

Tartu Ülikool

Humanitaarteaduste ja kunstide valdkond

Ajaloo ja arheoloogia instituut

Taisi Juus

**Mesoliitilised luust liitesemed Eesti arheoloogiakogudes ja
infrapunaspektroskoopia (ATR-FT-IR) meetodiga analüüsitud
kiviaegsed kitiproovid Eestist, Valgevenest ja Venemaalt**

Magistritöö

Juhendajad: prof. Aivar Kriiska

Kristiina Johanson

Tartu 2018

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Mesoliitilised puust ja luust liitesemed	11
1.1 Mesoliitiliste luuesemete taust	11
1.2 Mesoliitilised servasoone ning pistikteradega puu- ja luuesemed Skandinaavias ja Venemaal..	12
1.3 Luust liitesemed Eesti arheoloogilises materjalis.....	14
1.3.1 Luust liitesemete leiukohad Eestis	16
1.3.2 Eesti luust liitesemed.....	19
2. Kitiproovid Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest	24
2.1 Eesti proovid	24
2.2 Valgevene proovid	24
2.3 Venemaa proovid	25
3. Metoodika.....	28
3.1 Infrapunaspektroskoopia	28
3.2 ATR-FT-IR spektroskoopia	29
3.3 IR spektrite interpreteerimine.....	30
3.4 Gaasikromatograafia (GC) ja massispektromeetria (MS)	32
3.5 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil	33
3.5.1 Proovide ettevalmistamine	33
3.5.2 Proovide ATR-FT-IR spektrite mõõtmine	34
3.5.3 Andmete töötlus ja võrdlusspektrid.....	35
3.5.4 Tulemuste klassifitseerimine	35
4. Proovide mõõtmistulemuste tõlgendamine	37
4.1 Kasetõrv	37
4.1.1 Kasetõrva kasutusajalugu	38
4.1.2 Kasetõrva valmistamine	39
4.1.3 Referentskasetõrvaga kattuvate proovide IR spektrite interpreteerimine.....	42
4.2 Luu	43
4.3 Silikaadid.....	46
4.4 Konserveerimiseks kasutatud materjalid.....	47
4.4.1 Vahad	47
4.4.2 Tselluloosnitraat	50
4.4.3 Polüvinüülatsetaat (PVA).....	51
4.5 Tundmatu materjal	52
4.6 Gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) mõõtmistulemused.....	52
4.7 Klassifitseerimine	52

4.7.1 Klassifitseerimise tulemused esitatuna kahe peakomponendi järgi.....	53
4.7.2 Klassifitseerimise tulemused esitatuna kolme peakomponendi järgi	53
Kokkuvõte	55
Kasutatud kirjandus.....	58
Summary	68
Lisad.....	72
Lisa 1. Luust liitesemed Eesti arheoloogilises materjalis	
Lisa 2. Luust liitesemetest Eesti arheoloogiakogudes. Fotod	
Lisa 3. Eesti arheoloogilises materjalis leiduvate liitnooleotste tüübid	
Lisa 4. Kitiproovide nimekiri ning ATR-FT-IR spektromeetriga teostatud mõõtmistulemused	
Lisa 5. Infrapunaspektromeetriga mõõdetud kitiproovide leiukohad	
Lisa 6. Kitiproovid, nende ettevalmistamine ja mõõtmine. Fotod	
Lisa 7. Leica M165 FC optilise stereomikroskoobi pildid kitiproovidest	
Lisa 8. IR spektrid ja OMNIC programmis kitiproovide IR spektrite kattuvused võrdlusspektritega	
Lisa 9. Kitiproovide klassifitseerimise tulemused	

Sissejuhatus

Arheoloogidena oleme huvitatud sellest, et saada selget pilti, kuidas inimesed elasid ja oma keskkonda kasutasid. Arheoloogilised kaevamised toovad päevavalgele hulga esemeid ja materjale, mida inimesed on aegade jooksul tarvitanud, kogunud ja töödelnud.

Püügimajanduslikul kiviajal tehti töö- ja tarberiistu kivist, luust, sarvest, puust ja teistest looduslikest materjalidest. Minevikus sagedasti kasutusel olnud ja erinevates keskkondades aastatuhandeid hästi säilinud esemete kohta on meil tunduvalt rohkem teavet. Sellised on näiteks anorgaanilisest materjalist nagu tulekivist või teistest mineraalidest ja kivimitest artefaktid, samuti luust ja sarvest esemed, milles orgaaniline aine on osaliselt suletud mineraalsesse vormi. Puhta, lisanditeta orgaanilise aine säilimine arheoloogilises kontekstis on aga pigem harv (Regert *et al.* 2003, 1620). Seda erilisemad ja hinnatumad on need arheoloogideni jõudnud leiud ja materjalid, mis tavaliselt hästi ei säili või mida pole varem kaevamiste käigus osatud märgata.

Artefaktid annavad meile mineviku, eriti kirjalike allikate eelse aja kohta rohkelt informatsiooni. Osa esemeid, näiteks jahvekivid, olid koheselt kasutamiseks valmis, suur hulk asju tuli aga tööriistade abil ühest või mitmest osast valmistada. Näiteks kiviajal läks noole tegemiseks vaja tulekivi- (või mõne muu kivimi või mineraali, nt kvartsi-) kamakat, sarvest ja kivist tööriistu nooleotsa kujundamiseks, puitu nooleotsa varretamiseks ning kitti, et kinnitada nooleots ning suled varre külge.

Kombineeritud tööriistad valmistati tulekivist (või harvem ka kvartsist – vt nt. Kriiska *et al.* 2016, 27) pistikterade lisamisega luust või puust teravike servadesse tehtud soonte sisse. Selliseid liitesemeid on leitud harva, kuid pistikterasid sageli. Need on üldjuhul väikesed (tavaliselt alla 3 cm) laastude katked, mida sageli liigitatakse mikroliidide hulka (Burdukiewicz 2005, 337–338). Osa töö- ja tarberiistade lõiketeradest olid mitmeosalised ja erinevatest materjalidest – nõ kombineeritud esemed. Kombineeritud tööriistu valmistati kiviajal laiadel aladel Euraasias, peamiselt oli tegemist noole- või odaotste, harvem pistodade või teiste esemetega (Vahur *et al.* 2011, 3 ja seal viidatud kirjandus). Liittööriistu kasutati enim mesoliitikumis (peamiselt Ida-Euroopas kasutatava periodiseeringu järgi hõlmab see ka

varaneoliitikumi), kuid valmistamise algus ulatub tagasi juba hilispaleoliitikumi (Burdukiewicz 2005, 342; Vahur *et al.* 2011, 3).

Puust ja luust liitesemed olid mesoliitikumis kasutusel nii Skandinaavias, Läänemere idakaldal kui ka Venemaal. Komposiitesemeid on rohkesti teada Venemaa asulakohtadest ja leiupaikadest, neist enam on publitseeritud Stanovoje IV, Šigir, Veretje I, Ivanovskoje VII, Beregovaja 2 (Ошибкина 1997; Жилин *et al.* 2002; Жилин 2004; Hartz *et al.* 2010; Zaratskaya *et al.* 2012; Zhilin 2015).

Liit- ehk servasoonega esemeid on käsitlenud mitmed Venemaa uurijad üldiselt koos teiste luuesemetega – nt Mihhail G. Žilin, Lev V. Koltsov, Svetlana V. Ošibkina, Aleksei N. Sorokin, Natalia E. Zaratskaya (Hartz *et al.* 2010; Ошибкина 1997; Кольцов, Жилин 1999; Сорокин 2017; Жилин *et al.* 2002; Жилин 2004; Zhilin 2015; Zaratskaya *et al.* 2012). Analoogete esemeid on uuritud ka mujal, eelkõige Skandinaaviamaades ning seal on publitseeritud eraldi ka üksikesemeid – näiteks Eva David, Lars Larsson ja Arne Sjöström oma uurimustes (Larsson, Sjöström 2013; Larsson *et al.* 2016; David 2018), samuti on liitesemeid põgusalt käsitlenud ka teised uurijad – näiteks Jan M. Burdukiewicz (2005).

Eestist on liitesemeid leitud viiest kohast – Kunda Lammasmäelt, Pullist, Pärnu jõe alamjooksult, Ulbist ja Kääpalt. Kõige arvukam on Kunda Lammasmäe kollektsioon, mille leiumaterjal paistab silma tervenisti luuriistade, näiteks mitmesuguste ahingute ja harpuunide rohkuse poolest (Indreko 1948). Samuti esineb seal luust liitesemeid – harpuune, odaotsi ning ühe- ja kahepoolse uurdega nooleotsi (samas, 52). Pulli asulakohalt on lisaks arvukatele tulekivist pistikteradele leidud ka üks nooleots, mille servasoones oli säilinud pistiktera (Jaanits, Jaanits 1975, 67; Jaanits *et al.* 1982, 30). Pärnu jõe alamjooksu juhuleiud, mis koguti kohalike arheoloogiahuviliste poolt 20. sajandi esimesel poolel (Kriiska 1997), pärinevad Pärnu jõest ning on sinna uhutud tõenäoliselt erinevatest ja ilmselt ka eriaegsetest kiviaja asulakohtadest (vt nt. Rosentau *et al.* 2011; Jonuks 2016, 113–114).

Kunda Lammasmäe asulakoha leiumaterjali on käsitlenud korduvalt (nt. Constantin Kaspar Andreas Grewingk (1865), Lembit Jaanits (*et al.* 1982), Kristjan Sander (2012), Aivar Kriiska ja K. Sander (2015) ning Petr Čechák ja Kateřina Suchopárová (2017). Richard Indreko (1948) on andnud üldülevaate asulakoha luuesemetest, käsitledes muuhulgas ka liitesemeid. Pulli materjali on avaldanud nt. L. Jaanits ja Kaarel Jaanits (1975; 1978), E. David (2005). Eestis

leiduvatest luust liitesemetest eraldi uurimust pole seni avaldatud. Kõige rohkem tähelepanu on saanud Ulbi pistoda, millest on ilmumas eraldi artikkel (Bjørnevad *et al.*, ilmumisel).

Liitesemete ehk servasoonega puu- ja luuesemete all mõeldakse artefakte, mille ühe või mõlema serva sisse on uuristatud soon, mille sees on omakorda kitt ning tulekivist (või kvartsist) pistikterad. Need on lisatud suurendamaks tööriista läbistavust ja/või lõikeomadusi. Pistikteradega tööriistu nimetab autor järgnevalt liit- ehk komposiitesemeteks, kasutades sünonüümina servasoonega ese, kuigi on selge, et valmis esemena toimisid soonega tööriistad vaid koos pistikteradega.

