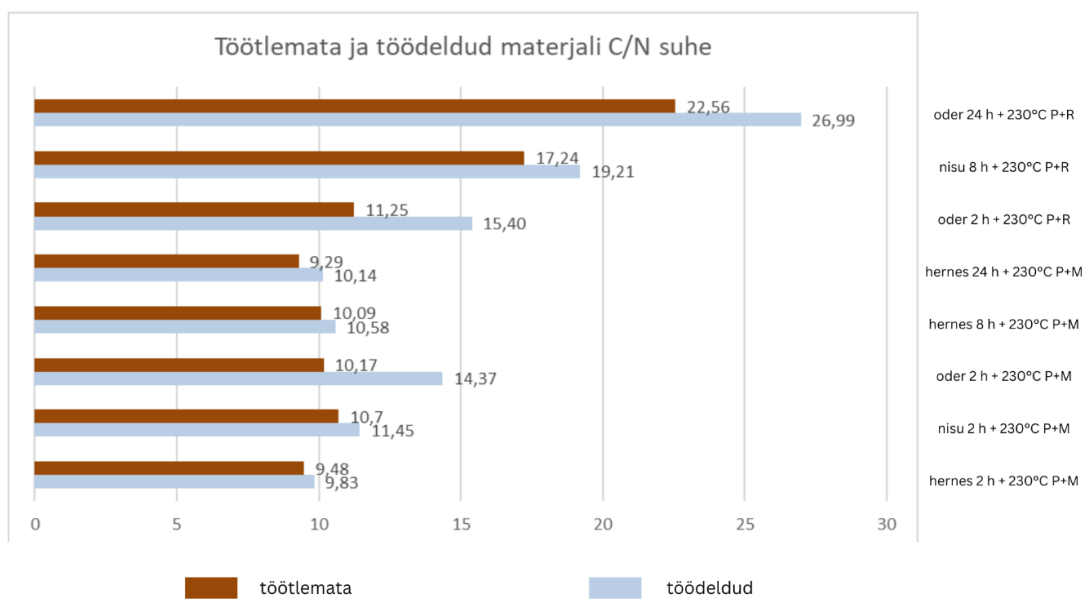
suhted nii töötlemata kui töödeldud materjalis siiski väikese erinevusega, ning saadud erinevused jäävad siiski vastavate taimede ootuspäraseks C/N suhte vahemikesse.



Joonis 4.4.1. Töötlemata ja töödeldud materjali $\delta^{13}\text{C}$ väärtused.



Joonis 4.4.2. Töötlemata ja töödeldud materjali $\delta^{15}\text{N}$ väärtused.



Joonis 4.4.3. Töötlemata ja töödeldud materjali C/N suhe.

5. IRU MATERJALI ANALÜÜSITULEMUSED

Oma bakalaureusetöö (Sammler 2020) raames käsitlesin valimit Iru rauaaegsetest söestunud teraviljadest-hernestest. Käesolevas töös esitan kogu Iru analüüsitud materjali.

Kokku tegin ma Iru materjalist koos duplikaatidega 72 proovi (Lisa 5). Proove teostasini mitu korda, kuna andmeanalüüsis välja tulnud duplikaatide omavahelised standardhälved olid liiga kõrged (norm: $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ puhul vastavalt 0,01–0,49‰ ja 0–0,23‰; C% ja N% puhul kuni 3,5%). Esialgsetes tulemustes ei klappinud kahe esimese proovistamise tulemused oma duplikaatidega ega ka omavahel. Kolmas ja neljas kord andsid aga tulemused, mis olid nii standardhälbe kui taimse materjali normaalväärtustega võrreldavad ning ka omavahel sarnased.

Töös analüüsisin kõiki sorte, mis Irust erinevatelt kaevamistelt leitud on – nisu, hernes, uba, rukis ja oder. Materjali vähesuse tõttu tuli Iru materjali analüüsida ühe tera baasil. Iru materjali $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ puhul jäi standardhälve vastavalt vahemikku 0–0,19‰ ja 0–0,39‰, C/N massisuhtes umbes 0,0–2,33 vahele (erandina ka odrad näitudega 5,51 ja 8,71).

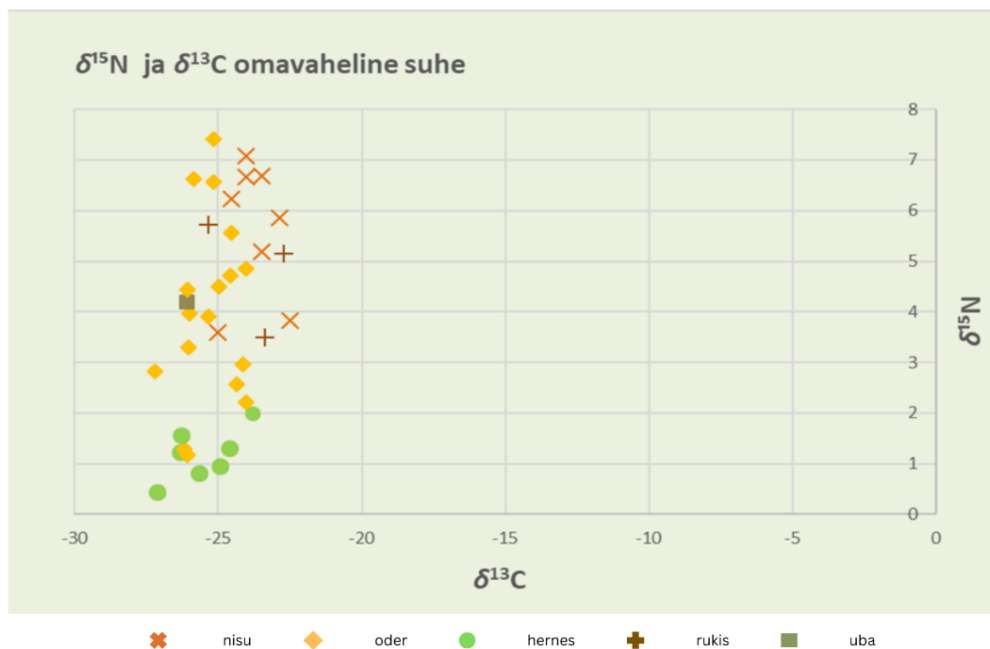
$\delta^{13}\text{C}$ väärtused: Nii teraviljade kui herneste-oa tulemused jäid $\delta^{13}\text{C}$ tulemuste poolest vahemikku -28–(-23) ‰ (joonis 5.1.): vastavalt nisu -25–(-23), oder (-28–(-24)), rukis, -26–(-23), hernes -27–(-24), uba -26,08. Suuri erinevusi eri liikide $\delta^{13}\text{C}$ väärtustes ei tuvastatud.

$\delta^{15}\text{N}$ väärtused: Teraviljade $\delta^{15}\text{N}$ tulemused jäid vahemikku 1–8‰: vastavalt nisu 3,5–7,1, oder 1–7,5, rukis 3,5–6. Ootuspärane vahemik teraviljade puhul oleks +/-1–5‰ (Fraser et al. 2011, 2013; Hartman et al. 2020; Sammler 2020; Styring et al. 2021; Vaiglova et al. 2014). Iru teraviljade puhul kõrgemad väärtused (üle 5‰) ei ole tavapärased ning vajavad selgitust (vt allpool). $\delta^{15}\text{N}$ tulemuste vahemik hernestel oli 0–2‰ ja oa $\delta^{15}\text{N}$ väärtus oli 4,19‰. See on teraviljadega võrreldes madalam ning see on ootuspärane, sest herneste $\delta^{15}\text{N}$ väärtused peaksidki seoses lämmastikusidumisega olema pigem madalad. Oa $\delta^{15}\text{N}$ kõrgem tulemus tuleb ilmselt tema suurest proteiini sisaldusest, mis tõstab ka lämmastiku näidud kõrgemale. (Joonis 5.1)

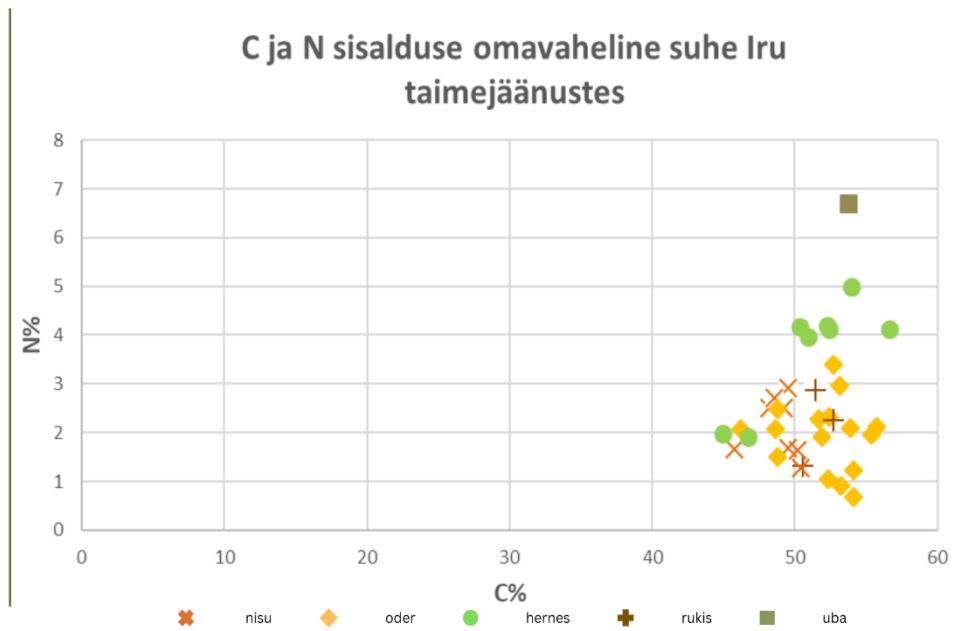
C/N suhe (joonis 5.2.–5.3.): Teraviljade süsiniku osakaal oli 45–60% ja lämmastiku osakaal 0–4%. Viimane on selgelt kaunviljadest madalam, mis on seletatav nende

väiksema proteiinisaldusega. Teraviljade C/N massisuhte tulemused jäid peamiselt vahemikku 18–54 (kohati ka 70 ja 90).

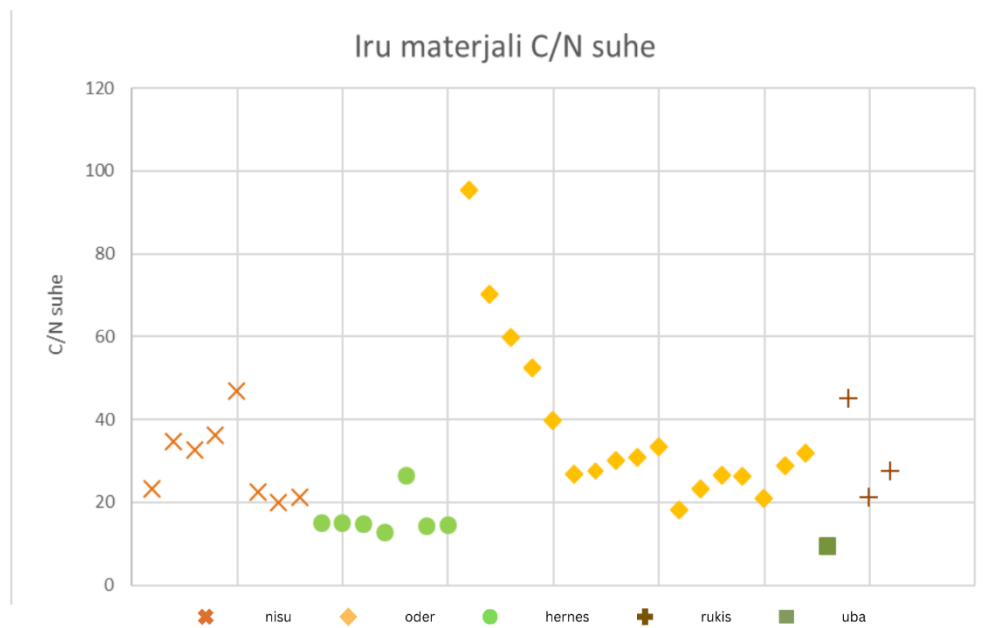
C/N suhte alusel eristusid selgelt proteiinirikkad uba ning herned, mis jäid süsiniku poolest 44–60% vahemikku ning lämmastiku poolest enamuses 3,8–7% vahemikku (kahe erandiga, mis jäid 1–2% ümber). Kõige enam varieerusid odra ja nisu C/N suhted (vastavalt u 19–100 ja 19–50), kõige vähem hernestel. Kaunviljade C/N massisuhe jäi ubade ja herneste puhul 9–16 vahele (erandiks üks hernes, mis jäi 26 ümber). C/N massisuhte ongi see, mis eristab herved-oad teraviljadest, seda just nende kõrge proteiinisalduse tõttu (joonis 5.3.).