Lisaks kirjanduses enam käsitletud pistikteradele seostub liitesemetega ka liimaine ehk kitt, millega pistikterasid servasoonde kinnitati. Mõningatel juhtudel on kitti ka säilinud. Orgaanilise aine analüüsimine on aga tunduvalt keerulisem ja ilmselt ka ambitsioonikam kui hästi säilinud artefaktide uurimine, sest siinkohal ei piisa pelgast välisest vaatlusest.

Juba pikka aega on tuvastatud erinevatest arheoloogilistest leiukohtadest ja -kontekstidest identifitseerimata (mõnikord pragunenud ja karboniseerunud) orgaanilise aine olemasolu. Orgaanika on säilinud tavaliselt musta või pruuni värvi amorfsete jäänustena, mida leidub enamasti arheoloogilistel artefaktidel, näiteks tööriistadel või keraamilistel anumatel. Nooleotstel või nugadel olev aine tõendab varretamiseks mõeldud liimaine tootmist. Kui aine on anuma siseseina külge kleepunud, annab see informatsiooni arheoloogiliste nõude kasutamisest toidu valmistamiseks või tarbimiseks, aga ka liimaine, värvi, lõhnaaine või kosmeetika tootmiseks. (Regert *et al.* 2003, 1620–1621)

Looduslikud vaikhapped (terpenoidvaigud) ja vaigulised ained mängisid juba muinasajal tähtsat rolli – nende iseloomulike omaduste tõttu kasutati neid sideainena, vetthülgava, katva ja tihendava vahendina (Colombini, Modugno 2009, 19). Plinius Vanem ja Vitruvius on klassikalises kirjanduses maininud, et looduslikku orgaanilist ainet on juba antiikajal kasutatud värvainete sidujana, liim-/sideainena ja materjalide veekindlaks muutmisel (samas, 3). Vaikusid ja kase-, männi- ning kuusepuitu on muinasajal kasutatud tõrva ja pigi tootmiseks Euroopa erinevates regioonides (samas, 13). Kaseliste sugukonnast pärinevat tõrva on kasutatud liimainena nooleotste ja tulekivist tööriistade varretamiseks mitmel pool Euroopas nii mesoliitikumis kui neoliitikumis (Mazza *et al.* 2006, 1315; Gijn, Boon 2006, 261), vanimad kasetõrva leiud pärinevad aga isegi juba keskpaleoliitikumist (Newitz 2017). Kasetõrvaga on kaunistatud samuti anumate pindu ning ilmselt on sellega vooderdatud ka kaevude siseseinu

(Gijn, Boon 2006, 261). Seda materjali on kasutatud ka keraamiliste nõude parandamiseks (nt Pesonen 1994; Regert, Rolando 2002, 965). Etnograafilistest allikatest on teada, et pigi oli desinfitseerimisvahend, hambavalu leevendaja ning ilmselt ka varaseim närimiskumm (Gijn, Boon 2006, 261).

Mõned ained ja esemed, eriti orgaanilist laadi, on osaliselt või täielikult oma pinnasesoleku jooksul muutunud ning seetõttu on naturaalse aine ja nende lagununud saaduste identifitseerimine omaette väljakutse (Colombini, Modugno 2009, 3). Kui seda teha suudetakse, heidab see valgust kasutatud aine iseloomule ja päritolule, töötlemisviisidele ja ka konserveerimisseisundile (samas, 3). Kuna jäänustel puudub iseloomulik morfoloogia, siis ainus viis selliseid aineid iseloomustada on läbi nende keemilise koostise (Regert *et al.* 2003, 1620).

Analüütilise keemia ja arheoloogia (biomolekulaarse arheoloogia) piirimail olev uurimisvaldkond ja selle areng pakub meetodeid, et uurida orgaanilisi jäänuseid, mis on looduslikule lagunemisele eriti tundlikud. Infrapunaskpektroskoopia, gaasikromatograafia ja massispektromeetria abil on võimalik keemiliselt identifitseerida suurt hulka arheoloogilises keskkonnas säilinud naturaalseid aineid, näiteks loomseid või taimseid rasvu, mesilasvaha või kasetõrva (Regert *et al.* 2003, 1620).

Liimaine tükke on leitud Skandinaavia, Soome, Venemaa, Saksamaa ja Šveitsi kiviaegsetest asulakohtadest (nt Nykänen, Seppä 1997, 25 ja seal toodud kirjandus; Vahur *et al.* 2011, 3 ja seal toodud kirjandus). Petro Pesonen toob välja, et Fennoskandias ilmnevad esimesed kasetõrva leiud seoses sealsete jääajajärgsete esmaasukatega – u 8900–8600 eKr ning see on valmistatud tõenäoliselt kase kõige välimisest koorest (Pesonen *et al.* 2013). Ta nendib samuti, et kasetõrva näol on tegemist hea ja usaldusväärse ainega, mida dateerida. Ka Eestist on avastatud nii kiti tükke kui liimainet esemete pindadel (Vahur *et al.* 2011, 4). Pulli varamesoliitilisest asulakohast leitud pistiktera küljes olnud liimaine ja kititükk osutusid infrapunaskpektroskoopia analüüsi tulemusena kasetõrvaks (Vahur *et al.* 2011, 12). Eestis on infrapunaskpektroskoopia meetodit arheoloogiliste proovide uurimiseks kasutatud seni küllaltki vähe (Vahur *et al.* 2011, Bjørnevad *et al.*, ilmumisel).

Inglisekeelses kirjanduses kasutatakse liimaine (*adhesive*), tõrva (*tar, pitch*) ja vaigu (*resin*) kohta erinevaid sõnu, kuid aeg-ajalt esinevad need ka sünonüümidenä ning mõnel juhul on kasutatud sõna *resin* ka tõrva tähenduses. Käesolevas töös on neid sõnu püütud siiski eristada,

kuid mõnikord on lähtunud ingliskeelsest terminist. Siinkohal mõistetakse tõrva all tumedat viskooset orgaaniliste ainete termilisel lagunemisel moodustuvat orgaaniliste ühendite segu; vaigu all orgaanilist päritolu tavaliselt läbipaistvat viskooset vedelikku või tahket amorfset ainet.

Liitesemetena käsitleb autor mitmeosalisi tööriistu, mis koosnevad luust (mujal ka mõnel juhul puust) tuumikosast, mille serva tehtud soones on asetsenud tulekivist (mujal harva ka kvartsist) pistikterad, mis on kinnitatud liimaine ehk kitiga. Enim on uuritud pistikterasid, kuna need on säilinud ka siis, kui orgaaniline materjal on hävinud. Servasoones leiduvat kitti on aga tunduvalt vähem uuritud ja analüüsitud.

Põhjalikku ülevaadet kõigist Eestist leitud luust liitesemetest pole varem esitatud. See tingis vajaduse need leiud üle vaadata ja kirjeldada. Samuti pole Eesti arheoloogilises materjalis piisavat tähelepanu pööratud kitile. Autoril oli võimalus uurida hulgaliselt kitiproove Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest. Seetõttu ühendati käesolevas töös kaks suurt teemat, mis on omavahel ühtlasi seotud – luust liitesemed Eestis ja eelmainitud piirkondadest pärit liitesemetelt võetud kitiproovid, lisaks üks proov pronksiaegse keraamika pinnalt ning üks proov luust valmistatud kiviaegselt figuurilt. Kitiproovide uurimiseks kasutati infrapunaspetspektroskoopia meetodit.

Luust liitesemed Eestist ja enamuse kitiproove pärinevad mesoliitilisest ajajärgust, dateeringuga u 9700–4000 aastat eKr (Кольцов, Жилин 1999; Hartz *et al.* 2010; Zhulnikov, Kashina 2010; Vahur *et al.* 2011; Charniauski, Kryvaltsevich 2011; Zaretskay *et al.* 2012; Zaretskaya *et al.* 2014; Sander, Kriiska 2015; Zhilin 2015; Сорокин 2017; Kriiska *et al.* 2017a; Kriiska *et al.* 2017b).

Käesoleva magistritöö eesmärgid olid:

- 1) Eesti arheoloogilises leiumaterjalis olevate mesoliitiliste luust liitesemete kokku koondamine ja analüüs. Muuhulgas sooviti välja selgitada, millist liiki esemetesse lisati kõige sagedamini pistikterasid, kas eristub leiuliigiti, millistesse esemetesse tehti soon ühte serva ning millistesse mõlemasse serva ja kas sellel võib olla seos ka nende kasutuseesmärgiga;
- 2) Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest pärineva 94 kitiproovi infrapunaspetspektroskoopia meetodiga teostatud mõõtmistulemuste tõlgendamine.

Autor soovis leida vastused ka küsimustele, kas ja kui hästi on infrapunaspektromeetriga võimalik tuvastada materjali, millest valmistati kiviajal kitti (eelkõige pistikterade kinnitamiseks servasoone sisse) ning kas proovid olid puhtad või sisaldus nendes ka lisaaineid. Tänu suurele hulgale proovidele sai uurida, kas erinevatel esemeliikidel on kasutatud erinevat liimainet või on kõigi luust liitesemete soones tarvitatud samast materjalist kitti. Üheks eesmärgiks oli ka uurida ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodi võimekust analüüsida suurel hulgal arheoloogilisi kitiproove lainearvude vahemikus 4000–225 cm⁻¹.

Käesoleva magistritöö peamiseks allikmaterjaliks on 65 Eesti arheoloogiakogudes olevat mesoliitilist luust liiset ning 94 kitiproovi, mis pärinevad Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest. Proovid on võetud enamasti erinevate Vene ja Valgevene arheoloogide poolt koos prof. Aivar Kriiskaga ning antud viimase kätte uurimiseks. Kititükikesi analüüsiti infrapunaspektroskoopia meetodit kasutades Tartu Ülikooli keemia instituudis analüütilise ja füüsikalise keemia teaduri Signe Vahuri juhendamisel. Enne magistritöö kirjutamist oli S. Vahuri tööruhma poolt infrapunaspektromeetriga ära mõõdetud 38 Venemaa Stanovoje IV ning Eesti Pulli ja Ulbi proovid, ülejäänud 54 mõõtis töö autor. Tulemuste analüüsiks kasutati kõiki 94 proovi.

Infrapunaspektroskoopia metoodika ja kitiproovide mõõtmistulemuste interpreteerimise osas toetus autor peamiselt Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetooli üliõpilaste lõputöödele (Vahur 2005; Vahur 2010; Teearu 2009; Kundla 2016; Künnapuu 2012) ja artiklitele (Vahur *et al.* 2011; Rudovica *et al.* 2011). Kuna infrapunaspektroskoopiat on käsitletud erinevates teostes (George, McIntyre 1987; Larkin 2011; Smith 2011), piirdatakse käesolevas töös vaid meetodi lühituvustusega. Erinevatest meetoditest ja ainetest on antud hea ülevaade ka John S. Millsi ja Raymond White'i teoses „The Organic Chemistry of Museum Objects“ (Mills, White 2006).