Joonis 5.1. Iru taimejäänuste $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ tulemused.



Joonis 5.2. Iru taimejäänuste C ja N (%) tulemused.



Joonis 5.3. Iru taimejäänuste C/N suhe.

6. ARUTELU: (EEL)VIIKINGIAEGNE KAUN- JA TERAVILJAKASVATUS IRUS EKSPERIMENTAALANALÜÜSIDE VÕRDLUSES

Käesolevas peatükis arutlen ma kõigi nelja eksperimendi (algne materjal, põletamine, matmine ja töötlus) kaun- ja teraviljade visuaalselt jälgitavate muutuste üle, analüüsin põletamise ja matmise mõju isotoopanalüüside tulemustele ning asetan arheoloogilised Iru teraviljaleiud eksperimentaalanalüüside konteksti. Nii püüan pakkuda võimalikud seletused ja tõlgendusvõimalused (eel)viikingiaegse taimekasvatuse kohta Iru materjali põhjal.

6.1. Maillardi reaktsioon ja eksperimentidega toimunud protsessid

Maillardi reaktsioon on protsess, mille tagajärjel toimub toidu pruunistumine. See on mitteensümaatiline reaktsioon. Ensüüm on keemiline aine, mis kiirendab keemilise reaktsiooni toimumist. Mitteensümaatiline reaktsioon on aga reaktsioon, kus ensüümi ei ole. Toiduainete kuumtöötlemisel kõrgel temperatuuril toimub keemiline reaktsioon aminohapete ja redutseerivate suhkrute vahel, mis on aluseks toidu pruunistumisele (Tamanna ja Mahmood 2014).

Orgaaniline materjal kaua pinnases ei säili, aga eelnevalt teatud temperatuuril põletamine muudab terad makrofossiilideks, sest söestumine muudab taimejäänused pinnases toimuvatele protsessidele vastupidavamaks ja nõnda võivad terad maa sees lagunemata püsida väga pika aja vältel (DeNiro ja Hastrof 1985; Hartman et al. 2020).

Eelnimetatud reaktsiooni puhul on oluline temperatuur – liiga kõrge temperatuur (üle 400°C) võib muuta näiteks herned pulbriliseks söeks (Hartman et al. 2020: 3; Stroud et al. 2023), liiga madala temperatuuri puhul (alla 215°C) aga ei pruugi vastupidavat makrofossiili, mis aastasadu vastu peaks, moodustuda (DeNiro ja Hastrof 1985; Hartman et al. 2020; Styring et al. 2013; Stroud et al. 2023). Stroud'i jt artiklis (2023) peetakse parimaks makrofossiili tekketemperatuuriks vahemikku 215–260°C.

Käesolevas töös katsetati järgnevaid põletamisparameetreid: 8 h + 100°C, 2 h + 230°C, 8 h + 230°C ning 24 h + 230°C. Pärast põletamist ja teraviljade-herneste matmist/puhastamist olid kõige paremini säilinud 8 h + 230°C ning 24 h + 230°C juures põletatud teraviljad-herned. Nimelt olid neil puhkudel säilinud pea kõik algselt maetud

terad (40–50 tera). 8 h + 100°C juures põletatud teraviljadest-hernestest oli võimalik tuvastada nii maismaa kui rannikuäärsest keskkonnast ainult üks kuni viis kokku 50st maetud odraterast. Antud parameetritega nisu ega hernest ei säilinud aga üldse. 2 h + 230°C juures põletatud teraviljadest-hernestest olid säilinud kõik sordid (u 20 tera 50-st) mõlemas matmiskeskkonnas, aga nende seisukord oli kehvem ning need lagunesid välja puhastades kergemini kui pikema aja vältel põletatud terad (8 ja 24 h). (Joonis 6.1.1.).



Foto 6.1.1. Erinevatel aegadel ja temperatuuridel põletatud odraterad pärast välja kaevamist (autori foto).

Seega võib öelda, et madalatel temperatuuridel (alla 215°C; Stroud et al. 2023: 4) ja lühema ajaperioodi (nt 2 h ja 230°C) jooksul teraviljade-herneste põletamisel ning seejärel matmisel muutuvad terad pinnases toimuvatele protsessidele vähem vastupidavaks ning need ei ole sadade aastate pärast enam leitavad. Käesoleva töö

eksperimentaalne osa kinnitas, et lühema aja jooksul maa sees olles (8 kuud) ning madalal temperatuuril põletatud terad kõdunevad ja lagunevad pinnases osaliselt või täielikult. Isegi 230°C teraviljad-herned ei pruugi pinnases lühikese põletamisaja (nt 2 h) puhul säilida. Sama põhimõte on välja toodud ka Styringi ja teiste artiklis (2013: 4778), kus põletati teravilju samal temperatuuril ning erinevatel aegadel ja Maillardi reaktsioonid hakkasid toimuma alles pärast 4 tundi kuumutamist 230°C juures.

6.2. Eksperimentide mõju teraviljade-herneste isotoopväärtuste põhitunnustele

Nii teraviljadel kui hernestel on oma liigiomased isotoopväärtuste tunnused. Näiteks on võimalik isotoopanalüüside lämmastiku ja süsiniku väärtuste järgi omavahel eristada teravilju kaunviljadest. See on oluline juhtudel, kus taimejäänused pole morfoloogiliselt tuvastatavad, näiteks pottide keraamikalt leitud kõrbekihtide puhul. Lisaks võib söestunud arheoloogiliste teraviljade-herneste isotoopanalüüside käigus ilmned erandeid või mustriid väljas olevaid tulemusi. Seetõttu on oluline vaadelda erinevaid aspekte, mis on teraga enne selle avastamist toimunud ja mis võivad isotoopide väärtusi mõjutada. Antud töö puhul on nendeks just põletamise ning matmise mõjud.

Allolevates alapeatükkides arutlen pikemalt olulisemate, mõõtmistulemustest suuremaid muutusi kaasa toonud eksperimendianalüüside üle, mis võiksid avaldada arvestatavat mõju taimede, nende kasvatuspraktikate või neist tehtud toidujäänuste interpretatsioonil. Võrdluste aluseks valisin põletamiskseperimendi läbi teinud teraviljad-herned, sest muu materjal (nii matmisekseperimendi kui ka Iru materjal) on koostise ning eelnevate protsesside (põletus ja maapinnas olemine) mõttes sarnasem. Samuti on erinevates uurimustes ikkagi välja toodud (Hartman et al. 2020; Styring et al. 2013; Stroud et al. 2023), et nt $\delta^{15}\text{N}$ tulemused põletamise tagajärjel tõusevad, seega uurides arheoloogilist materjali (mis peab olema säilimiseks eelnevalt põlenud) või keraamikakildude puhul kõrbekihti, siis tasuks eeldada, et mõõtmistulemused võivad veidi algsest n – ö söödud materjalist erineda.

6.2.1. $\delta^{13}\text{C}$ väärtused

Nii teraviljade kui herneste $\delta^{13}\text{C}$ väärtused püüsid läbi kõikide eksperimentide üsna sarnased, jäädes -28,09–(-25,92) ‰ vahemikku ning olles ootuspäraselt madalamad kui

C4 (näiteks hirss) taimedel (-14‰ ümber) (Sammler 2020: 31). Ühtegi põletamistemperatuurist või -ajast ning matmiskohast tulenevat trendi süsiniku isotoopväärtustes välja ei joonistunud. $\delta^{13}\text{C}$ oli ka töötamise osas kõige vähem mõjutatud. Töötlemata ning töödeldud materjali keskmine vahe oli 0,54‰.

6.2.2. $\delta^{15}\text{N}$ väärtused

Madal $\delta^{15}\text{N}$ väärtus (madalam troofilise taseme näitaja) näitab, et tegemist on taimse toiduainega, sest $\delta^{15}\text{N}$ väärtus kasvab organismi troofilise taseme tõusuga. Siiski tuvastasin nii eksperimentaalses kui arheoloogilises materjalis ootuspärasest kõrgemaid lämmastiku isotoopväärtusi.

Üks mõjuteguritest oli **põletamine eri temperatuuridel**.

Eri temperatuuridel (8 h ja 100°C ja 230°C) põletamine mõjutas sorte järgnevalt: Odra $\delta^{15}\text{N}$ 100°C väärtustes võrreldes 230°C väärtustes toimus keskmiste väärtuste järgi -1,65‰ langus. Nisu $\delta^{15}\text{N}$ 100°C väärtustes võrreldes 230°C väärtustes tekkis +1,41‰ tõus. Herne $\delta^{15}\text{N}$ 100°C väärtustes võrreldes 230°C väärtustes tekkis +1,19‰ tõus.

Seega läbib tõusutrendi kolmel sordil temperatuuri kõrgenedes ei tekkinud, aga kõigil toimus liikumine negatiivsemaks või positiivsemaks maksimaalselt 1,65‰ ulatuses.

Teine mõjutegur on **põletamine eri aegadel**. Eri aegadel (2 h, 8 h, 24 h ja 230°C) põletamine mõjutas sorte järgnevalt: Odra 2 h ja 8 h $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes toimus alguses -0,35‰ langus; 8 h ja 24 h omavahelistes väärtustes aga +0,95‰ tõus. Nisu 2 h ja 8 h $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes toimus +0,26‰ tõus. 8 h ja 24 h väärtustes omakorda veel +0,7‰ tõus. Hernes 2 h ja 8 h $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes toimus +1,75‰ tõus. 8 h ja 24 h väärtustes aga -0,35‰ langus.

Ka sel puhul läbib tõusutrendi kolmel sordil põletamise aja tõusuga ei tuvastatud.

Kolmanda $\delta^{15}\text{N}$ väärtuse mõjutegurina võib esile tuua **matmise**. III eksperimendi (matmine) tulemused mõjutasid võrreldes põletamisega teraviljade $\delta^{15}\text{N}$ väärtusi olulisel määral – väärtused tõusid mõlema sordi puhul 1,31–5,23 ‰ vahemikus. Tulemused on esitatud allolevas tabelis, kus on toodud välja maksimaalsed matmise tulemused võrreldes põletamisega.

Tabel 6.2.2.1. Teraviljade $\delta^{15}\text{N}$ väärtused pärast erineval ajal põletamist ja pärast matmist (P – põletamine; M – matmine).

Sort	P 2 h	M (max) 2 h	P 8 h	M (max) 8 h	P 24 h	M (max) 24 h
oder	1,86	5,17	2,12	7,35	2,82	6,55
nisu	1,72	3,03	1,37	5,26	2,32	5,81

Hernest mõjutasid matmisprotsessid vähem ning nende puhul tõusis $\delta^{15}\text{N}$ väärtus tagasihoidlikumalt 2 h jooksul 0,621,67 ‰ (maismaa keskkonnas) ning 24 h põletamise-matmise tagajärjel 0,782,47 ‰ (ranniku keskkonnas). Herneste $\delta^{15}\text{N}$ tõusis maksimaalselt 2 h põletamise-matmise tagajärjel 2,29‰. Hernes oli ka ainuke III eksperimendist, millel ei olnud lineaarset tõusutrendi läbi mõlema eksperimendi.

Viimaks võib isotoopväärtusi mõjutada ka proovide **eeltöötlus**. Eelnevalt põletatud-maetud töötlemata ning töödeldud materjali omavahelised $\delta^{15}\text{N}$ väärtused kohati tõusid ja kohati langesid. Samas ei tekkinud selle käigus kõikide teraviljade-herneste osas trendi, kus töötlus oleks kõikide tulemuste puhul väärtusi tõstnud/langetanud. Üldiselt tõusis või langes materjali $\delta^{15}\text{N}$ väärtus umbes +/- 0,5–1,5 ‰. Ilmselt tõstis osadel teradel töötlemine $\delta^{15}\text{N}$ tulemusi, aga mitte kõigil. Osade töötlemata ja töödeldud terade väärtused olid võrreldes põletamisega ikkagi mitu promilli kõrgemad, seega ei saanud see olla ainuke põhjus. Võimalik, et tegu oli ka teatud terade individuaalsete isotoopväärtuste variatsioonidega .