Käesolev magistritöö on interdistsiplinaarne, uudne ja oluline, sest esmakordselt koondati kokku kõik mesoliitilised luust liitesemed Eesti arheoloogilises materjalis ning analüüsiti infrapunaspektroskoopia meetodiga hulga arheoloogilisi kitiproove. Kuigi Eestis on juba teostatud sama meetodiga kitiproovide mõõtmisi, käsitletakse käesolevas uurimuses palju rohkem proove ja need pärinevad asula- ja leiukohtadest, mis katavad ulatuslikku ala Euraasias Läänemere piirkonnast kuni Lääne-Siberini, laiem on ka ajaline diapsoon. Magistritöös ühendatakse omavahel luust liitesemete käsitus sellistel esemetel pistikterade kinnitamiseks leiduva kiti koostise analüüsiga. Kuigi esialgu on käsitletud vaid viie Eesti liiteseme kitiproovi, on see hea algus järgnevatele uuringutele.

Töö on jaotatud neljaks peatükiks. Esimeses peatükis antakse ülevaade mesoliitilistest luust ja puust liitesemetest Ida-Euroopa ja Skandinaaviamaade kontekstis ning käsitletakse Eesti liitesemeid leiuliikide kaupa. Lisaks antakse lühike ülevaade leiukohtadest. Teises peatükis vaadeldakse kõiki käesolevas töös käsitletud kitiproove ning seda, millistest leiukohtadest need pärinevad. Kolmandas peatükis tutvustatakse kitiproovide analüüsimetoodikat, antakse ülevaade proovide ettevalmistamisest ja analüüside läbiviimisest. Neljandas peatükis interpreteeritakse kitiproovide mõõtmistulemusi. Kokkuvõttes esitatakse töös tehtud järeldused. Töö juurde kuuluvad ingliskeelne resümee ja lisad, milles esitatakse tabel ja fotod kõigist Eesti soonega luuesemetest, kaart kitiproovide päritolukohtadega, valik mikroskoobifotosid kittidest enne nende analüüsi teostamist, tabel kõigist analüüsitud proovidest ja valik infrapunaspektreid.

Tänan oma juhendajaid Aivar Kriiskat ja Kristiina Johansonit, kes abistasid ja andsid asjakohast nõu. Minu suur tänu kuulub ka Signe Vahurile, kes abistas töös kasutatud meetodite erialakirjanduse hankimise, kitiproovide mõõtmise ja analüüsitulemuste interpreteerimisega. Samuti tänan koguhoidjaid Heidi Luike, Margo Samorokovit ja Mati Mandelit, kes võimaldasid mulle juurdepääsu Tallinna Ülikooli arheoloogia teaduskogule, Pärnu Muuseumi arheoloogiakogule ning Ajaloomuuseumi arheoloogiakogule. Lisaks tänan kõiki, kes olid töö kirjutamise ajal toeks ja inspireerisid mind.

1. Mesoliitilised puust ja luust liitesemed

1.1 Mesoliitiliste luuesemete taust

Hilispaleoliitikumi lõpul (taas)asustati ulatuslikud alad Euroopas, mis olid viimase jääaja maksimaalsel külmaperioodil inimasustuseks kõlbmatud. Kesk-, Ida- ja Põhja-Euroopas eristatakse paleoliitikumi lõpul mitmeid arheoloogilisi kultuure, mille põhjalt lähtus omakorda mesoliitilise asustuse kujunemine (Kriiska 2004, 44). U 9000 aastat eKr toimus suhteliselt kiiresti ulatuslik uusalade koloniseerimine metsavööndis, mis on jälgitav sarnase materiaalse pärandina Läänemere kagurannikult Baltikumist kuni Uuraliteni (nt Kriiska *et al.* 2016, 34; Kriiska *et al.* 2017a, 9).

Jääst vabanenud aladele jõudnud väikesed kogukonnad säilitasid mitmete põlvkondade jooksul kontakti lähtealadele jäänud inimestega, millest annavad tunnistust sarnased kivi- ja luutöötlemise tehnikad ning esemete vormid (Kriiska *et al.* 2017a, 9). Ida-Baltikumi ja Volga-Oka jõgedevahelise ala asulakohtade varamesoliitiliste nooleotste sarnasused on suuremad kui erinevused ning see viitab nendes piirkondades elavate inimeste regulaarsele omavahelisele suhtlusele (Zhilin 2015, 48).

Paleoliitikumi lõpul ja mesoliitikumi algul võeti Ida-Euroopa metsavööndis kasutusele enamus mesoliitikumile omaseid noole- ja odaotste, harpuunide ja kiskudega teravike, pistodade ja jahinugade tüüpe ning need jäid kasutusele aastatuhandeteks (Жилин 2004, 140). Luust ja sarvest töö- ja tarberiistade valik püügimajanduslikul kiviajal oli rikkalik; lisaks eelpoolmainitud esemetele olid tarvitusel ka ahingud, naasklid, kirved, õngekonksud, õmblusnõelad ning ehted ja kunstiesemed (Kriiska *et al.* 2017a, 12).

Ida-Euroopa mesoliitikumis on eristatud mitmeid arheoloogilisi kultuure (traditsiooniliste nimetustega Kunda, Onega, Veretje ja Butovo), kus luust nooleotsad mängisid tähtsat rolli. Varamesoliitilised nooleotsad viitavad stabiilsetele kontaktidele Ida- ja Põhja-Euroopas ning sellesse areaali kuulus ilmselt ka Kesk-Uuralite-tagune ala Siberis (Hartz *et al.* 2010, 155; Zhilin 2015, 47; Жилин, Савченко 2017, 140).

Lõuna-Soomes ja Karjala maakitsusel on viimastel aastakümnetel avastatud mitmeid varamesoliitilisi asulakohti vahemikust u 8900–8400 aastat eKr, kus kasutatud tulekivi tehnoloogiad on sarnased Ida-Baltikumis ja Kesk-Venemaal kasutatule (nt Jussila *et al.* 2007; Pesonen *et al.* 2014; Лисицын *et al.* 2015; Kriiska *et al.* 2016). Orgaaniline materjal Soomes

ja Karjala kannasel ei säili tavatingimustes, mistõttu sealse luu ja sarve kasutamise kohta on andmed väga napid. Erandiks on Antrea Korpilahti leiukoht Karjala maakitsusel, kus on leitud ka mõningaid luust ja sarvest esemeid (Carpela 2008). See materjal annab põhjust arvata, et varamesoliitikumis kasutati ka sellel alal sarnaseid luust nooleotsi nagu Ida-Baltikumis ja Volga-Oka piirkonnas (Zhilin 2015, 35–36). Seda kinnitab Kagu-Soomest Muilamäe varamesoliitiliselt asulakohalt leitud esimene luust liitotsiku katke (Kriiska, Rostedt 2017, 53).

1.2 Mesoliitilised servasoone ning pistikteradega puu- ja luuesemed Skandinaavias ja Venemaal

Alljärgnevalt tuuakse välja mõned hästi uuritud ja publitseeritud mesoliitilised puust ja luust liitesemete leiud, et neist parem ülevaade anda.

Rootsist Rönneholmi soost leitud üheaastase pählipuu oksast valmistatud noolevarre sisse on tehtud V-kujuline soon, mis omakorda on täidetud liimainega (Larsson, Sjöström 2013, 499). Selle sisse, eseme ühele küljele on kinnitatud umbes 3,5 mm sügavuselt neli kolmnurkset mikrolitiit ning üks mikrolitiit leiti lahtiselt veidi eemalt (Larsson *et al.* 2016, 10). Leid pärineb hilisest Maglemose kultuuri ajajärgust, selle liimaine ja puu on dateeritud samasse aega (samas, 15). Arvestades liimaine iseloomu, oli see peale kantud ilmselt pikkade „niitjate triipudena“, sest aine pind oli kohati laineline, kobrutav ja ebatasane nagu seda poleks pealekandmise järel tasandatud (samas, 10). Kui uurdesse oli pandud üks või kaks liimeainetriipu, vajutati sellesse mikroliidid ning piki nende külgi määrati veel vaiku (samas, 10). Rönneholmi pähklipuust nool erineb teistest mesoliitilistest puidust nooltest seetõttu, et enamus on valmistatud männipuust ning kasutatud on tüve sisemist osa (samas, 12). Rönneholmi noole liimainele on tehtud ka gaasikromatograafia-massispektromeetria analüüs ning selle tulemusena selgus, et tõrv, mida kasutati, oli valmistatud kasekoorest, ühegi teise aine nagu rasva, õli, mesilasvaha ega diterpenoidvaigu jälgi ei tuvastatud (samas, 18).

Rootsist Lilla Loshulti soost on leitud kaks luust nooleotsa, millest ühel on noole küljes liimainet ja mikrolitiit ning tänu röntgenpildile on tuvastatud, et mikrolitiit oli kinnitatud ainult liimainega ja eseme sisse soont ei olnud uuristatud (Larsson, Sjöström 2013, 500–501; Larsson *et al.* 2016, 13). Leiud on dateeritud Maglemose kultuuri keskossa (Larsson *et al.* 2016, 16).

Rootsist Kanaljordenist on avastatud samuti uurdega luuesemeid. Kahepoolse servasoonega noa ja nooleotsa küljes oleva liimaine osutus analüüsi põhjal kasetõrvaks (David 2018, 25).

Taanist Lõuna-Sjællandis soost Holmegaardi IV asulakohast on leitud mitmeid noolte katkendeid, kuid vaid ühel puust varamesoliitilise noole fragmendil oli sisselõigatud sälk ja uurde sees oleva liimaine sisse oli kinnitatud tulekivikild (pole võimalik määrata, kas tegemist on mikroliidi või mikroteraga) (Larsson, Sjöström 2013, 501; Larsson *et al.* 2016, 14).

Taanis Põhja-Sjællandis Prejlerupis kaevati välja tarva luustik, mille juurest leiti mikroliite ja noole katke. Selle puidust varre küljes oli endiselt tükk liimainet (Larsson *et al.* 2016, 14–15).

Komposiitnoa leidusid on teada näiteks Taanist Bloksbjergist, kus eseme küljes oli säilinud kaks laastu ja Laadoga järve Oleni Ostrovi saare mesoliitilise kalmistu hauast number 100, kus eseme ühes servas oli seitse ja teises kuus kitsast tulekivilaastu (Burdukiewicz 2005, 339–340).