Eelneva põhjal saab teha mõningaid järeldusi, mis aitavad taimede makrojäänuste isotoopanalüüse tõlgendada. Uurimusi, kus pärast põletamist on taimed maha maetud, on siiani väga vähe ja nende puhul, mida on tehtud, sellist tõusu $\delta^{15}\text{N}$ väärtustes tuvastatud ei ole (Fraser et al. 2013: 4765). Tõlgendusi $\delta^{15}\text{N}$ kõrgete väärtuste kohta võib olla erinevaid. Üks võimalus on, et mullas olnud orgaanilised ained, näiteks varis (ehk taimede ning loomade lagunemata ja poollagunenud jäänused) ja huumus mõjutasid söestunud materjali. Varis on enamasti taimset päritolu ning seda leidub rohkesti liigniiskes turba- ja toorhumuslikus horisondis. Ka eksperimentiteks valitud matmiskeskkondadest üks asus koduaias, mis asus omakorda üsna raba läheduses ja ei saa välistada, et huumuseküllane muld võis tõsta nii $\delta^{15}\text{N}$ väärtused kui ka lämmastiku protsentuaalse sisalduse kõrgemaks. Samuti võis nt 2 h ja 230°C juures põletamine olla siiski liiga lühike aeg täielikuks söestumiseks ning seega olid terad keskkonna

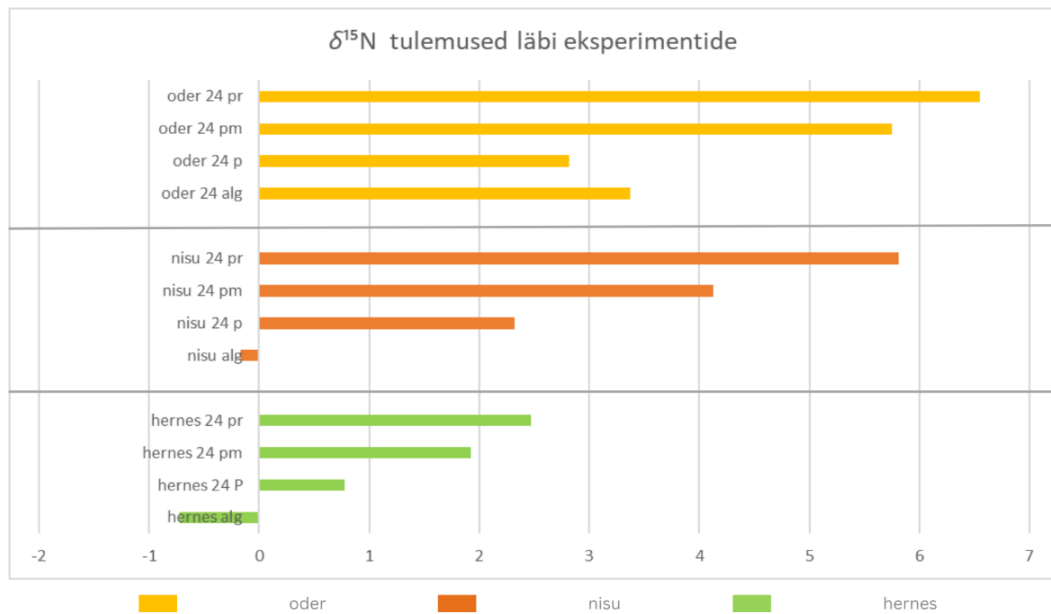
mõjutustele vastuvõtlikumad, see aga ei seleta 8 ja 24 h jooksul põletatud terade $\delta^{15}\text{N}$ tulemusi.

Teine matmiskeskkond oli jällegi väga lähedal merele, mis võib oma bioloogilise kompleksuse tõttu mõju avaldada lämmastiku isotoopväärtustele. Näiteks ilmses Hartmani ja teiste (2020) artiklis, et Tel Dori (Iisrael) läätsedel olid kõrged, läätsedele ebatüüpilised $\delta^{15}\text{N}$ väärtused (2–4‰). Tel Dori läätsede DNA analüüs näitas, et neilt leiti erinevaid bakterite rühmi, mis olid eelkõige seotud mereliste bioomidega ja jõudsid sadamakohas asuvasse setetesse meresprei kaudu. See võib seletada ka protsesse, mis toimusid eksperimentaalsete teraviljadega. Samas eksperimentaalsete herneste puhul suurt $\delta^{15}\text{N}$ tõusu ei olnud. Tel Dori juhtumi puhul teravilju aga ei analüüsitud ja sestap ei saa neid näiteid üks-üheselt võrrelda (Hartman et al. 2020).

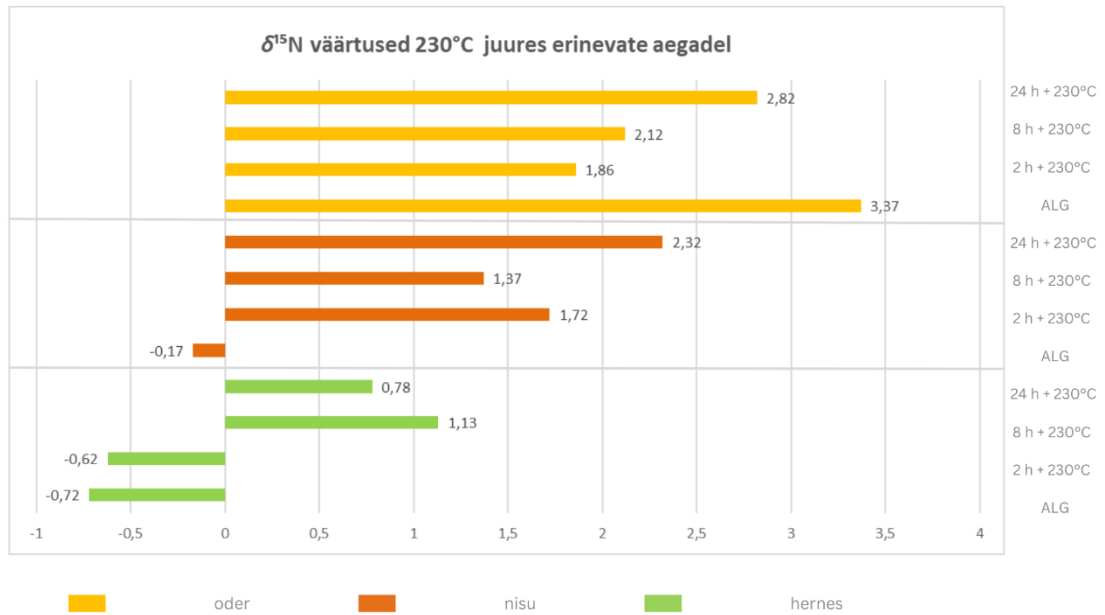
Lämmastik on taimede kasvuks oluline, sest valgud on aminohapete polümeerid ja aminohapped sisaldavad suurel hulgal lämmastikku. Seega vajavad taimed kasvuks vajalike valkude sünteesimiseks lämmastikuallikat. N_2 ehk gaasiline lämmastik on osadele bakteritele õhust kättesaadav, s.h mügarbakteritele, kes on võimelised redutseerima lämmastikku ammoniumiks. Mügarbakterid elavad sümbioosis liblikõielistega (nt hernes) ja on võimelised N_2 n-ö oma toiduahelasse tõmbama (Fraser et al. 2011: 2803) ning seega andma ka vajalikku lämmastikku taimele. N_2 sidumisele tuginevate taimede $\delta^{15}\text{N}$ väärtused on tavaliselt ~0‰, peegeldades atmosfääri N isotoopide väärtusi. Võiks arvata, et põletamine ning matmine mõjutavad herneid (ja eeldatavalt kaunvilju laiemalt) ehk proteiinirikkamaid taimi, oluliselt vähem. Seega on võimalik, et hernes on tänu mügarbakteritele võimeline kasutama õhus olevat N_2 ja on pinnases olevast lämmastikust vähem sõltuv (Craine et al. 2015).

Kindlasti peab ka nt kõrbekihtide puhul arvestama, et kõrged $\delta^{15}\text{N}$ väärtused ei pruugi anda kohe otsest signaali selle kohta, et kõrbenud materjal oli loomne, vaid kõrgemad $\delta^{15}\text{N}$ väärtused võivad tuleneda hoopis matmiskeskkonnast ja erinevatest seotud keskkonnateguritest.

Kõige stabiilsemad ja tulemuste osas lineaarsemad $\delta^{15}\text{N}$ väärtused tulid 24 h ja 230°C juures põletatud ning seejärel maetud teraviljadel-hernestel (joonis 6.2.2.1. ja 6.2.2.2.). Seega võib öelda, et mida pikem oli põlemisaeg, seda väiksem oli matmise ehk kekskonna mõju $\delta^{15}\text{N}$ väärtustele kehtides nii tera- kui kaunviljadele.



Joonis 6.2.2.1. Põletamiskspriimendi $\delta^{15}\text{N}$ tulemused (%) (P – põletatud, PM – põletatud ja maismaale maetus, PR – põletatud ja rannikualale maetud).



Joonis 6.2.2.2. $\delta^{15}\text{N}$ väärtused (‰) läbi eksperimentide.

6.2.3 C/N tulemused

Töötlemata mahedate teraviljade-herneste C/N tulemuste põhjal on võimalik neid kahte taimetüüpi omavahel eristada. Loogika on selles, et mida kõrgem on C/N suhe (kõrgem C%, nt 19–40+; Fraser et al. 2013; Sammler 2020), seda rohkem on selles süsivesikuid (nt teraviljad); mida madalam on C/N suhe (kõrgem N%, nt 9–16; Fraser et al. 2013; Sammler 2020), seda rohkem on taimes proteiini (nt herned) (Zheng 2009).

Ilma töötlemata ja põletamata teraviljade C/N keskmine suhe oli vahemikus 24,18–37,9, herneste keskmine oli 9,9. Need tulemused korreleeruvad ootuspärastega, näidates suuremat süsivesikutesisaldust ja madalamat proteiinisaldust teraviljades ning madalamat süsivesikutesisaldust ja kõrgemat proteiinisaldust hernestel.

Põletamine eri temperatuuridel s.o 8 h + 100°C ja 8 h + 230°C mõjutab C/N suhet järgnevalt:

- odra C/N suhe oli 100 kraadi juures põletades 31,02 ning 230 kraadi juures põletades 25,85 (langedes -5,64);
- nisu C/N suhe oli 100°C juures 29,89 ning 230°C juures 29,36 (langedes -0,53);
- herne C/N oli vastavalt 12,1 ja 11,17 (langedes -0,4).

Põletamine eri aegadel s.o 2 h + 230°C, 8 h + 230°C, 24 h + 230°C mõjutab C/N järgnevalt:

- a) odra C/N suhe oli 2 h juures põletades 29,67, 8 h juures põletades 25,85 ja 24 h juures põletades 24,7 (langedes 2 ja 8 h juures -3,82; 8 ja 24 h juures -1,15);
- b) nisu C/N suhe oli 2 h juures põletades 29,93, 8 h juures põletades 29,36 ja 24 h juures põletades 29,31 (langedes 2 ja 8 h juures -0,57; 8 h ja 24 h juures -0,05
- c) herne C/N oli 2 h juures põletades 15,93, 8 h juures põletades 11,7 ja 24 h juures põletades 11,01 (langedes 2 ja 8 h juures -4,23; 8 ja 24 h juures -0,69).

Seega nii temperatuuri tõstmisel kui ka põletamise ajaperioodi pikendamisel C/N suhted enamjaolt langevad. Seda toetab ka enamjaolt Fraseri jt (2013: 4762, tabel 2 ja 5) uurimustulemused, kus aja tõustes C/N tulemused läksid madalamaks.

Matmiseksperimentide puhul toimus teraviljade-herneste C/N tulemustes langus, aga valdav enamus jäi tõlgendusliku veapiiri ehk endiselt ootuspäraselt teraviljadele C/N suhte vahemikku (19–40+; Fraser et al. 2013; Sammler 2020). Ühel juhul (nisu ja oder parameetritega 2 h + 230°C) toimus C/N tulemustes aga väga suur langus, jäädes >20, mis oleks juba kaunviljadele omane tulemus. Selline langus toimus tõenäoliselt sellepärast, et lämmastiku näitajad ($\delta^{15}\text{N}$ ja N sisaldus) tõusid matmise tagajärjel, aga süsiniku näitajad ($\delta^{13}\text{C}$ ja C sisaldus) nii palju ei muutunud. Mistõttu arvutades C/N suhet tuleb kogutulemus madalam (vt lk 17).

Herneste puhul oli C/N suhe stabiilne ning sobitus kaunviljade ootuspärasesse vahemikku (umbes 9–16; Fraser et al. 2013; Sammler 2020).