Poolast Tłokowost Olsztyni lähistelt on leitud 18,6 cm pikkune varamesoliitiline otsik, mille mõlemasse serva oli tehtud kitsas uure ning sisestatud kokku 16 tulekivist laastu (Burdukiewicz 2005, 341). Servasoonega otsik pärineb ka Soomest Muilamäelt (Kriiska, Rostedt 2017, 53).

Kesk-Venemaa leiuainesega tegelenud Žilin (2015, 43–44) kirjeldab pistikterade lisamist eseme servasoontesse järgnevalt. Kõigepealt täideti uured liimiga, seejärel kuumutati eset kuumade süte või väga väikese tule kohal kuni liim muutus pehmeks. Igasse soonde pandi pistikterad, mistõttu valgus üleliigne liim uuretest välja. Liim, mis kattis pistikterade külgi, eemaldati pikisuunaliste liigutustega. Pistikterad tasandati enne kui need soontesse asetati, sest teradelt on leitud liimitilkasid. Pistikterad asetati noole kahel küljel olevatesse uuresse nii, et ühel noole küljel on terade dorsaalne pool üles ja teisel küljel dorsaalne pool alla. Sellist asetust on täheldatud nii Veretje I kui ka Stanovoje IV asulakohtade materjalis.

Ivanovskoje 7 ja Stanovoje IV luust nooleotste pinnal olevat liimi on kirjeldatud ning mikroskoobi all vaadeldes tuvastati kolm erinevat tüüpi; liime prooviti ka eksperimentaalselt valmistada (Zhilin 2015, 46–47):

1. Liim oli pruun ja sarnanes vaigule, see oli poolenisti läbipaistev ja läikiv seal, kus pind oli värske, iseloomuliku lainelise pinnaga. See sarnanes katse käigus valmistatud liimiga, mis sulatati kokku puhtast männi- ja kuusetõrvast ning oli ilma lisanditeta. Eksperimentaalselt valmistatud liimaine oli aga küllaltki rabe ja polnud piisavalt kõva, kuid seda saaks siiski kasutada pistikterade kinnitamiseks nooleotste külge.
2. Teist tüüpi liim oli mikroskoobi all vaadatuna matt, hallikaspruun mikrograanulitega aine paljude väikeste söetükikestega. Eksperimendi käigus saadi selline liim, kui segati kokku

okaspuu (männi või kuuse) tõrv, mesilasvaha ja söepuru. See toimis väga hästi pistikterade kinnitamisel.

3. Kolmas liim oli tihke must aine, mis nägi välja nagu must kasetõrv. Sarnase välimusega liimi analüüsid¹ (Vahur *et al.* 2011) on näidanud, et tegemist on kasetõrvaga.

1.3 Luust liitesemed Eesti arheoloogilises materjalis

Selliseid luust liitesemeid nagu leidub Loode-Venemaa ja Põhja-Euroopa mesoliitilises materjalis on leitud ka Eestist. Magistritöö raames vaadati läbi kõik Eesti arheoloogiakogudes olevad luust liitesemed, mida tuvastati 65. Kokkuvõtvas tabelis (Lisa 1) on esitatud leiukoha nimi, eseme pea- ja alanumber, leiuliik, säilivus (kas ese on terviklik või fragmentaarne), leiu pikkus, laius ja paksus. Eraldi vaadati seda, kas soon asub eseme ühel või kahel serval, kas kitti on säilinud ning kui soones on pistiktera(sid), siis on ära toodud ka selle/nende pikkus. Leiu pikkus esitati vaid siis, kui ese oli säilinud täies pikkuses või peaaegu terviklikuna. Laius ja paksus esitati ainult siis, kui artefakt polnud piki katki/pooleks. Kiti esinemine jagati kolmeks: 1) ei – kitt puudus servasoones täielikult; 2) minimaalselt – kitti tuvastati uurdes vähesel määral; 3) jah – kitti esines vähemalt poole servasoone ulatuses. Pistikterade esinemine jagati kaheks: 1) ei – uurdes puudus pistiktera; 2) jah – soones oli üks või mitu pistiktera. Kui pistiktera(d) oli(d) olemas, siis ühelgi juhul ei olnud need säilinud kogu servasoone pikkuses. Märkuste lahtris toodi ära ülejäänud info esemete kohta – leid on näitusel, piki pooleks, sellest on võetud kitiproov. Kõik leiud pildistati (Lisa 2).

Eesti liitluuesemete tüüpidesse jagamisel toetub autor Kesk-Venemaa materjali analüüsinud M. Žilini tüpoloogial. Kuigi esemete tüüpides võisid esineda mõned piirkondlikud erinevused, siis üldiselt olid laiadel aladel kasutusel sarnased otsikud ning seetõttu sobib Žilini tüpoloogia ka Eesti materjali analüüsimiseks.

Žilin jagab Volga-Oka jõgedevahelise piirkonna varamesoliitilised viskeotsikud viide kategooriasse: 1) nooleotsad (*arrowheads*); 2) viskeoda- või ahinguotsad (*darts or leister heads*); 3) heiteodaotsad (*spearheads*); 4) torkeodaotsad (*lance heads*); 5) harpuuniotsad (*harpoon heads*). Esimesed neli olid tugevasti liimi ja/või nõõriga kinnitatud varre külge, need ei eraldunud varrest kui viskekeha märki tabas. Ta eristab neid põhiosa diameetri või laiuse

¹ Stanovoje IV esemete küljest kogutud kitti analüüsiti Chemicumis juba 2013. aastal. Seega võisid Žilinile artikli ilmumise ajaks teada olla ka need mõõtmistulemused, mis kinnitasid kasetõrva kasutamist.

alusel: nooleotste diameeter pole üle 1 cm, viskeoda- või ahinguotsad on umbes 1,5 cm laiad, odaotsad umbes 2–2,5 cm laiad ning piigiotsad üle 3 cm laiad. (Zhilin 2015, 39)

Mitmed uurijad nendivad, et vahel pole leiuliikide eristamine kerge ja see võib olla ka tinglik. M. Žilin toob välja, et mõnel juhul on erinevatel viskeotsikutel lihtne vahet teha, kuid mõnikord pole see nii kerge (Zhilin 2015, 39). K. Sander tõdeb, et kuigi väikesehambulisi vastassuunalise sabasälguta otsikuid tõlgendatakse ahingutena, siis pisemaid eksemplare peetakse ka nooleotsteks (Sander 2014, 43). Ka piir suure nooleotsa ja väikese odaotsa ning odaotsa ja pistoda vahel on teataval juhudel keeruline ja tinglik, eriti kui tegemist on katkega. Näiteks pistoda tunnuseks võib pidada teraosaga liituvat käepidet; odaotsa (mis omakorda jaotatakse tinglikult heite- ja torkeodaks) iseloomustab sageli teravovaalne kuju ja pikk leheosa, mis võib lõppeda lühikese rootsuga, samuti on see hästi lihvitud (Indreko 1948; Jaanits *et al.* 1982; Kriiska, Tvauri 2002, 39). Raske on eristada ka näiteks harpuune ja ahinguid, kui neil pole säilinud päraosa, et saaks jälgida sabasälgude olemasolu või puudumist. Sarnase kujuga otsikut võidi kasutada nii noole-, ahingu- kui ka odaotsana ning pole selge, kas neid on võimalik või isegi mõttekas eristada (Sander 2014, 44). Näiteks Ulbi juhuleidu on peetud nii pistodaks (Jaanits *et al.* 1982, 41; Bjørnevad *et al.* ilmunisel) kui odaotsaks (Indreko 1948, 274; Kriiska *et al.* 1999), antud töös käsitletakse seda pistodana. Nagu juba eelpool mainitud, on teatud juhtudel leiuliigi määramine tinglik ja nii on see ka Ulbi leiu puhul – autori arvates sobib seda kasutada nii pistodana torkamiseks/pussitamiseks kui ka odaotsana (sel juhul torkeodana), kuid selle tegelikku kasutusviisi on ilma kasutusjälgede uuringuteta keeruline kindlaks määrata.

Ilma kasutusjälgi uurimata on raske vahet teha, milleks mingit eset kiviaja inimene tegelikult kasutas. Kuna ka enamuse magistritöös käsitletavaid luuesemeid polnud terviklikuna säilinud ja mõnel juhul ei osatud nende kasutamise eesmärkidel vahet teha, lisati leiuliigi kahtluse korral tabelisse nimetuse taha küsimärk. Igal juhul on tegemist otsikutega, mis seonduvad jahipidamise ja ilmselt ka kalastusega ning mille tulekivist pistikteradega serv on mõeldud paremaks läbistamiseks või lõikamiseks. Käesolevas uurimuses analüüsitud leidude liigi määramisel konsulteeriti A. Kriiskaga. Magistritöö autor nendib peale luust liitesemete läbivaatamist ja analüüsimist, et mõnikord ei saa leiuliiki eristada ja sellel pole ka mõtet, eriti kui pole täpselt teada, milleks eset kasutati. Siiski on siinkohal püütud seda teha nii palju kui võimalik, et saada parem ülevaade kõigist Eesti arheoloogiakogudes olevatest luust liitesemetest. Liitesemete leiuliigi määramine oli ka vajalik, et selgitada, millistesse esemetesse pandi pistikterasid kõige sagedamini ning millist liiki esemetesse on neid pandud pigem ühte serva ja millistesse mõlemasse serva.

Käesolevas töös käsitletav leiumaterjal pärineb suuremas osas Kunda Lammasmäelt, teine grupp on juhuleiud enamasti Pärnu jõe alamjooksu piirkonnast. Mõlema puhul on tegemist väga rikkaliku ja hästi säilinud luuleidude materjaliga. Luust liitesemed säilitatakse kolmes fondis: 1) Tallinna Ülikooli arheoloogia teaduskogus (Kunda Lammasmäe leiud, Pärnu jõe alamjooksu juhuleiud ning Ulbi ja Kääpa leid), 2) Pärnu Muuseumi arheoloogiakogus (Pärnu jõe alamjooksu juhuleiud Rambachi, Glücki ja Bliebernichi kollektsioonidest) ning 3) Eesti Ajaloomuuseumi arheoloogiakogus (üks Kunda Lammasmäe leid).