Töötlus (destilleeritud veega pärast välja kaevamist-puhastamist puhastatud) mõjutab teraviljade-herneste C/N tulemusi kõige rohkem (keskmiselt muutus 2,15). Seda ilmselt seetõttu, et taimse söestunud materjali süsiniku ja lämmastiku massisuhete väärtused on teiste väärtustega võrreldes suuremad, sellest tulenevalt on ka suurem kõikumine nende puhul võimalik (Blehner 2022).

Kokkuvõtvalt saab öelda, et kõikide sortide C/N suhe muutus põlemistemperatuuri kõrgenedes madalamaks. Styringi ja teiste artiklis (2013: 4778) on avastatud, et nisu põletamine üle kahe tunni temperatuuril 230°C, muudab Maillardi reaktsiooni tagajärjel tärglise ja teraviljavalgud stabiilseteks melanoidiinideks, mis toob endaga kaasa süsinikku ja lämmastikku sisaldavate lenduvate ainete vähenemise. See selgitaks ka

eksperimenti C/N tulemusi. Samuti muutusid ka põletamisaja pikenedes kõikide sortide C/N tulemused madalamaks, mis toetab eespool välja toodud teooriat.

6.3. Juhtumianalüüs Iru näitel

Siin peatükis võrdlen ma Iru linnuselt leitud (eel)viikingiaegsete arheoloogiliste teraviljade-herneste (6.3.1.) isotoopanalüüside tulemusi eksperimentaalsete teraviljade-herneste isotoopanalüüside tulemustega, et viimaste põhjal paremini seletada Iru taimejäänuste analüüsitulemusi ja laiemaid teravilja kasvatuskohta tehtavaid tõlgendusi. Kasutan kõiki eksperimentides saadud tulemusi, sest nad kajastavad erinevaid protsesse, mis on laiendatavad arheoloogilises materjalis säilinud tera- ning kaunviljadele. Võrdlusesse on lisatud ka I eksperimenti materjal (töötlemata).



Joonis 6.3.1. Irust pärinevad arheoloogilised kaun- ja teraviljad.

6.3.1. $\delta^{13}\text{C}$ väärtused

Võrreldes Iru ning eksperimentaalsete teraviljade-herneste $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi, tuleb välja, et Iru kõikide sortide (hernes, oder, nisu, uba, rukis) väärtused on eksperimentide omadest kõrgemad (nullipoolsemad), jäädes umbes -27 – (-22) ‰ vahemikku.

Eksperimentaalterade kõikide sortide tulemused jäävad aga -28–(-26) ‰ vahemikku. Need tulemused näitavad esmalt, et Iru terade varieeruvus on suurem, mis võib olla seotud ka näiteks eri aastatel korjatud teradega, samal ajal kui eksperimentaalsed terad olid suure tõenäosusega samast aastakäigust.

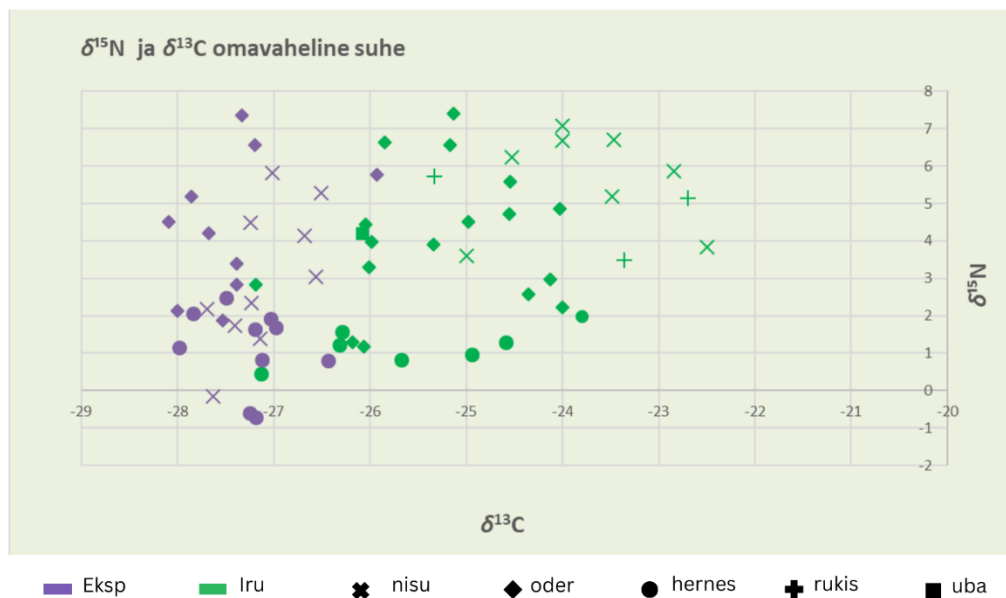
Lisaks on teada, et $\delta^{13}\text{C}$ annab peamiselt informatsiooni fotosünteesi kohta. Mueller-Bieniek jt (2019) on oma artiklis välja pakkunud, et madalamad $\delta^{13}\text{C}$ signaalid võivad viidata niiskematele ja vähem päikesepaistelistele kliimatingimustele. Kuna Iru $\delta^{13}\text{C}$ on eksperimentide omadest kõrgem, siis võib oletada, et Iru oli taimede kasvamise ajal sademevaesem ja päikesepaistelisem, kuna Iru $\delta^{13}\text{C}$ on eksperimentide omadest kõrgem. Kuigi meil puuduvad ilmastikuandmed Iru areholoogiliste teraviljade aasatkäikudest, siis võib oletada, et Iru tollaegne kliima oli näiteks vähemate sademetega võrreldes 2020. aastal kasvanud eksperimentaalsete mahe teraviljade-hernestega. Seda kinnitab ka ilmateenistuse kodulehekülg, mis näitab, et 2020. aasta märts–september oli pigem sademeterikas ning sademete hulk oli mitme kuu lõikes üle normi. Seega ei saa välistada, et $\delta^{13}\text{C}$ tulemused võivad viidata suuremale sademetehulgale (Mueller-Bieniek et al. 2019; Sammler 2020: 27).

6.3.2. $\delta^{15}\text{N}$ väärtused

Teraviljadele iseloomulikud $\delta^{15}\text{N}$ väärtused on madalad ja peaksid jääma vahemikku +/- 1–5‰ (Fraser et al. 2011: 2802; Mueller-Bieniek et al. 2019: 10). $\delta^{15}\text{N}$ väärtused on nii Iru teraviljadel-hernestel kui eksperimentaalsetel teradel väga sarnased. Nii Iru kui eksperimentaalsete proovide $\delta^{15}\text{N}$ väärtused ulatuvad üle 5‰, mis on teraviljade taimede puhul pigem kõrged.

Varasemalt on arvatud, et tavapärasest kõrgemad teraviljade $\delta^{15}\text{N}$ väärtused võiksid viidata väetamisele (Fraser et al. 2011; Mueller-Bieniek et al. 2019: 10), sest taimed justkui “toituksid” loomsest materjalist. Sama ideed pakkusin ka välja oma bakalauerusetöös (Sammler 2020). Nagu eksperimendid näitavad, võivad aga teraviljade kõrged väärtused tuleneda põletamise ning -matmisprotsessidest. Viimane seab seega kahtluse alla hüpoteesi, et kõrged $\delta^{15}\text{N}$ väärtused võivad viidata kunagistele põldude väetamisele. Herneste puhul joonistub samas välja, et need taimeliigid on matmisele vastupidavamad ning nende $\delta^{15}\text{N}$ tulemused on enamasti (-1) –2 ‰ vahel.

Sarnased tulemused Iru ja eksperimentaalproovide vahel võivad näidata, et Iru linnuse põlemine võis olla madalamal temperatuuril kaua kestnud protsess, sest kohtades, kust leiti erinevaid söestunud teravilju-herneid, pidi põlemine toimuma pigem madalal temperatuuril – muidu ei oleks terade säilimine võimalik. Stroudi ja teiste (2023: 4) artiklis tehti näiteks erinevatel aegadel-kraadidel terade põletamiseksperiment, mis näitas, et tera, mis on piisavalt muundunud ning võimaldab söestumise teel arheoloogilist säilimist, peab olema 215°C juures vähemalt 8 h põlenud. Veel enam, eksperimenteeriti ka rukisega, mis vajab piisavaks söestumiseks isegi 24 tundi. Rukis on ka leitav Iru materjalis. Samuti pidi põlengu temperatuur teraviljaleidudega kohtades üsna pikka aega püsima alla 400°C, sest nagu näitavad eksperimendid ja varasemad tulemused, siis kõrgemal temperatuuril põlemisel taimejäänused lagunevad (Hartman et al. 2020: 3). Kuna need tingimused – kauaegne põlemine temperatuurivahemikus ca 215–400°C – on küllalt spetsiifilised, ongi arusaadav, miks üldiselt on taime makrojäänused arheoloogilistes kontekstides halvemini säilinud. Kaudselt võib oletada, et söestunud taimeleliukoha põlemise protsess võis toimuda sarnaselt põletamiseksperimentile – pigem madalalal temperatuuril pikema aja jooksul (8 h või 24 h).



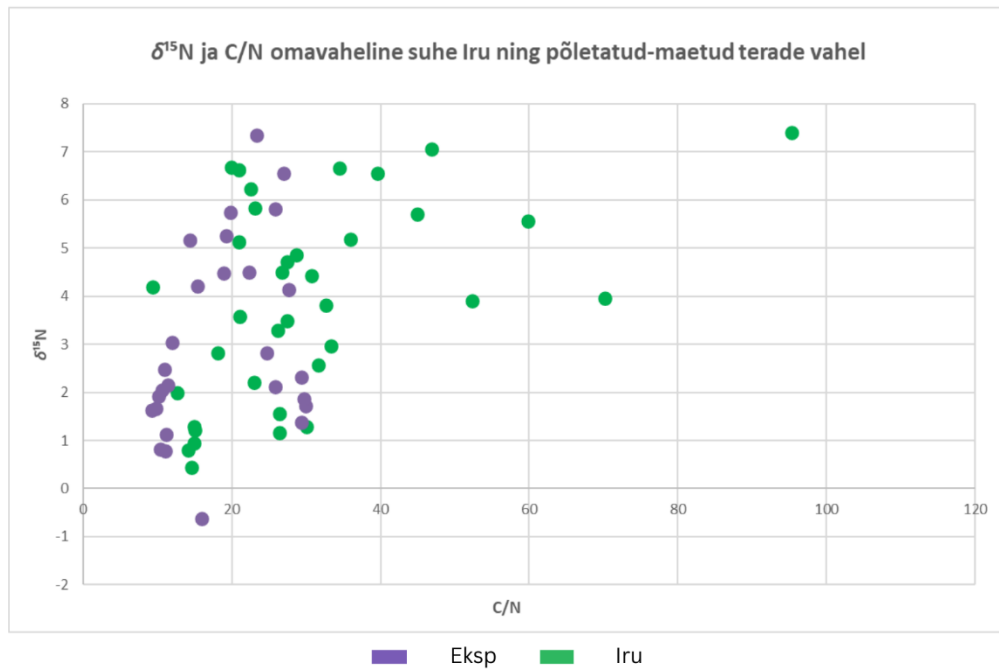
Joonis 6.3.2.1. Eksperimentaalide ning Iru teraviljade-herneiste $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ (‰) väärtused.

6.3.3. C/N tulemused

Nagu eelnevalt välja toodud on võimalik C/N (joonis 6.3.3.1.) suhte abil vahet teha kaunviljadel ja teraviljadel. Ka Iru puhul on väga hästi näha, kuidas teraviljade C/N on kõrgem ning herneste-ubade C/N madalam. Kui eksperimentaalse materjali puhul läksid nisu ja odra (parameetritega 2 h + 230°C) C/N tulemused väga madalaks, kuna lämmastiku mahuprotsendid tõusid, siis Iru puhul joonistuvad kõik C/N tulemused ilusti välja, jäädes teraviljadel 19–100 vahemikku ja kaunviljadel 9–16 vahemikku. Võrreldes eksperimentaalse materjaliga on osad Iru C/N tulemused teraviljade osas palju kõrgemad. Eksperimendid näitasid, et põletamise tagajärjel (olenedes nii pikemast põlemise ajast kui kõrgemast temperatuurist) C/N suhe langes. See võib olla seletatav Fraser jt (2013: 4762, tabel 5) tulemustega, kus maeti erinevatel perioodidel maha 24 h ja 230°C juures põletatud terad. Teradel, mis olid maetud 6–18 kuuks C/N tulemused kergelt langesid (nt 36,8–33,5), aga 24 kuud maa sees olnud teradel oli tekkinud uuesti C/N tulemustes tõus (36,8–42,4). Selline muutus oli omane just teraviljadele, kaunviljad jätkasid langemise trendi. Uurimuse najal võib oletada, et pikk maa sees olemine ning eelnevalt pikalt söestumine hakkavad koostöös mingi hetk hoopis C/N tulemusi tõstma. Samuti seletaks see seda, miks eksperimentaalsete terade puhul sama olukorda ei tekkinud, kuna need olid maas ainult 8 kuud.