Kunda Lammasmäelt saadud esemeid ei ole võimalik ilma konkreetse eseme AMS dateeringuta täpsemalt ajandada, kuivõrd tegemist on kompleksiga, mille kasutusaeg jääb keskmistatud radiosüsiniku vanusemäärangutena vahemikku 8700–1700 eKr (Sander, Kriiska 2015, 29). Ainus konteksti järgi dateeritav kompleks on Pulli, sest asulakoht on mattunud Antsülusjärve steriilsete liivade alla ning radiosüsinikdateeringute keskmistatud näidud jäävad vahemikku 9000–8500 eKr (Kriiska *et al.* 2017a, 10). Pullist leitud pistiktera küljes olevale kitijäänusele on teostatud analüüs infrapunaspektroskoopia meetodiga (Vahur *et al.* 2011). Pullist avastatud servasoonega luueset, mille uurdes on tulekivist pistiktera ja mida on kirjanduses mitmel korral mainitud (Jaanits, Jaanits 1975, 67; Jaanits *et al.* 1982, 30), Pulli esemete hulgas aga ei leidunud.

Liitesemete kasutusaega aitavad vahel ajandada ka pistikterad, kui luuese ei ole säilinud. Paraku ei ole Eestis piisavalt lühiajalisi selge kontekstiga dateerimist võimaldavaid asulakohti, kust oleks pistikterasid leitud. Samas on selge, et pistikterad puuduvad nii hilismesoliitilistes hästi dateeritud kompleksides saartel (Kriiska 2002, 38–39) kui ka Narva-Luuga piirkonna hilismesoliitilise Narva staadiumi asulakohtades (Kriiska 1996, 415). Kui mainitud piirkonnad kajastavad liitesemete puudumist adekvaatselt, siis võiks neid esialgu dateerida 9000–6000 eKr, ainus erand on seni Kääpast leitud üks liitese, mille vanus muud selle asulakoha leiumaterjali arvestades on noorem (käsitletakse allpool).

1.3.1 Luust liitesemete leiukohad Eestis

Kunda Lammasmägi

Kunda Lammasmägi on Eesti üks tuntumaid mesoliitilisi asulakohti, mis asustuse algul varamesoliitikumis oli saareke väikses järves, hiljem aga tõenäoliselt jõeäärne kungas. Inimesed peatusid korduvalt seal tõenäoliselt püügiretkede ajal 9. aastatuhande keskpaigast

kuni 2. aastatuhande alguseni eKr (Kriiska *et al.* 2017a, 11). Asulakoha leidis Constantin Grewingk 1886. aastal (Moora 1998, 58), ning hiljem on seal korduvalt läbi viidud väljakaevamisi. Asulakoha uurimislugu on korduvalt esitatud, mistõttu siinkohal sellel pikemalt ei peatuta (vt nt Sander 2014, 3).

Leiumaterjali stratigraafilisest analüüsist selgub, et Lammasmäe laelt on leiud suures osas nõlvu mööda alla erodeeritud ning mesoliitilised ja neoliitilised leiud on segunenud, välja arvatud kõige alumises õhukeses kultuurkihis, kuid seegi on tekkinud pikema perioodi jooksul (Moora 1998, 60; Sander, Kriiska 2015).

Pärnu jõe alamjooksu piirkond

Täpsed leiukohad on teadmata, sest tegemist on Pärnu jõe alamjooksu piirkonnast saadud juhuleidudega. Umbes 10 km pikkuselt lõigult alates Pauka käärust Pärnu linnas tuntakse Pärnu jõe kallastelt praeguseks kolme mesoliitilist asulakohta – Pulli, Sindi-Lodja I ja II (Kriiska, Tvauri 2002, 28; Kriiska 2004, 68), samuti on sealt saadud rohkesti kiviaegseid juhuleide (Kriiska 1997; 2004, 22). Juhuleiud pärinevad tõenäoliselt mitmetest Läänemere ja Pärnu jõe poolt lõhutud (sh tõenäoliselt Sindi-Lodja I ja II ja ehk isegi Pulli) või kogunisti ümbersetitatud asulakihist, kuid välistada ei saa ka osade tööriistade kaotamist või tahtlikku deponeerimist vette (nt Indreko 1948, 82; Moora 1998, 58; Rosentau *et al.* 2011; Jonuks 2016, 113–114). Samuti pole välistatud mõne uue, seni teadmata leiukoha olemasolu, kust leiud pärineda võivad.

Luust liitesemete leiud Pärnu jõe alamjooksu piirkonnast kuuluvad peamiselt kolme kollektsiooni: Friedrich Rambachi, Eduard Glücki ja Eduard Bliebernichi kogusse. Lisaks on soonega esemeid ka peanumbri PāMu 6 ja PāMu 2900 all. PāMu 6 on antud leidudele, mis leiti kogude inventeerimise käigus 1960. aastatel. Tõenäoliselt on need esemed pärit sõjaeelsetest kogudest, kuid sõja käigus on need segi aetud ning hiljem uuesti katalogiseeritud. PāMu 2900 on põhimõtteliselt sama, mis PāMu 6, kuid sisaldab ka uusi, 1960.–70. aastatel muuseumisse jõudnud esemeid.²

Rambachi kogu (peanumber PāMu 1)

Friedrich Rambach (1853–1916) oli arheoloogiahuviline Pärnu ettevõtja, linnaametnik ja kollektsionäär, kes viis 19. sajandi lõpul ja 20. sajandi algul Pärnumaal läbi mitmeid arheoloogilisi väljakaevamisi ning kogus Pärnu ja Reiu jõe kallastelt muinasesemeid (Kriiska

² Teave Pärnu Muuseumi arheoloogiakogu peanumbrite kohta pärineb Margo Samorokovilt 26.04.2018.

1997, 27). Tema kollektsioonis on üle 500 leiu, peamiselt kiviaegsed luust ja sarvest tööriistad (Kriiska 2004, 59; Tvauri 2004, 68).

Glücki kogu (peanumber PÄMu 4)

Eduard Glück (1866–1918) oli Pärnu loomaarst ja tapamaja direktor, kes kogus 774 kiviaegset eset, mis olid leitud Pärnu jõe põhjast kruusa kaevates (Kriiska 1997, 25–27). Ta avaldas ka nimekirja koos ülevaatega kiviajast – „Über neolitische Funde in der Pärnu und die Urbewohner der Pernau-genend“ (1906). E. Glück oli Pärnu Muinasuurimise Seltsi liige ja aastatel 1908–1918 selle juhataja (Kriiska 2004, 58; Tvauri 2004, 67).

Bliebernickti kogu (PÄMu 5)

Eduard Bliebernickt (1902–1943) oli õllevabrikant, kellel oli sügav huvi arheoloogia vastu (Kriiska 2004, 59–60). Ta jätkas muinasesemete kogumist 1920.–30. aastatel (samal, 59). E. Bliebernickti ligi 400 esemest koosneva kollektsiooni leiud pärinevad peamiselt Pärnu jõest ja Reiu jõe suudmest süvendustöödel väljatõstetud kruusast (Kriiska 1997, 28–29). Tema sulest on ilmunud Pärnu jõe alamjooksult leitud muinasesemeid käsitlevaid kirjutisi – näiteks „Neue Funde aus dem Pernauflusse: Fundbericht von den Jahren 1920–1922“ (1924), eelkõige on aga oluline tema poolt kogutud kiviaegsete leidude kogumine ja säilitamine (Kriiska 2004, 60).

Pulli

Pärnu jõe kaldalt Pullist pärinevad Eesti vanimad seni teadaolevad inimasustuse jäljed, keskmistatult u 9000–8500 aastat eKr (Kriiska *et al.* 2017a, 9). Küllaltki napi leiuväime, õhukese elutegevuskihi ja pinnase üldiseloomu järgi oletatakse, et Pullis on olnud hooajaline laagripaik ning see jäeti maha ilmselt veetaseme tõusust tingitud liigniiskuse tõttu ja peagi ujutati ala üle (Kriiska 2004, 65). Asulakoha leidudeks on peamiselt tulekivist, luust ja sarvest esemed (Jaanits, Jaanits 1975, 1978; Jaanits *et al.* 1982, 27; Kriiska 2004, 66). Luu- ja sarvesemed on halvemini säilinud ning enamasti on neist alles vaid katkendid, mistõttu neist saadav ülevaade on üsna lünklik (Jaanits *et al.* 1982, 30; Kriiska 2004, 66). Samas on Pulli asulakoha leidude hulgas tuvastatud 20 luu- ja sarveseme tüüpi (David 2005, 68).

Ulbi

Võrtsjärve läänekaldalt on saadud juhuleiuna tulekivist pistikteradega pistoda, mida on oletatud küttemisel kaotatud esemeks (Jaanits *et al.* 1982, 41).

Kääpa

Asulakoht asetseb Kagu-Eestis Võhandu jõe kaldal. See avastati 1959. aastal ning seal on kaevatud 1959–1962 ja 1974. Tänu headele säilimistingimustele on sealne luuaines väga hästi säilinud (Kriiska *et al.* 2017b, 16). Kääpast leiud narva tüüpi savinõukildude kõrbekihist tehtud AMS dateeringute järgi on asustuse algus seal dateeritud keskmistatult u 5300–5200 aastat eKr (Kriiska *et al.* 2017b, 22), kuid samast paigast on leitud ka nooremaid asusustusjälgi, sh kamm- ja nõorkeraamikat (Jaanits *et al.* 1982, 63, 117).

Asulakohalt on muuhulgas leitud rohkesti luust nooleotsi, mis on enamasti paljulehe-kujulised või kaksikkoonilised, mõned katkendid suurte kiskudega harpuuniotstest, üksikuid pistodasid ja heiteodaotsi, õngekonksude katkendeid ja toruluust talbu (Jaanits *et al.* 1982, 62–64).

1.3.2 Eesti luust liitesemed

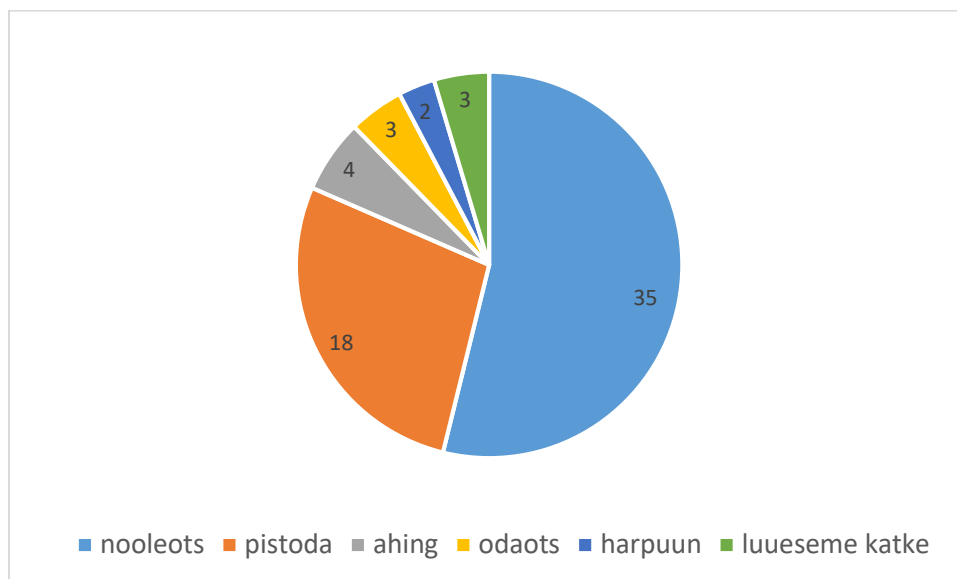
Luust liitesemeid tuvastati kokku 65 (tabel 1, joonis 1; Lisa 1 ja 2). Kuus neist on tervet, ülejäänud on katkendlikud esemed. Kõige rohkem esines nooleotsi. Enamusel liitesemetest (44) on soon ühes servas, 21 esemel on sooned kahes servas. Enamusel (53) on uurdes säilinud kitti, kuid 27 leiul on seda küllaltki minimaalselt. Ilma kitita esemeid on kümme. Kahel juhul polnud aru saada, kas tegemist on kiti või soonde sattunud pinnase või mõne muu ainega. Pistikteradega leide on 12, enamus neist pistodad (või odaotsad, st torkeodad). Alljärgnevalt vaadeldakse luust liitesemeid liikide kaupa.