Samuti tuleb silmas pidada, et eksperimentaalproovide põletus toimus laboris ja kontrollitud keskkonnas, samas kui Iru materjal põles n-ö looduslikult või loomulikult, aga on võimalik, et Iru kõrgemad C/N tulemused viitavad sellele, et pika põlemise tagajärjel ja mattumise koosmõjul toimub C/N suhetes tõus.

Samuti ei saa täielikult välistada, et pannes eksperimentaalterade C/N tulemused Iru teradega üks-ühele kõrvuti, saaks nende järgi mingil määral määrata ka Iru põlenud tera ning kaunviljade põlemistemperatuure või -aegu.



Joonis 6.3.3.1. Iru ja eksperimentaalse materjali C/N suhte võrdlus.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö arheoloogiline materjal on pärit Iru linnuselt ning on perioodiliselt paigutatud tõenäoliselt (eel)viikingiaega. Selleks, et mõista millised protsessid toimuvad uurimismaterjaliga enne kui see muutub arheoloogiliseks materjaliks ja kuidas need mõjutavad taimede isotoopväärtusi, kasutasin Iru materjalile võrdluseks Järvamaalt Jändja talus kasvatatud maheteravilju-herneid. Neile teostasid erinevaid eksperimente: põletus eri temperatuuridel (100°C ja 230°C juures 8 h jooksul), põletus 230°C juures kolme eri ajaperioodi vältel (2 h, 8 h ja 24 h) ning matmine kahte erinevasse matmiskeskonda – Järvemaal maismaal asuvasse aiapinnasesse ning Saaremaale rannikuäärsesse pinnasesse. Samuti vaatlesin töös, kuidas mõjutab destilleeritud veega töötlus maast välja kaevatud materjali isotooptulemusi ja süsiniku ning lämmastiku mahuprotsente. Materjali analüüs toimus EA-IRMS meetodil, mis määras tera- ning kaunviljade süsiniku ja lämmastiku stabiilsete isotoopide väärtused – $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C%, N% massiprotsendi ja kahe viimase põhjal ka nende C/N suhte.

Kõikide sortide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused ei muutunud põletamise ja matmisprotsesside tõttu märgatavalt ning jäid vahemikku -28,1–(-25,9) ‰ ehk teadaoleva C3 taimede (nt oder, nisu, hernes) ootuspärastesse raamidesse. Võrreldes $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi Iru materjali väärtustega, tuli välja, et Iru kõikide taimesortide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused olid eksperimentaalproovide omadest kõrgemad. Üheks võimalikuks põhjuseks neis erinevustes võib olla see, et Iru taimede kasvuperioodi ajal sadas vähem vihma võrreldes eksperimentaalsete taimede vegetatsiooniperioodiga, ning nad said eksperimentaalproovidega võrreldes rohkem päikesevalgust.

Kõige suuremad muutused esinesid eksperimentide teraviljadel $\delta^{15}\text{N}$ väärtustega, mis nii põletamise ajaperioodi vältel kui matmise tagajärjel tunduvalt tõusid. See võib olla seotud huumuserikka mulla mõjuga või mere lähedusega, mille mõlema puhul on tegemist lämmastikurikka keskkonnaga. Kahe matmiskeskonna $\delta^{15}\text{N}$ tulemused suuresti ei erinenud, vaid olid mõlemad ebatavaliselt kõrgete tulemustega. Samuti võis mõne tera puhul avaldada kaasmõju töötlus, tõstes $\delta^{15}\text{N}$ väärtusi. See aga ei saanud olla ainus põhjus, sest osade terade $\delta^{15}\text{N}$ väärtus töötluse mõjul ka vähenes ning kokkuvõttes suurenes $\delta^{15}\text{N}$ selleks liiga palju. Herneste tulemused olid aga oluliselt stabiilsemad ning suurt $\delta^{15}\text{N}$ tõusu läbi eksperimentide ei tuvastatud, mis tuleneb ilmselt liblikõieliste sümbioosist

mügarbakteritega ning nende N₂ fikseerimise võimest, mida on välja toodud ka teistes uurimustes (Craine et al. 2015; Hartman et al. 2020).

Iru ja eksperimendiproovide $\delta^{15}\text{N}$ tulemused olid väga sarnased ning olid teraviljade osas mõlemal isegi kohati üle 5‰ (ulatudes maksimaalselt 7,4‰), mis on taime kohta pigem kõrge (ootuspärane vahemik +/-1–5‰). Arheoloogiliste ja eksperimentaalsete proovide nii sarnased tulemused võivad tuleneda sellest, et $\delta^{15}\text{N}$ väärtuse tõusu taustaks on põletamine/söestumine ja neil kahel proovigrupil võisid olla näiteks sarnased põlemistingimused – 2, 8 ja 24 h + 230°C. Samuti panid matmise tagajärjel tekkinud tulemused küsimärgi alla bakaluareusetöös välja toodud ettepaneku taimede väetamise kohta minevikus. Samas olid Iru herneste-oa puhul $\delta^{15}\text{N}$ väärtused kaunviljadele omases vahemikus ning tõestasid jällegi selle taimeliigi isotoopväärtuste suuremat stabiilsust.

C/N suhe ning kaun- ja teraviljade ootuspärased tulemused leidsid kinnitust nii Iru kui eksperimentaalsete teraviljade-herneste osas. Nii temperatuuri kui aja tõusmisel C/N tulemused langesid, mis tähendab, et põletamise tagajärjel pidi C% ja N% vähenema. Sellist kadu võib seostada Maillard'i reaktsiooniga seonduvatest protsessidest. Iru tulemustes võib erandina välja tuua aga väga kõrgete C/N tulemustega teraviljad, mille tulemused võisid olla tingitud sellest, et pikal ajaperioodil põlemine (nt 24 h) ning pikal ajaperioodil (nt 24 kuud) (Fraser et al. 2013) maas olemine võisid hakata koosmõjus C/Ni kõrgendama.

Töös püstitatud uurimisküsimused said vastuse, kuid tekitasid ka palju uusi küsimusi ning käsitletud teemad vajaksid tegelikult laiendamist tulevikus. Uurimist vajaks süvenenumalt teraviljade $\delta^{15}\text{N}$ isotoopväärtuste kõrgete tulemuste põhjus, s.h see, kas Iru puhul on tegemist pigem mattumiskeskkonna, põletamisparameetrite või olla väetise mõjuga. Kindlasti peaks tegema rohkem eksperimentaalseid söestunud teraviljade-kaunviljade matmiseksperimente, kuna praeguse seisuga on sellega seonduvaid uurimusi väga vähe ning seega on keeruline leida ka võimalikke tõlgendusi. Samuti oleks huvitav võrrelda Iru ning mõne teise samaaegse või varasema muistise taimede makrojäänuste isotooptulemusi, et näha ajalisi, regionaalseid ja võimalikke matmisekeskkonnast või tafonoomiast tulenevaid erinevusi.

KASUTATUD ALLIKAD JA KIRJANDUS

Käsikirjad

Indreko, R. 1936. Aruanne Iru linnuse kaevamiste kohta 15. juulist kuni augusti lõpuni 1936. aastal. Tartu Ülikool, kaevamisaruanne. (Käsikiri TÜ arheoloogiaarhiivis)

Lang, V. 1985. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Iru linnuse keskvallil 1985. ja 1986. aastal. Tartu Ülikool, kaevamisaruanne. (Käsikiri TÜ arheoloogiaarhiivis)

Saadre, O. 1938. Aruanne Iru linnuse lõunapoolse valli ja platoo kaevamistest juunis 1937. aastal. Tartu Ülikool, kaevamisaruanne. (Käsikiri TÜ arheoloogiaarhiivis)

Vassar, A. 1938. Kaevamisaruanne Iru linnuse põhjaotsal 15. augustist–17. septembrini 1938. aastal. Tartu Ülikool, kaevamisaruanne. (Käsikiri TÜ arheoloogiaarhiivis)

Vassar, A. 1958. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Iru linnusel 14. juulist 31. juulini 1958. aastal. Tartu Ülikool, kaevamisaruanne. (Käsikiri TÜ arheoloogiaarhiivis)

Lõputööd

Blehner, M. A. 2022. Keemiliste eeltötluste olulisus ja mõju arheoloogiliste savinõude kõrbekihtide stabiilsete isotoopide analüüsidele. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool.

Sammler, S. 2020. Iru kaun- ja teraviljade isotoopanalüüsid. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool.

Sepp, H. 2013. Holotseeni paleokeskkonna muutused Loode-Eestis järvesetete stabiilsete isotoopide ja jälgelementide põhjal Turvaste Valgejärve läbilõikest. Tartu Ülikool. magistratöö.

Sillasoo, Ü. 1989. Taimsed leiud Tartu vanalinna arheoloogilistes proovides. Diplomitöö. Tartu Riiklik Ülikool. Botaanika ja ökoloogia kateeder. Tartu.

Publikatsioonid

Bhardwaj, C. ja Hanley, L. 2014. Ion sources for mass spectrometric identification and imaging of molecular species. – Natural Product Reports, XX, 1–12.

Brown, T. A., Brown, K. 2011. Biomolecular Archaeology: An Introduction. Chichester, Wiley-Blackwell.

Cartigny, P., Busigny, V. 2018. Nitrogen isotopes. – Encyclopedia of Geochemistry. (Toim.) W. M. White, 1–13. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_197-1 (20.10.2022)]

Chantran, A. ja Cagnato, C. 2021. Boiled, fried, or roasted? Determining culinary practices in Medieval France through multidisciplinary experimental approaches. – Journal of Archaeological Science: Reports, 35, 1–20.

Craine, J. M., Brookshire, E. N. J., Cramer, M. D., Hasselquist, N. J., Koba, K., Marin-Spiotta, Wang, L. 2015. Ecological interpretations of nitrogen isotope ratios of terrestrial plants and soils. – Farming System, 396, 1–26.

Fraser, R. A., Bogaard, A., Charles, M., Christensen, B. T., Halstead, P., Heaton, T., Jones, G., Merbach, I., Poulton, P. R., Sparkes, D., Styring, A. K. 2011. Manuring and stable nitrogen isotope ratios in cereals and pulses: towards a new archaeobotanical approach to the inference of land use and dietary practices. – Journal of Archaeological Science, 38, 2790–2804. University of Oxford. [DOI: 10.1016/j.jas.2011.06.024 (17.11.2022)]

Fraser, R. A., Bogaard, A., Charles, M., Ditchfield, P., Heaton, T. H. E., Jones, G., Styring, A. K., Wallace, M. 2013. Assessing natural variation and the effects of charring, burial and pre-treatment on the stable carbon and nitrogen isotope values of archaeobotanical cereals and pulses. – Journal of Archaeological Science, 40 (12), 4754–4766. [<https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.01.032> (15.01.2023)]

Furbank, R. T., Taylor, W. C. 1995. Regulation of Photosynthesis in C3 and C4 Plants: A Molecular Approach. – The Plant Cell, 7, 797–807. [DOI: 10.1105/tpc.7.7.797 (20.01.2023)]

Gamage, A., Gamage, J., Gangahagedara, R., Jayasinghe, N., Kodikara, N., Merah, O., Suraweera, P. 2023. Role of organic farming for achieving sustainability in agriculture. – Farming System 11, 1–3.

Goh, K. M. 1991. Carbon dating. (Toim.) D.C. Coleman ja B. Fry, Carbon Isotope Techniques. Academic Press: San Diego, 125–145.

Gröcke, D. R., Church, M. J., Gron, K. J., Lester, J. J., Treasure, E. R. 2021. Effects of marine biofertilisation on Celtic bean carbon, nitrogen and sulphur isotopes:

Implications for reconstructing past diet and farming practices. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 35, 1–17. [<https://doi.org/10.1002/rcm.8985> (17.11.2022)]

Hartman, G., Brittingham, A., Gilboa, A., Hren, M., Maas, K., Pilver, J., Weiss, E. 2020. Post-charring diagenetic alteration of archaeological lentils by bacterial degradation. – *Journal of Archaeological Science*, 117, 1–11. [<https://doi.org/10.1016/j.jas.2020.105119> (17.11.2022)].