Tabel 1. Luust liitesemed leiuliikide kaupa.

leiuliik	kindel määrang	kaheldav määrang	kindel ja kaheldav kokku
nooleots	21	14	35
odaots	1	2	3
pistoda ³	6	12	18
harpuun	2	-	2
ahing	4	-	4
luueseme katke	3	-	3
kõik leiuliigid			65

³ Tegemist võib olla ka odaotste, eelkõige torkeodade teravikega.

Joonis 1. Luust liitesemete jagunemine leiuliikide kaupa.



Luust liitnooleotsad

Luust liitnooleotsi on 35. Neist vaid viis on säilinud (peaaegu) terviklikuna. Enamusel asub soon ühes servas (29 leidu), kahepoolse uurdega nooleotsi on kuus. Kitti leidub 27 nooleotsa soones, kuid vaid ühel on säilinud ka pistiktera. Enamus nooleotsi on ovaalse või teravovaalse läbilõikega.

Fragmentaarse leiumaterjali tõttu oli nooleotste tüüpe keeruline kindlaks määrata, kuid võimaluse korral püüti seda siiski teha (Lisa 3), tuginedes M. Žilini nooleotste tüpoloogiale.

Žilin jaotab Volga-Oka jõgedevahelise piirkonna nooleotsad järgmistesse tüüpidesse (Zhilin 2015, 40–41):

1. Nõelakujulised, sageli massiivsed nooleotsad ümara või veidi ovaalse läbilõikega, kannaosaga on kooniline või lame, mõnikord väikese koonuse või astmega. Enamus nooleotsi on üle 20 cm pikkused (harva ka lühemad) ja diameetriga 7–9 mm.
2. Pakseneva kaksikkoonilise otsa ja koonilise tipuga nooleotsad, millel mõnikord on kõige laiem osa ümber reljeefne „vöö“ või „aste“ ning pikk vars.
3. Õhukesed lamedad sümmeetrilised ilma rootsuta nooleotsad, pikad või keskmise pikkusega, lameda koonilise kannaosaga.
4. Aerukujulised nooleotsad lühikese tera ja pika varrega, neid esineb harva.

5. Ühettiivalised nooleotsad kidaga tiiva otsas, uure pistikterade jaoks teisel pool. Varre läbilõige on ümmargune või ovaalne, tiib on vähem kui pooles ulatuses kogu eseme pikkusest.

6. Pikad nooleotsad suurte ühel küljel olevate kolmnurksete kiskudega, pika varrega.

7. Väikesed lamedad nooleotsad tihedate väikeste ühel küljel olevate kiskudega.

Samas tuleb arvestada, et Eesti nooleotste tüüpide määramine on küllaltki tinglik ja selle puhul saab kindlalt arvesse võtta vaid neid leide, mis on säilinud (peaaegu) terviklikuna. Vastasel juhul ei saa kindlaks teha, kas nooleotsal esineb eriline tunnus – näiteks paksenev kaksikkooniline ots, aerukujuline tipp või tiivakujuline moodustis ühel küljel. Kui võtta arvesse Žilini viskeotsikute jaotust, siis paljud Eesti materjalis esinevad luust liitnooleotsad on suurema diameetriga kui 1,0 cm ning seega ei klassifitseeruks nooleotsteks vaid viskeodadeks või ahinguotsteks. Mitmed nooleotsa katked, mis määrati kuju põhjal 3. tüüpi, võivad kuuluda ka hoopis 1., 4. või 5. tüüpi, sest tipu puudumisel ei ole võimalik tegelikku tüüpi määrata. Tabelis 2 on 1. ja 3. tüübi puhul arvesse võetud kõik nooleotsad, mille puhul võib kõne alla tulla kuuluvus 1. ja/või 3. tüübi alla.

Tabel 2. Eesti arheoloogilises materjalis leiduvate servasoonega nooleotste tüübid.

nooleotsa tüüp	kindlad	kaheldavad	kokku
1 – nõelakujuline	1	10	11
2 – paksenev kaksikkooniline	3	-	3
3 – kitsas lame sümmeetriline	1	22	23
4 – aerukujuline	2	-	2
5 – ühettiiviline	3	-	3

Paksenenud kaksikkoonilise otsaga liitnooleotsi esineb kolm – kaks pika rootsuga leidu Kunda Lammasmäelt ja üks lühikese rootsuga ese Kääpa asulakohast. Kõik need on peaaegu terved ja kõigil esineb soon ühes servas. Ainult Kääpa leiul on soones minimaalselt säilinud kitti ning mitte ühelgi neist pole säilinud pistiktera(sid).

Aerukujulisi liitnooleotsi tuvastati kaks – ühel leiul on soon ühes, teisel mõlemas servas. Leiud pärinevad Pärnu jõe alamjooksult.

Ühettiivalisi liitnooleotsi on kolm – kõigil on soon ühes küljes (tiiva vastasküljel), neis on säilinud kitti ja need on leitud Pärnu jõe alamjooksult.

Nõelakujulistel ja õhukestel lamedatel sümmeetrilistel nooleotstel on keeruline vahet teha. Kõige enam esineb küllaltki õhukesi ja lameda või ovaalse läbilõikega nooleotsi – Žilini 3. tüüp. Analüüsist järeldub, et leiumaterjali hulgas on vähemalt kolm pakseneva kaksikkoonilise otsaga liitnooleotsa, kaks aerukujulist ja kolm ühetaivalist liitnooleotsa. Ülejäänud liitnooleotste katked kuuluvad kas 1., 3., 4. või 5. tüübi alla, kuid fragmentaarse leiuainese tõttu pole seda võimalik kindlaks teha.

Luust liitodaotsad

Luust liitodaotsi tuvastati kolm, kõik pärinevad Pärnu jõe alamjooksult. Neist kahel on soon ühes servas ning ühel mõlemas servas, kahe leiu soones on säilinud kitti, kuid mitte ühegi küljes pole pistiktera.

Luust liitpistodad

Luust liitpistodad (või -torkeodad) pärinevad enamuses Kunda Lammasmäe leidude hulgast (17 leidu), üks on Ulbi juhuleid. Ühes servas oleva soonega on viis leidu, kahes servas oleva uurdega esemeid on 13. Kümnel leiul on soones ka pistiktera(d), 15 leiul on säilinud kitti. Ulbi pistodal on murdunud osa läheduses graveeritud ornament.

Luust liitharpuunid

Luust liitharpuunikatkeid tuvastati kolm, kõik pärinevad Kunda Lammasmäelt. Neil on soon ühes servas, kõigis on säilinud kitti ning ühe leiu uurdes on ka pistiktera. Kaks katket sobituvad omavahel kokku (AI 3308: 220 ja AI 3359: 59), mistõttu on tegemist ühe esemega ja neid vaadeldakse käesolevas töös ühe leiuna.

Luust liitahingud

Luust liitahinguid on neli, kolm Kunda Lammasmäelt ja üks Pärnu jõe alamjooksult. Kõigil leidudel on soon ühes servas ning säilinud on kitti. Pistikterasid pole säilinud ühelgi leiul. Ahingute näol võib tegemist olla ka kiskudega nooleotstega. Antud juhul liigitati ahinguteks need leiud, millel esinevad ühel küljel väikesed kisud.

Leid AI 3263: 26 on juba varasemalt määratud ahinguotsaks (Kriiska *et al.* 1999). Leiud AM A88: 19 ja AI 3263: 26 võivad aga olla ka nooleotsad (Žilini järgi tüüp nr 7 – väike lame ja tihedate väikeste ühel küljel olevate kiskudega nooleots).

Luust liitesemete katked

Leiumaterjalis on kolm luust liiteseme katket, mille liiki pole võimalik määrata. Kahel esemel on soon ühes servas, kolmandal mõlemas servas. Kõigis neis on kitti minimaalselt, pistiktera nende küljes pole säilinud.

Luust liitesemeid on Eesti arheoloogilises materjalis olnud rohkem, kuid autoril ei õnnestunud kõiki neid leida. Sellised on näiteks Pullist pärit nooleots (Jaanits, Jaanits 1975, 67; Jaanits *et al.* 1982, 30), kaks nooleotsa Pärnu jõest (Indreko 1948, 276; joonis 71, leiud 5 ja 6) ja odaots Pärnu jõe alamjooksu leidude hulgast (Indreko 1948, 275). Seega pole seni leitud servasoonega luuesemete ja -katkete koguarv 65, vaid ilmselt mõnevõrra suurem.

R. Indreko (1948, 52) mainib Kunda Lammasmäe servasoonega luuesemete hulgas järgnevaid leiuliike: 5 harpuuni, 20 odaotsa, 9 nooleotsa ja selle katket. Need erinevad käesoleva uurimuse autori tulemustest, sest töö käigus tuvastati sama asulakoha soonega leidude hulgast 2 harpuuni, 11 nooleotsa ja selle katket ning mitte ühtegi odaotsa. Samas esines Kunda Lammasmäe leidude hulgas 17 võimalikku pistoda. Seegi erinevus näitab, et leiuliikide eristamine on tinglik ning see oleneb ka uurija tõlgendusest. Käesolevas töös pistodadeks peetud leiud võivad olla ka torkeodad.

Eesti leiumaterjali hulgas on esindatud peamised luust liitesemete liigid – nooleotsad, pistodad, ahingud, odaotsad ja harpuunid. Need sobituvad hästi üldisesse Ida- ja Põhja-Euroopa metsavööndi servasoone ja pistikteradega luuesemete konteksti. Silmapaistev on luust liitnooleotste suur hulk, mis tähendab, et pistikterasid lisati eelkõige seda liiki esemetele. Nooleotsad on kõige kaugemale lennutatavad teravikud ja pistikterade lisamisega sooviti ilmselt suurendada nende läbistamisvõimet. Samas esineb nooleotsi teistest leiuliikidest tunduvalt enam, mistõttu on seletatav ka luust liitnooleotste suur hulk – kuna neid valmistati kõige rohkem, ongi seda liiki leide teistest arvukamalt. Enamikul Eesti luust liitesemetel on soon ühel serval, samuti on suurel hulgal leidudest säilinud kitti. Pistikteradega leide tuvastati 12. Üldiselt võib täheldada, et ühes servas oleva pistikterade jaoks mõeldud soonega olid pigem need esemed, mida võidi kasutada saaklooma haavamiseks (nt nooleotsad), mõlemasse serva lisati pistikterasid pigem torkamiseks/pussitamiseks kasutatavatele esemetele – pistodadele (või torkeodadele), et need oleksid tõhusamad. Põtra, kobra, metssiga või tarvast haavati näiteks noole või odaga ning seejärel võidi ta pistoda kasutades surnuks pussitada.

2. Kitiproovid Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest

Infrapunaspektromeetriga mõõdetud proovide nimekiri ja tulemused on esitatud kokkuvõtvast tabelis (Lisa 4). Alljärgnevalt antakse lühiülevaade kohtadest, kust on leitud need esemed, mille küljest proov pärineb. Kõik leiukohad on ühtlasi välja toodud ka kaardil (Lisa 5). Enamus proove pärinevad mesoliitiliste luuesemete küljest, Venemaa Volodarõ proov on neoliitilise põdrafiguuri küljest ja Šaitanskoje järv II proov pronksiaegse keraamikakatke küljest. Käesolevas töös tähistati Eesti ja Valgevene proove nende enda leiunumbritega, kuid Venemaa proovide suure hulga tõttu kasutati töö lihtsustamiseks ainult nende järjekorranumbreid. Paljudel Venemaa proovidel puudus leiunumber.

2.1 Eesti proovid

Seitse Eesti kitiproovi pärinevad leidudelt, mis on kogutud neljast erinevast leiukohast – **Kunda Lammasmägi** (3 proovi), **Pärnu jõe alamjooksu piirkond** (2 proovi), **Pulli** asulakoht (1 proov) ning **Ulbi** (1 proov). Proovid võtsid esemetelt Aivar Kriiska, Mikael A. Manninen ja Tõnno Jonuks.

2.2 Valgevene proovid

Viis Valgevene kitiproovi pärinevad ühest asulakohast – Aziarnoje 2B ja ühest leiukohast – Smargon. Esemetelt võtsid proovid Aivar Kriiska, Vitali Asheichyk ja Aleksandr Vashenov.

Aziarnoje 2B (4 proovi)

Asulakoht paikneb Minski oblastis Lõuna-Valgevenes endise Zagalskie soo äärealal asetseva Viachera järve kaldal. Järve kaldad on madalad ja turvastunud, vaid idakülg on liivane. Järve veepiirist allpool on leitud hulgaliselt arheoloogilisi leide, järve veepind on tõusnud ja ujutanud üle kiviaegse asukoha. Leide koguti sealt aastatel 1985–1991. Aziarnoje 2B leidude võrdlev-tüpoloogiline analüüs võimaldab eristada mesoliitilist ja neoliitilist kompleksi. Mõnedel luust ja sarvest leidudel on säilinud ka sissegraveeritud inimkujutised ning ornamendi (Charniauski, Kryvaltsevich 2011, 118–119). Kõik proovid on võetud tüpokronoloogiliselt mesoliitikumi dateeritud esemetelt.

Smargon (1 proov)

Leiukoht paikneb Loode-Valgevenes Hrodna oblastis Smargoni (Smarhoń) linna lähedal Nerisesse suubuva väikese jõe luhal. Pika aja jooksul kaevandati sealt kruusa, mille käigus leiti rohkesti erinevaid kiviaegseid esemeid, tootmisjääke ja loomaluid (Чернявский 1992, 116).

2.3 Venemaa proovid

Kaheksakümmend kaks Venemaa kitiproovi pärinevad seitsmest erinevast asukohast. Šigiri kollektsiooni proovid ja Beregovaja 2 proovi kogus analüüsimiseks Svetlana N. Savchenko. Šaitanskoje järv II proovi võttis Jekaterina N. Dubovtseva savinõu katkelt. Šagara järve ja Veretje I proovid, Šigiri proov A 634/12 ja Volodarõ proov 1 pärinevad Jekaterina A. Kašina käest. Stanovoje IV proovid andis analüüsimisele Mihail G. Žilin. Nagu juba eelpool mainitud, anti proovid uurimiseks prof. A. Kriiskale.

Beregovaja 2 (1 proov)

Beregovaja 2 asulakoht on Gorbunovo turbarabas. See asub Kesk-Uuralite idaküljel, 50 km Šigirist põhja pool. Algne turbaraba pind on kuivenduste ja turba kaevandamisega tugevasti segatud. Esimesed leiud tehti seal 1908. aastal. Sealsetelt paleojärve kallastelt ja soost on avastatud 38 arheoloogilist leiukohta, mis ulatuvad mesoliitikumist varasesse rauaaega. Gorbunovo soos on teostatud uuringuid ja kaevamisi 1970ndatest 2000ndateni. (Zaretskaya *et al.* 2012, 787; Zaretskaya *et al.* 2014, 632–634)

Beregovaja 2 asulakoha avastas 1944. aastal Otto N. Bader. Selle varamesoliitiline, kõige varasem faas on dateeritud 9400–9200 eKr, teine asustuse faas 8600–8400 eKr ning järgmine keskmesoliitikumi, 8200–7450 eKr. Püasiasustus tekkis seal hilismesoliitikumis, 7050–6750 eKr vahelisel perioodil. (Zaretskaya *et al.* 2014, 644)

Töös käsitletud proov pärineb keskmesoliitikumist, neljandast kultuurihist.

Šagara järv (3 proovi)

Šagara IV paikneb Venemaa Euroopa osa keskosas Klepikovo rajoonis, Ryazani oblastis, Šagara järve madalal kaldal liivaluitel; järv on osa suurest järvede süsteemist Mešera madalikul (Костыльёва, Уткин 2010, 291). Asulakohast on leitud hilispaleoliitilisi ja mesoliitilisi esemeid, samuti maasse süvendatud elamute jäänuseid (Сорокин 2017, 136).

Šaitanskoje järv II (1 proov)

Šaitanskoje järv II pronksiaegne (18.–15. sajand eKr) kultuskompleks (riituste läbiviimise ja/või ohverduskoht) asub Kirovgradi rajoonis Sverdlovski oblastis Lääne-Siberis. Lisaks pronksist esemetele, kivist nugadele ja kõõvitsatele ning paljudele nooleotstele on sealt leitud ka Koptjaki tüüpi keraamikat enam kui 40 nõust. Anumad olid valmistatud mineraalse lisandiga (*talc* ing k – steatiit ehk peitkristalne talk või vilgukivi) segatud savist. Leiud asetsesid suhteliselt madalal, vaid 10–45 cm sügavusel maapinnast. Metallist esemed olid maetud väikeste kogumitena. Tõenäoliselt ei asetatud neid lihtsalt maapinnale, vaid maeti pinnasesse kivide vahele kaevatud süvenditesse. (Korochkova *et al.* 2010, 445, 489, 491–492, 495)

Šigir (25 proovi)

Šigir asub Kesk-Uuralite idaküljel Lääne-Siberis. See on soomassiiv, mis sai nime sealse jäänukjärve järgi. Esimesed arheoloogilised avastused tehti 19. sajandi lõpus ning leiumaterjal ulatub mesoliitikumist keskaega. Sealsetes turbarabades on 68 teadaolevat asulakohta, mis asuvad enamasti rannal/rannajoone lähedal ja paleojärve valgala sisesaartel. Paraku on enamus Šigiri turbasoost hävinenud seoses kullakaevandamisega 19. sajandil. Kultuurkihid on praeguseks mattunud turbalademete alla, ent algselt on tegemist olnud rannajoonel paiknenud asulatega. (Zaretskaya *et al.* 2012, 784; Zaretskaya *et al.* 2014, 632–633)

Veretje I (13 proovi)

Veretje I asulakoht paikneb Arhangelski oblastis Latša järve ääres Kinema jõe vasakkaldal, umbes 1 km kaugusel suudmest. Tegemist on Äänisjärvest idas, Vože ja Latša järve ümbruses eristatud Veretje kultuuri nimiasulaga (Ошибкина 2000, 147). Lisaks kivist tööriistadele ja tootmisjääkidele on sealt leitud ka rohkesti luust ja isegi puust töö- ja tarberiistu (Ошибкина 1997, 198–199).

Volodarõ (1 proov)

Asula- ja matmispaik asub Nižgorodski oblastis Kesk-Venemaal. Kinnismuistis avastati 1941. aastal ja seda on korduvalt uurinud I. K. Tsvetkova (Цветкова 1948). Sealt on välja kaevatud rikkalik leiumaterjal ning leitud mitu hauda. Leidude alusel on tegemist Volosovo kultuuri muistisega, mida analoogsete kohtade dateeringute järgi osutades võib dateerida 4. aastatuhande teise poolde ja 3. aastatuhandesse eKr. Muuhulgas on sealt 1971. aastal leitud põdraskulptuur (Цветкова 1973), mille pinnal olevat tumedat materjali analüüsi käesoleva uurimistöö raames. Põdrafiguur leiti koos rohkete loomaluudega (sh põtrade, kobraste,

saarmaste ja nugiste koljud ning põtrade lõualuud), mistõttu kohta on peetud riituspaigaks (Цветкова 1973, 423–428).

Stanovoje IV (38 proovi)

Stanovoje IV asulakoht paikneb väiksel nölval, Podozerskoje rabast väljavoolava Lahosti jõe neemel. Siin on kaks varamesoliitilist leidude kihti, milles on rikkalikult luutöötlemise jäänuseid. Stanovoje IV kõige alumine, neljas kultuurikiht on Butovo kultuuri vanim teadaolev asulakoht, dateeritud keskmistatult 9600–9200 eKr. Luust ja sarvest esemetest on sealt saadud nooleotsi, odaotsi, katkine uurdega pistoda, erinevaid nuge jne. Stanovoje IV kolmas kiht on dateeritud keskmistatult u 8800–7700 eKr, sealsed luu- ja sarvesemed on erinevad nooleotsad, kiskudega otsikud, harpuuniotsa fragmendid, odaotsad, pistodad, jahinoad ja kalastuskonksud. (Hartz *et al.* 2010, 157; Zhilin 2015, 37)

3. Metoodika⁴

3.1 Infrapunaspektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia (IR) on võnke- ehk vibratsioonispektroskoopia ja see põhineb aine molekulides neeldunud infrapunase kiirguse intensiivsuse mõõtmisel (Tearu 2009, 14).