Hastorf, C. A., DeNiro, M. J. 1985. Reconstruction of prehistoric plant production and cooking practices by a new isotopic method. – *Nature*, 315, 489, 49.

Kriiska, A., Lang, V., Mäesalu, A., Tvauri, A., Valk, H. 2020. Eesti ajalugu I. Tartu. TÜ ajaloo ja arheoloogia instituut.

Lang, V. 1987a. Ланг В.Й. Археологические памятники железного века в низовьях р. Пирита (Северная Эстония). Diss. Kand. Tallinn.

Lang, V. 1995b. The hill-fort of Iru. – *Archaeology East and West of the Baltic. Papers from the Second Estonian-Swedish Archaeological Symposium Sigtuna. (Toim.) I. Jansson. Theses and Papers in Archaeology N. S. A, 7. Stockholm, Almqvist & Wiksell, 53–60.*

Lang, V. 1996. Muistne Rävåla. Muistised, kronoloogia ja maaviljelusliku asustuse kujunemine Loode-Eestis, eriti Piritaja jõe alamjooksu piirkonnas. Muinasaja teadus 4. Tallinn: Eesti Teaduste Akadeemia ja Ajaloo Instituut, 33–130.

Lloyd, J., Farquhar, G. D. 1994. ¹³C discrimination during CO₂ assimilation by the terrestrial biosphere. – *Oecologia*, 99, 3–4, 201–215. [[10.1007/BF00627732](https://doi.org/10.1007/BF00627732) (7.05.2023)]

McKinney, C. R., Allen, A. Epstein, S., McCrea, J. M., Urey, H. C. 1950. Improvements in Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios. – *The review of Scientific Instruments*, 21, 8, 724–730.

Mueller-Bieniek, A., Bogaard, A., Lityńska-Zajac, M., Moskal-del Hoyo, M., Nowak, M., Paszko, B., Sojka, A., Styring, A., Tunia, K. 2019. Spatial and temporal patterns in Neolithic and Bronze Age agriculture in Poland based on the stable carbon and nitrogen isotopic composition of cereal grains. – *Journal of Archaeological Science: Reports*, 27, 1–14. [<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101993> (24.04.2023)]

Nitsch, E. K., Bogaard, A., Charles, M. 2015. Calculating a statistically robust $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ offset for charred cereal and pulse seeds. – *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, 1, 1–8. [<https://doi.org/10.1179/2054892315Y.0000000001> (17.11.2022)]

O'Leary, M. H. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. – *Phytochemistry*, 20 (4), 553–567. [[https://doi.org/10.1016/0031-9422\(81\)85134-5](https://doi.org/10.1016/0031-9422(81)85134-5) (12.03.2023)]

Poole, I., Bergen, P. F. van., Boon, J. J., Braadbaart, F. 2002. Stable carbon isotope changes during artificial charring of propagules. – *Organic Geochemistry*, 33 (12), 1675–1681. [10.1016/S0146-6380(02)00173-0 (3.09.2022)]

Sharp, Z. D. 2017. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. – (2nd ed.). University of New Mexico.

Skrzypek, G., Allison, C. E., Böhlke, J. K., Bontempo, L., Brewer, P., Camin, F., Carter, J. F., Chartrand, M. M. G., Coplen, T. B., Gröning, M., Hélie, J-F., Esquivel-Hernández, G., Kraft, R. A., Magdas, D. A., Mann, J. L., Meija, J., Meijer, H. A. J., Moossen, H., Ogrinc, N., Perini, M., Possolo, A., Rogers, K. M., Schimmelmann, A., Shemesh, A., Soto, D. X., Thomas, F., Wielgosz, R., Winchester, M. R., Yan, Z., Dunn, P. J. H. 2022. Minimum requirements for publishing hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen and sulfur stable-isotope delta results. – *Pure and Applied Chemistry (IUPAC Technical Report)*

Styring, A. K., Bogaard, A., Charles, M., Evershed, R. P., Fraser, R. A., Heaton, T. H. E., Jones, G., Manning, H. Wallace, M. 2013. The effect of charring and burial on the biochemical composition of cereal grains: investigating the integrity of archaeological plant material. – *Journal of Archaeological Science*, 40, 12, 4767–4779. [<https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.03.024> (3.05.2023)]

Tamanna, N., Mahmood, N. 2015. Food Processing and Maillard Reaction Products: Effect on Human Health and Nutrition. – *International Journal of Food Science*.

Treasure, E. R., Church, M. J., Gröcke, D. R. 2015. The influence of manuring on stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in Celtic bean (*Vicia faba* L.): archaeobotanical and palaeodietary implications. – *Archaeological and Anthropological Sciences*.

Tvauri, A., Vanhanen, S. 2016. The find of pre-viking age charred grains from fort-settlement in Tartu. – *Estonian Journal of Archaeology*, 20, 1, 33–53. [doi:

10.3176/arch.2016.1.02 (7.05.2023)]

Vaiglova, P., Bogaard, A., Lee-Thorp, J., Nitsch, E., Snoeck, C. 2014. Impact of contamination and pre-treatment on stable carbon and nitrogen isotopic composition of charred plant remains. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28, 2497–2510.

[10.1002/rcm.7044 (17.11.2022)]

Vassar, A. 1939. Iru Linnapära. – *MEL*, 53–100.

Veebiviited

Keskkonnaagentuuri koduleht. [<https://www.ilmateenistus.ee/>] (9.05.2023)]

Lühendid

MEL – Muistse Eesti linnused. 1936.–1938. aasta uurimiste tulemused. (Toim.) H. Moora. Tartu.

EFFECTS OF BURNING AND BURIAL ENVIRONMENT ON ISOTOPIC ANALYSES OF CHARRED LEGUMES AND CEREALS: IRU CASE STUDY

Summary

The archaeological material at hand is partly from Iru fortress and is periodically dated to the Early Iron Age. In order to understand what processes occur with the research material before it becomes archaeological, and how they affect the isotopic values of the plants, I used organic grains and beans grown on the Jändja farm in Järvamaa as a reference for the Iru material. I performed different experiments on them: charring at different temperatures (100°C and 230°C for 8 h), charring at 230°C for three different time periods (2 h, 8 h and 24 h), and burial in two different burial environments – a terrestrial garden soil in Järvamaa and in a coastal soil in Saaremaa. I also examined how might distilled water (*Milli U*) treatment influence the isotopic values of carbon and nitrogen and C/N ratio of the excavated material.

The material was analysed using the EA-IRMS method, which determined the values of the stable isotopes of carbon and nitrogen – $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C%, N% by mass and, based on the last two, their C/N ratio – for both cereals and legumes.

The $\delta^{13}\text{C}$ values of all varieties did not change significantly due to the burning and burial processes and remained within the range of -28.1–(-25.9) ‰, within the expected range of known C3 plants (e.g. barley, wheat, pea). Comparing the $\delta^{13}\text{C}$ values with those of the Iru material, it was found that the $\delta^{13}\text{C}$ values of all Iru plant varieties were higher than those of the experimental material. One possible reason for these differences could be that the Iru plants received less rainfall during the growing season compared to the experimental plants and received more sunlight compared to the experimental samples.

The experimental cereals showed the largest changes in $\delta^{15}\text{N}$ values, which increased significantly both during the burning period and as a result of burial in both environments. This may be related to the effect of humus-rich soil or the proximity of the sea, both of which are nitrogen-rich environments. The $\delta^{15}\text{N}$ results for the two burial environments did not differ greatly, but were both unusually high. Also, for some of the grains, treatment with distilled water may have had an effect by increasing the $\delta^{15}\text{N}$ values.

However, this could not have been the only reason, as the $\delta^{15}\text{N}$ value of some grains were also reduced by the treatment and, in the end, $\delta^{15}\text{N}$ increased too much for this to be the only reason. However, the results for peas were much more stable and no large increase in $\delta^{15}\text{N}$ was detected through the experiments, probably due to the symbiosis of legumes with mycobacteria and their ability to fix N_2 , which has been pointed out in other studies (Craine et al. 2015; Hartman et al. 2020).

The $\delta^{15}\text{N}$ results for Iru and the experimental samples were very similar, and were even above 5‰ in places for both cereals (reaching a maximum of 7,4‰), which is very high for a plant (expected range +/-1–5‰). Such similar results for the archaeological and experimental samples may be due to the fact that the increase in $\delta^{15}\text{N}$ is due to combustion and that the two groups of samples may, for example, have had similar burning conditions – 2, 8 ja 24 h + 230°C.

The results of the burial also called into question the suggestions made about fertilising plants in the past.

Both cereals and pulses with increasing temperature and time, the C/N results decreased, implying that C% and N% decrease as a consequence of burning. Such a loss can be attributed to processes associated with the Maillard reaction. However, there is an exception in the Iru results – the cereals with very high C/N results – which may have been due to the fact that burning for a long period of time (e.g. 24 h) and being in the ground for a long period of time (e.g. 24 months) (Fraser et al. 2013) in combination may have increased C/N values. The experimental material's results may also have been influenced by pre-treatment with distilled water.

Similar results between the Iru and the experimental samples may also indicate that the burning of the Iru fort may have been a long process at a lower temperature, because the places where the different charred cereal grains were found must have been burnt at a rather low temperature (between 215 to 400°C), otherwise the preservation of the grains would not be possible. For example, in an article by Stroud et al. (2023: 4), a burning experiment was conducted on grains at different time-degrees, which showed that a grain that has been sufficiently transformed to allow archaeological preservation by charring must have been burned at 215°C for at least 8 h. Moreover, experiments were also carried out on rye, which required as much as 24 hours for sufficient charring. Rye is also found

in the Iru material. Also, the temperature at these sites had to remain below 400°C for quite a long time because, as the experiments and previous results show, higher temperatures cause the decomposition of plant remains when burnt. As these conditions – prolonged burning in the temperature range of ca. 215–400°C – are quite specific, it is understandable why, in general, plant macro-remnants are less well preserved in archaeological contexts.

LISAD

Lisa 1. Fotod.



Foto 1. Eksperimentaalsete teraviljade-herneste jaoks kasutatavad puukastid (autori foto).



Foto 2. Eksperimentaalsete teraviljade-herneste matmise jaoks aukude kaevamine Saaremaal rannikuäärsel alal (autori foto).



Foto 3. Erinevatesse savikausidesse eksperimentaalide paigutamine (foto Lii Sammler).



Foto 4. Erinevatesse savikausidesse eksperimentaalide paigutamine (autori foto).



Foto 5. Eelnevalt põletatud odraterad (pilt Lii Sammler).



Foto 6. Kastidele väljatõmbamiseks kõie paigutamine (pilt Lii Sammler).



Foto 7. II eksperimendi kasti pinnasesse paigutamine Saaremaa rannikualal (autori pilt).



Foto 8. Kasti matmine (autori pilt).



Foto 9. Maast välja kaevatud pott eksperimentaalsete teraviljade-hernestega enne materjali välja puhastamist (autori pilt).



Foto 10. Söestunud teraviljade-herneste pinnasest välja puhastamine (autori pilt).



Foto 11. Konteksti ning parameetritega minigrip-kott ja puhastamisprotsess (autori pilt).

Lisa 2. Eksperimentaalsete teraviljade-herneste põletamiskspereimentide tulemused.

ID		$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	Atm % N	Atm % C	C/N ratio	Sort	Parameetrid
ALG 1		-0,77	-27,26	4,69	39,43	9,81		Alghernes
ALG 1		-0,66	-27,10	4,64	39,70	9,98		
	AVERAGE	-0,72	-27,18	4,67	39,57	9,90		
	STDEV	0,08	0,11	0,03	0,19	0,12		
ALG 2		3,51	-27,30	1,91	39,66	24,23		Algoder
ALG 2		3,23	-27,47	1,90	39,29	24,13		
	AVERAGE	3,37	-27,38	1,90	39,47	24,18		
	STDEV	0,19	0,12	0,01	0,26	0,07		
ALG 3		-0,13	-27,53	1,15	38,51	39,07		Algnisu
ALG 3		-0,22	-27,72	1,25	39,41	36,78		
	AVERAGE	-0,17	-27,62	1,20	38,96	37,93		
	STDEV	0,06	0,13	0,07	0,63	1,15		
1,1		1,39	-27,02	1,71	44,25	30,19	nisu	8 h ja 230 C
1,1		1,23	-27,15	1,81	44,59	28,74		
1,1		1,51	-27,26	1,79	44,74	29,16		
	AVERAGE	1,37	-27,14	1,77	44,53	29,36		
	STDEV	0,14	0,12	0,05	0,25	0,75		
1,2		2,01	-27,96	2,34	51,72	25,79	oder	8 h ja 230 C
1,2		2,12	-27,92	2,31	52,80	26,67		
1,2		2,23	-28,12	2,44	52,48	25,09		
	AVERAGE	2,12	-28,00	2,36	52,33	25,85		
	STDEV	0,11	0,10	0,07	0,56	0,79		
1,3		1,15	-27,93	5,21	50,35	11,27	hernes	8 h ja 230 C
1,3		1,12	-28,00	5,34	50,76	11,09		
1,3		1,11	-28,02	5,30	50,71	11,16		

	AVERAGE	1,13	-27,98	5,29	50,61	11,17		
	STDEV	0,02	0,04	0,07	0,22	0,09		
2,1		2,50	-27,21	2,19	54,07	28,80	nisu	24 h ja 230 C
2,1		2,22	-27,24	2,08	54,07	30,33		
2,1		2,23	-27,23	2,19	54,04	28,79		
	AVERAGE	2,32	-27,23	2,16	54,06	29,31		
	STDEV	0,16	0,01	0,06	0,02	0,89		
2,2		2,81	-27,33	2,60	55,30	24,81	oder	24 h ja 230 C
2,2		2,66	-27,36	2,40	54,62	26,55		
2,2		2,98	-27,45	2,84	55,39	22,75		
	AVERAGE	2,82	-27,38	2,62	55,10	24,70		
	STDEV	0,16	0,07	0,14	0,42	1,90		
2,3		0,77	-26,44	6,31	59,38	10,98	hernes	24 h ja 230 C
2,3		0,79	-26,43	6,38	60,38	11,04		
	AVERAGE	0,78	-26,43	6,34	59,88	11,01		
	STDEV	0,01509871	0,00210838	0,048593	0,701771	0,042426		
3,1		1,82	-27,39	1,65	42,28	29,90	nisu	2 h ja 230 C
3,1		1,29	-27,35	1,62	41,23	29,70		
3,1		2,07	-27,47	1,60	41,42	30,20		
	AVERAGE	1,72	-27,40	1,62	41,64	29,93		
	STDEV	0,40	0,06	0,03	0,56	0,25		
3,2		2,44	-27,59	1,68	42,09	29,20	oder	2 h ja 230 C
3,2		1,49	-27,46	1,72	41,84	28,40		
3,2		1,66	-27,55	1,54	41,39	31,40		
	AVERAGE	1,86	-27,53	1,65	41,77	29,67		
	STDEV	0,51	0,06	0,09	0,36	1,55		
3,3		-0,64	-27,26	3,24	42,92	15,50	hernes	2 h ja 230 C
3,3		-0,65	-27,28	2,80	42,65	17,80		

3,3		-0,56	-27,22	3,47	43,01	14,50		
	AVERAGE	-0,62	-27,25	3,17	42,86	15,93		
	STDEV	0,05	0,03	0,34	0,19	1,69		
4,1		-0,14	-27,54	1,46	39,98	31,90	nisu	8 h ja 100 C
4,1		0,07	-27,65	1,52	40,00	30,70		
4,1		-0,06	-27,58	1,73	40,14	27,07		
	AVERAGE	-0,04	-27,59	1,57	40,04	29,89		
	STDEV	0,11	0,05	0,15	0,09	2,51		
4,2		3,76	-27,13	1,67	43,23	30,20	oder	8 h ja 100 C
4,2		3,86	-27,00	1,60	42,85	31,20		
4,2		3,69	-26,97	1,58	42,89	31,67		
	AVERAGE	3,77	-27,03	1,62	42,99	31,02		
	STDEV	0,081282545	0,084545787	0,046326	0,207878	0,750755		
4,3		-0,22	-27,97	3,67	39,47	12,50	hernes	8 h ja 100 C
4,3		0,09	-28,11	3,81	40,04	12,30		
4,3		-0,04	-28,18	4,16	40,85	11,50		
	AVERAGE	-0,06	-28,09	3,88	40,12	12,10		
	STDEV	0,157873216	0,105088691	0,251901	0,691721	0,52915		

Lisa 3. Eksperimentaalsete põletatud ja maetud teraviljade-herneste isotoopanalüüside tulemused.

proovi ID2	$\delta_{VAIR} (^{15}N/^{14}N) / \text{‰}$	$\delta_{VPDB} (^{13}C/^{12}C) / \text{‰}$	Atm % N	Atm % C	C/N	Parameetrid	Keskkond/sort
1	6,32	-29,04	2,33	41,98	21,02	8 h ja 100 C	oder M
1	6,75	-29,19	2,42	41,57	20,04		
AVERAGE	6,53	-29,11	2,38	41,77	20,53		
STDEV	0,30	0,11	0,06	0,29	0,69		
1.2.	5,41	-28,73	2,58	35,97	16,27	8 h ja 100 C	oder M
1.2.	5,16	-29,26	1,48	26,63	20,99		
AVERAGE	5,28	-29,00	2,03	31,30	18,63		
STDEV	0,18	0,38	0,78	6,61	3,34		
2	4,75	-30,52	2,45	47,42	22,60	8 h ja 100 C	oder R
2	4,76	-30,43	2,49	47,51	22,26		
AVERAGE	4,75	-30,47	2,47	47,47	22,43		
STDEV	0,01	0,06	0,03	0,06	0,24		
3	4,27	-27,71	3,54	44,24	14,60	2 h ja 230 C	oder R
3	4,12	-27,63	3,21	44,60	16,20		
AVERAGE	4,20	-27,67	3,38	44,42	15,40		
STDEV	0,10	0,06	0,23	0,26	1,13		
3,1	3,11	-27,51	4,53	45,17	11,60	2 h ja 230 C	oder R
3,1	3,01	-27,51	4,85	45,30	10,90		
AVERAGE	3,06	-27,51	4,69	45,24	11,25		
STDEV	0,07	0,00	0,23	0,09	0,49		
4	1,65	-27,07	5,33	45,61	9,98	2 h ja 230 C	hernes M
4	1,68	-26,88	5,19	43,06	9,68		
AVERAGE	1,67	-26,97	5,26	44,34	9,83		
STDEV	0,02	0,14	0,10	1,80	0,21		

4,1	1,98	-26,94	5,59	45,67	9,53	2 h ja 230 C	hernes M
4,1	1,81	-27,09	5,67	45,80	9,42		
AVERAGE	1,90	-27,01	5,63	45,73	9,48		
STDEV	0,12	0,11	0,06	0,09	0,08		
5	2,27	-27,70	4,64	45,03	11,30	2 h ja 230 C	nisu M
5	2,04	-27,68	4,53	45,03	11,60		
AVERAGE	2,16	-27,69	4,58	45,03	11,45		
STDEV	0,17	0,02	0,07	0,00	0,21		
5,1	2,29	-27,08	4,17	39,01	10,90	2 h ja 230 C	nisu M
5,1	2,47	-27,05	4,33	38,94	10,50		
AVERAGE	2,38	-27,07	4,25	38,98	10,70		
STDEV	0,13	0,02	0,11	0,05	0,28		
6	5,15	-27,85	3,37	41,24	14,28	2 h ja 230 C	oder M
6	5,18	-27,85	3,34	41,39	14,46		
AVERAGE	5,17	-27,85	3,36	41,32	14,37		
STDEV	0,02	0,00	0,02	0,11	0,13		
6,1	5,30	-28,26	3,24	27,82	10,02	2 h ja 230 C	oder M
6,1	5,32	-28,38	3,20	28,32	10,33		
AVERAGE	5,31	-28,32	3,22	28,07	10,17		
STDEV	0,02	0,08	0,03	0,35	0,22		
7	5,40	-26,54	2,80	46,10	19,21	8 h ja 230 C	nisu R
7	5,12	-26,46	2,82	46,41	19,20		
AVERAGE	5,26	-26,50	2,81	46,26	19,21		
STDEV	0,20	0,06	0,02	0,22	0,01		
7,1	4,06	-27,09	3,09	45,24	17,08	8 h ja 230 C	nisu R
7,1	4,17	-27,15	3,03	45,24	17,40		
AVERAGE	4,12	-27,12	3,06	45,24	17,24		
STDEV	0,08	0,05	0,04	0,00	0,23		

8	2,06	-27,81	4,97	45,80	10,75	8 h ja 230 C	hernes M
8	2,03	-27,85	5,13	45,73	10,40		
AVERAGE	2,04	-27,83	5,05	45,77	10,58		
STDEV	0,02	0,02	0,11	0,05	0,25		
8,1	1,16	-26,97	6,61	56,93	10,05	8 h ja 230 C	hernes M
8,1	1,21	-27,08	6,59	57,22	10,13		
AVERAGE	1,19	-27,03	6,60	57,07	10,09		
STDEV	0,03	0,08	0,01	0,21	0,06		
9	2,02	-27,06	6,98	60,47	10,10	24 h ja 230 C	hernes M
9	1,81	-27,00	6,92	60,39	10,18		
AVERAGE	1,92	-27,03	6,95	60,43	10,14		
STDEV	0,15	0,04	0,04	0,05	0,06		
9,1	1,98	-26,23	7,53	59,91	9,28	24 h ja 230 C	hernes M
9,1	2,21	-25,77	7,54	60,01	9,29		
AVERAGE	2,09	-26,00	7,54	59,96	9,29		
STDEV	0,16	0,33	0,00	0,07	0,01		
10	3,17	-26,70	4,18	42,08	11,74	2 h ja 230 C	nisu R
10	2,90	-26,43	4,11	43,25	12,28		
AVERAGE	3,03	-26,56	4,15	42,66	12,01		
STDEV	0,19	0,19	0,05	0,83	0,38		
11	0,82	-27,07	6,24	55,56	10,39	8 h ja 230 C	hernes R
11	0,82	-27,17	6,22	55,17	10,35		
AVERAGE	0,82	-27,12	6,23	55,37	10,37		
STDEV	0,01	0,07	0,02	0,28	0,03		
12	4,49	-28,20	2,97	56,61	22,24	8 h ja 230 C	oder R
12	4,48	-27,98	2,95	56,65	22,40		
AVERAGE	4,49	-28,09	2,96	56,63	22,32		
STDEV	0,01	0,16	0,01	0,03	0,11		

13	6,22	-27,18	2,67	59,52	26,00	24 h ja 230 C	oder R
13	6,87	-27,19	2,48	59,48	27,98		
AVERAGE	6,55	-27,19	2,58	59,50	26,99		
STDEV	0,46	0,01	0,13	0,03	1,40		
13,1	5,48	-27,76	2,89	56,47	22,80	24 h ja 230 C	oder R
13,1	5,27	-27,76	2,96	56,63	22,32		
AVERAGE	5,37	-27,76	2,93	56,55	22,56		
STDEV	0,15	0,00	0,05	0,11	0,34		
14	7,36	-27,29	2,83	56,42	23,26	8 h ja 230 C	oder R
14	7,34	-27,36	2,79	56,15	23,48		
AVERAGE	7,35	-27,33	2,81	56,28	23,37		
STDEV	0,02	0,05	0,02	0,19	0,16		
15	4,05	-26,68	2,50	57,86	27,00	24 h ja 230 C	nisu R
15	4,21	-26,67	2,38	57,93	28,40		
AVERAGE	4,13	-26,68	2,44	57,89	27,70		
STDEV	0,11	0,01	0,09	0,04	0,99		
16	2,40	-27,42	6,37	59,89	10,97	24 h ja 230 C	hernes R
16	2,55	-27,56	6,41	59,83	10,89		
AVERAGE	2,47	-27,49	6,39	59,86	10,93		
STDEV	0,11	0,10	0,03	0,04	0,06		
17	5,86	-27,09	2,51	55,06	25,59	24 h ja 230 C	nisu R
17	5,76	-26,94	2,46	55,24	26,19		
AVERAGE	5,81	-27,01	2,49	55,15	25,89		
STDEV	0,07	0,11	0,04	0,12	0,42		
18	4,52	-27,24	2,93	48,29	19,23	8 h ja 230 C	nisu R
18	4,44	-27,24	3,01	48,18	18,67		
AVERAGE	4,48	-27,24	2,97	48,24	18,95		
STDEV	0,06	0,00	0,06	0,07	0,40		

19	5,69	-26,03	3,48	58,76	19,70	24 h ja 230 C	oder R
19	5,82	-25,81	3,46	58,88	19,85		
AVERAGE	5,75	-25,92	3,47	58,82	19,78		
STDEV	0,09	0,15	0,01	0,08	0,11		
20	1,58	-27,11	5,72	45,76	9,30	2 h ja 230 C	hernes R
20	1,69	-27,26	5,91	46,07	9,09		
AVERAGE	1,63	-27,19	5,81	45,91	9,20		
STDEV	0,07	0,1	0,14	0,22	0,15		

Lisa 4. Töötlemata ja töödeldud isotoopanalüüside tulemused pärast matmist.

Parameetrid	Matmiskeskkond	Töödeldud $\delta^{13}\text{C}$	Töödeldud $\delta^{15}\text{N}$	Töödeldud C	Töödeldud N	Töödeldud C/N	Töötlemata $\delta^{13}\text{C}$	Töötlemata $\delta^{15}\text{N}$	Töötlemata C	Töötlemata N	Töötlemata C/N
hernes 2 h + 230°C	maismaa	-26,97	1,67	44,34	5,26	9,83	-27,01	1,9	45,73	5,63	9,48
nisu 2 h + 230°C	maismaa	-27,69	2,16	45,03	4,58	11,45	-27,07	2,38	38,98	4,25	10,7
oder 2 h + 230°C	maismaa	-27,85	5,17	41,32	3,36	14,37	-28,32	5,31	28,07	3,22	10,17
hernes 8 h + 230°C	maismaa	-27,83	2,04	45,77	5,05	10,58	-27,03	1,19	57,07	6,6	10,09
hernes 24 h + 230°C	maismaa	-27,03	1,92	60,43	6,95	10,14	-26	2,09	59,96	7,54	9,29
oder 2 h + 230°C	rannikuala	-27,67	4,2	44,42	3,38	15,40	-27,51	3,06	45,24	4,69	11,25
nisu 8 h + 230°C	rannikuala	-26,5	5,26	46,26	2,81	19,21	-27,12	4,12	45,24	3,06	17,24
oder 24 h + 230°C	rannikuala	-27,19	6,55	59,5	2,58	26,99	-27,76	5,37	56,55	2,93	22,56

Lisa 5. Iru isotoopanalüüside tulemused.

ID	Number		$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	Atm % N	Atm % C	C/N	Sort	ASUKOHT
1	3428:1091 ja 1092		5,88		2,51	49,15	22,81	nisu	IRU
1			5,79	-22,84	2,46	49,39	23,40		
		Average	5,84		2,49	49,27	23,10		
		STDEV	0,06		0,03	0,12	0,29		
2	3428:1129		1,29	-24,50	4,11	52,46	14,89	hernes	IRU
2			1,28	-24,66	4,12	52,78	14,96		
		Average	1,29	-24,58	4,11	52,62	14,92		
		STDEV	0,00	0,12	0,00	0,23	0,05		
3	3428:1129		7,24	-25,13	0,67	54,23	95,03	oder	IRU
3			7,56	-25,12	0,66	54,12	95,71		
		Average	7,40	-25,13	0,66	54,17	95,37		
		STDEV	0,23	0,00	0,00	0,08	0,48		
4	3428:1300		6,84	-24,03	1,60	49,63	36,12	nisu	IRU
4			6,49	-23,97	1,76	49,49	32,82		
		Average	6,66	-24,00	1,68	49,56	34,47		
		STDEV	0,25	0,04	0,11	0,10	2,33		
5	3428:1300a		3,92	-25,97	0,91	53,97	69,27	oder	IRU
5			4,00	-25,99	0,86	52,55	71,16		
		Average	3,96	-25,98	0,89	53,26	70,22		
		STDEV	0,06	0,01	0,03	1,00	1,34		
6	3428:1300c		1,08	-26,39	3,91	50,94	15,21	hernes	IRU
6			1,35	-26,23	4,00	51,03	14,88		
		Average	1,22	-26,31	3,95	50,98	15,04		
		STDEV	0,19	0,11	0,07	0,06	0,23		

7	3428:1300c		5,51	-24,50	1,11	53,19	55,88	oder	IRU
7			5,60	-24,59	0,94	51,54	63,68		
		Average	5,56	-24,54	1,03	52,37	59,78		
		STDEV	0,06	0,06	0,12	1,17	5,51		
8	4051:150		4,21	-26,04	6,69	53,71	9,37	uba	IRU
8			4,17	-26,12	6,69	53,89	9,39		
		Average	4,19	-26,08	6,69	53,80	9,38		
		STDEV	0,03	0,06	0,00	0,12	0,02		
9	3428:964		3,86	-25,38	1,18	54,10	53,41	oder	IRU
9			3,94	-25,31	1,23	54,14	51,34		
		Average	3,90	-25,34	1,21	54,12	52,38		
		STDEV	0,06	0,04	0,03	0,02	1,46		
10	3428:1060		6,72	-25,09	1,70	48,79	33,42	oder	IRU
10			6,40	-25,22	1,25	48,88	45,73		
		Average	6,56	-25,16	1,48	48,84	39,57		
		STDEV	0,23	0,09	0,32	0,04	8,71		
11	3428:1060		0,98	-24,91	4,13	52,39	14,80	hernes	IRU
11			0,91	-24,97	4,09	52,47	14,96		
		Average	0,95	-24,94	4,11	52,43	14,88		
		STDEV	0,05	0,04	0,02	0,06	0,11		
12	3428:1060		3,81	-22,51	1,56	45,84	34,25	nisu	IRU
12			3,83	-22,47	1,72	45,76	31,00		
		Average	3,82	-22,49	1,64	45,80	32,62		
		STDEV	0,02	0,03	0,11	0,06	2,30		
13	3428:1091 ja 1092		4,51	-24,98	2,21	51,88	27,36	oder	IRU
13			4,46	-24,97	2,31	51,57	26,09		
		Average	4,49	-24,97	2,26	51,72	26,72		

		STDEV	0,03	0,01	0,07	0,22	0,90		
14	3428:1091 ja 1092		5,71	-25,33	1,31	50,57	44,90	rukis	IRU
15	3428:1129-I		5,21	-23,47	1,59	49,94	36,54	nisu	IRU
15			5,15	-23,50	1,66	50,43	35,47		
		Average	5,18	-23,48	1,63	50,19	36,00		
		STDEV	0,04	0,02	0,05	0,34	0,76		
16	3428:1129-II		6,99	-23,90	1,29	50,62	45,67	nisu	IRU
16			7,13	-24,09	1,22	50,24	48,06		
		Average	7,06	-24,00	1,26	50,43	46,86		
		STDEV	0,10	0,14	0,05	0,27	1,69		
17	3428:1129a		1,72	-23,93	4,89	54,09	12,89	hernes	IRU
17			2,27	-23,67	5,05	53,95	12,46		
		Average	1,99	-23,80	4,97	54,02	12,68		
		STDEV	0,39	0,19	0,11	0,10	0,30		
18	3428:1129a		6,04	-24,57	2,47	48,33	22,82	nisu	IRU
18			6,40	-24,47	2,53	48,11	22,20		
		Average	6,22	-24,52	2,50	48,22	22,51		
		STDEV	0,26	0,07	0,04	0,15	0,44		
19	3428:1129a		4,62	-24,45	2,05	48,55	27,62	oder	IRU
19			4,80	-24,65	2,09	48,81	27,25		
		Average	4,71	-24,55	2,07	48,68	27,43		
		STDEV	0,13	0,14	0,03	0,18	0,26		
20	3428:1300a		6,84	-23,68	2,92	49,47	19,73	nisu	IRU
20			6,52	-23,59	2,87	49,64	20,15		
		Average	6,68	-23,64	2,90	49,55	19,94		
		STDEV	0,23	0,06	0,04	0,12	0,30		
21	Rašins 00200		1,26	-26,20	2,09	53,89	30,01	oder	IRU

21			1,29	-26,15	2,09	53,90	30,08		
		Average	1,28	-26,18	2,09	53,89	30,05		
		STDEV	0,02	0,03	0,00	0,01	0,05		
22	Rašins 00205		4,30	-26,08	2,17	57,53	30,90	oder	IRU
22			4,56	-26,00	2,06	54,04	30,65		
		Average	4,43	-26,04	2,11	55,78	30,77		
		STDEV	0,18	0,05	0,08	2,47	0,18		
23	4051:125		2,88	-24,23	1,91	55,47	33,97	oder	IRU
23			3,04	-24,01	1,97	55,39	32,75		
		Average	2,96	-24,12	1,94	55,43	33,36		
		STDEV	0,11	0,15	0,05	0,05	0,86		
24	4117:141,143		3,64	-25,11	2,66	48,56	21,29	nisu	IRU
24			3,52	-24,86	2,72	48,58	20,86		
		Average	3,58	-24,99	2,69	48,57	21,07		
		STDEV	0,08	0,18	0,04	0,02	0,30		
25	4051;50		2,83	-27,16	3,39	52,58	18,12	oder	IRU
25			2,82	-27,20	3,39	52,82	18,18		
		Average	2,82	-27,18	3,39	52,70	18,15		
		STDEV	0,01	0,03	0,00	0,17	0,04		
26	4051;50		1,55	-26,21	1,98	44,95	26,52	hernes	IRU
26			1,58	-26,38	1,99	45,01	26,39		
		Average	1,56	-26,29	1,98	44,98	26,45		
		STDEV	0,02	0,12	0,01	0,05	0,09		
27	4051:54-52		2,32	-23,92	2,52	48,81	22,60	oder	IRU
27			2,10	-24,08	2,42	48,79	23,50		
		Average	2,21	-24,00	2,47	48,80	23,05		
		STDEV	0,16	0,11	0,07	0,01	0,63		
28	4051:124		1,36	-26,06	2,33	52,34	26,24	oder	IRU

28			0,96	-26,05	2,30	52,49	26,63		
		Average	1,16	-26,06	2,31	52,42	26,44		
		STDEV	0,28	0,01	0,02	0,11	0,28		
29	4051:429		3,28	-25,94	2,07	46,62	26,34	oder	IRU
29			3,30	-26,07	2,06	45,85	26,02		
		Average	3,29	-26,01	2,06	46,24	26,18		
		STDEV	0,01	0,09	0,01	0,55	0,22		
30	4051:1038		-0,17	-26,50	4,26	52,56	14,39	hernes	IRU
30			-0,38	-26,56	4,16	52,91	14,82		
		Average	-0,27	-26,56	4,21	52,74	14,61		
		STDEV	0,15	0,05	0,07	0,24	0,31		
31	4051:1038		6,34	-25,83	2,93	54,29	21,61	oder	IRU
31			6,90	-25,85	2,99	52,06	20,30		
		Average	6,62	-25,84	2,96	53,18	20,95		
		STDEV	0,39	0,01	0,04	1,58	0,93		
32	4051:1140		0,53	-25,62	4,21	51,49	14,26	hernes	IRU
32			1,09	-25,73	4,09	49,27	14,06		
		Average	0,81	-25,67	4,15	50,38	14,16		
		STDEV	0,39	0,08	0,09	1,57	0,14		
33	4051:1140		4,85	-24,05	1,92	46,93	28,58	oder	IRU
33			4,86	-24,00	1,90	46,63	28,69		
		Average	4,85	-24,02	1,91	46,78	28,63		
		STDEV	0,00	0,04	0,01	0,21	0,08		
34	4051:1140		5,08	-22,66	2,85	51,38	21,02	rukis	IRU
34			5,18	-22,72	2,87	51,58	20,97		
		Average	5,13	-22,69	2,86	51,48	21,00		
		STDEV	0,07	0,04	0,01	0,14	0,04		
35	4051:1142		0,52	-27,14	4,17	51,83	14,51	hernes	IRU

35			0,36	-27,12	4,19	52,79	14,68		
		Average	0,44	-27,13	4,18	52,31	14,60		
		STDEV	0,11	0,01	0,02	0,68	0,12		
36	4051:1142		3,61	-23,40	2,18	52,70	28,23	rukis	IRU
36			3,35	-23,31	2,31	52,76	26,65		
		Average	3,48	-23,35	2,24	52,73	27,44		
		STDEV	0,19	0,07	0,09	0,05	1,11		
37	4051:1142		2,55	-24,36	1,91	51,63	31,49	oder	IRU
37			2,57	-24,33	1,91	52,16	31,84		
		Average	2,56	-24,35	1,91	51,89	31,67		
		STDEV	0,02	0,02	0,00	0,37	0,25		

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sandra Sammler

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Põletamise ja matmiskeskkonna mõju söestunud kaun- ja teraviljade isotoopanalüüsidele: Iru linnamäe juhtumiuuring“, mille juhendaja on Ester Oras, 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.

Sandra Sammler

7.05.2023