Kiirguse neeldumisel molekulides võnkumised ergastuvad. Selleks, et molekulis saaks IR kiirguste neeldumisel ergastuda mõni konkreetne võnkumine, peab selle võnkumise käigus muutuma molekuli üldine dipoolmoment. Muutus toimub vibratsioonilise või rotatsioonilise liikumise tulemusena. Mida suurem on dipoolmomendi muutumine võnkumisel, seda intensiivsema maksimumi annab vastav neeldumine IR spektris. (Vahur 2005, 29–30)

Infrapunaspektroskoopia analüüsi põhjal saab öelda, mis molekulid ja millises kontsentratsioonis proovis esinevad (Smith 2011, 1). Igale molekulistruktuuri fragmendile (funktsionaalrühmale) on iseloomulik neile omane võnkumine ja neeldusmisala IR spektris ning nende neeldumiste põhjal on võimalik tuvastada erinevate rühmade esinemist proovis (Vahur 2005, 30). Võnkumisi on kahte tüüpi: valents- ja deformatsioonvõnkumised. Valentsvõnkumiste käigus muutub aatomitevaheliste sidemete pikkus, deformatsioonvõnkumise käigus muutub kahe sideme vaheline nurk.

Infrapunaspektroskoopia töötab kiirgusega, mis asub lainearvude vahemikus $14\,000\text{ cm}^{-1}$ kuni 10 cm^{-1} . Kõige sagedamini kasutatav piirkond keemilisteks analüüsideks on kesk-infrapuna piirkond ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Keemilistes analüüsides kasutatakse infrapunaspektroskoopiat peaaegu eranditult neelduvusspektroskoopiana. (Vahur 2010, 26–27)

Praktiliselt kõik praegusel ajal toodetavad IR spektromeetrid on Fourier' teisendusega ehk FT-IR spektromeetrid ja seadme südameks on Michelsoni interferomeeter. FT-IR spektroskoopias registreeritakse esmalt nn interferogramm (kiirguse võngete profiil ehk signaali intensiivsuse muutumine ajas), seejärel saadakse sellest Fourier' teisenduse abil tavapärane sagedusspekter,

⁴ Peatükis antakse lühiülevaade magistritöös kasutatud erinevatest meetoditest. Põhjalikumalt on infrapunaspektroskoopia tööpõhimõtetest kirjutatud erinevates allikates, näiteks P. J. Larkini „IR and Raman Spectroscopy“ (Larkin 2011), B. C. Smithi „Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy“ (Smith 2011), B. George'i ja P. McIntyre'i „Infrared Spectroscopy“ (George, McIntyre 1987), S. Vahuri doktoritöös „Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments“ (Vahur 2010), seetõttu siinkohal sellel pikemalt ei peatuta. Infrapunaspektroskoopia, massispektromeetria ja gaasikromatograafia meetoditest saab lugeda ka J. S. Millsi ja R. White'i „The Organic Chemistry of Museum Objects“ (Mills, White 2006). Massispektromeetriast on kirjutatud M. P. Colombini ja F. Modugno „Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology“ (Colombini, Modugno 2009).

mis omakorda teisendatakse sobivat taustaspektrit kasutades optilise neelduvuse või läbilaskvuse sõltuvuseks lainearvust. Selliselt esitatuna on IR spekter kõige sobilikum edasiseks analüüsiks. (Tearu 2009, 15; Vahur 2010, 28)

3.2 ATR-FT-IR spektroskoopia

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus on IR spektroskoopias kasutatav proovi ettevalmistusmeetod, mille abil saab analüüsida erineva konsistentsi ja olekuga aineid (tahkeid, vedelaid, gaasilisi, pulbrilisi, polümeerseid ja poolvedelaid) (Vahur 2005, 31; Larkin 2011, 117; Künnapuu 2012, 10). Analüüsida saab erinevaid orgaanilisi ja anorgaanilisi aineid (Vahur 2010, 28).

ATR-FT-IR spektroskoopia on kontaktmeetod – proovile rakendatakse suurt rõhku, et tekiks hea kontakt ATR-kristalli ja proovi vahel. Proov asetatakse ATR-kristallile ja surutakse pressi abil tihedalt vastu kristalli pinda. (Kundla 2016, 12)

ATR-kristalli sisemusest juhitakse kristalliga kontaktis olevale pinnale IR-kiirgust sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus. Osa kiirgust läbib siiski proovi ning neeldub seal osaliselt. Proovist tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsus registreeritakse ja võrreldakse seda proovita tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsusega ning leitakse seeläbi optiline neelduvus. Selleks, et toimuks täieliku sisepeegelduse efekt, peab ATR-kristalli murdumisnäitaja olema kõrgem proovi murdumisnäitajast. (Tearu 2009, 15)

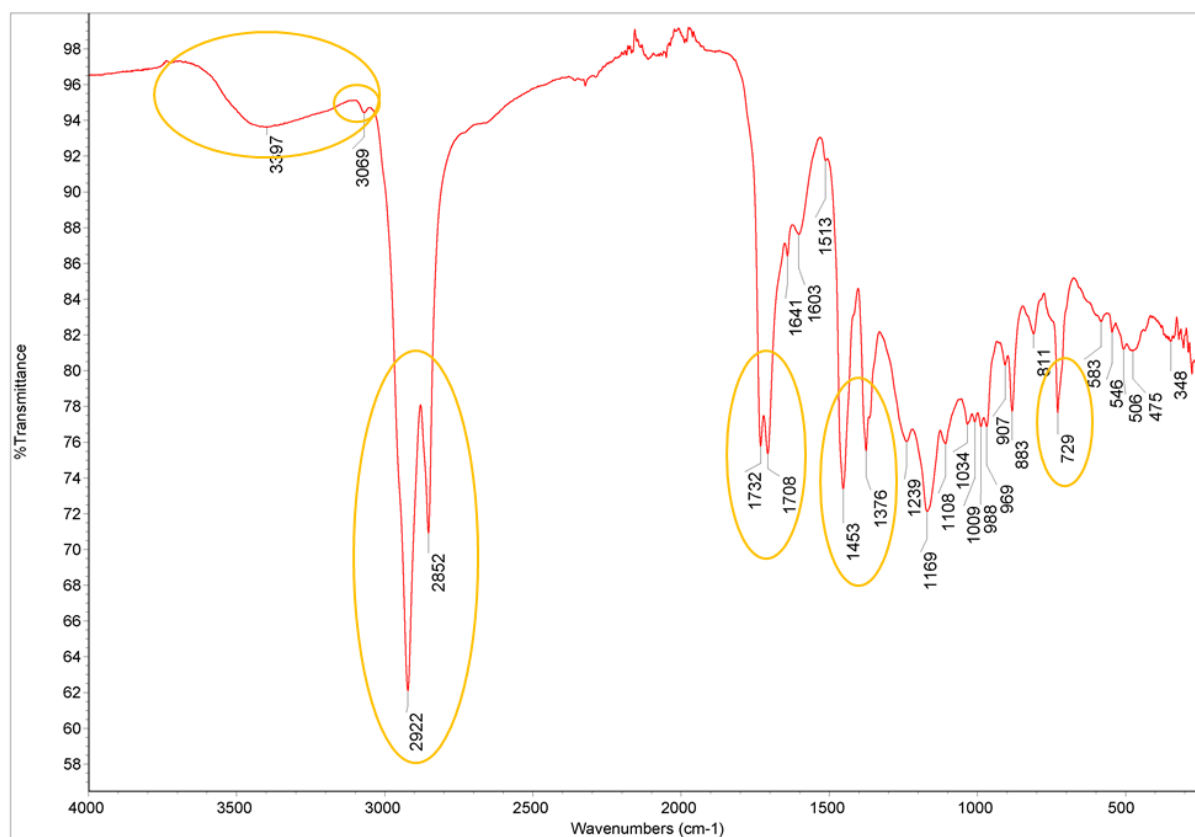
ATR-FT-IR spektroskoopial on teiste meetodite ees mitmeid eelised. ATR-FT-IR spektrit on võimalik registreerida otse objekti pinnalt (Künnapuu 2012, 14). Meetod on kiire ja mugav, sest proovid ei vaja keerulist eeltöötlemist (Tearu 2009, 15; Larkin 2011, 39). ATR-FT-IR on mittedestruktiivne analüüsimeetod ja proovi saab kasutada ka edasisteks uuringuteks (Larkin 2011, 39; Kundla 2016, 12). Meetod on lihtne ja odav ning vaja läheb väga väikeseid proovi koguseid (Vahur 2005, 30; Larkin 2011, 43; Smith 2011, 9). FT-IR eelisteks on lühike mõõtmisaeg, kõrge tundlikkus ja signaal-müra suhe, hea lahutusvõime ja lainearvude reprodutseeritavus (Vahur 2005, 30; Kundla 2016, 11). Infrapunaspektroskoopia kõige suurem eelis on võimalus identifitseerida tundmatuid aineid (Künnapuu 2012, 10).

ATR-FT-IR spektroskoopial on ka mõned puudused. IR spektris keerukate segude puhul komponentide neeldumised kattuvad ning neid segusid on tavaliselt võimatu analüüsida ilma puhaste ainete võrdlusspektriteta (Vahur 2010, 28; Künnapuu 2012, 11). Saab küll järeldada,

mis rühmadele spektris mingi neeldumine võib vastata, kuid selleks, et täpsemalt materjali tuvastada, on vaja puhaste ainete IR spektreid (Vahur 2005, 94). Lisaks pole IR spektroskoopia eriti tundlik meetod (Vahur 2010, 28). Puudus on ka see, et mõnel ainesel (näiteks inertsetel gaasidel nagu heeliumil ja argoonil) pole mõõdetavat infrapuna spektrit (Smith 2011, 10).

3.3 IR spektrite interpreteerimine

Mõistmaks paremini IR spektrite interpreteerimist, on alljärgnevalt ära toodud puhta, referentsiks oleva kasetõrva (Vahur *et al.* 2016) IR spektri tõlgendus. Joonisel 2 ja tabelis 3 on välja toodud need lainearvud, mille juures selle konkreetse kasetõrva IR spektris esinesid kasetõrvale omased neeldumised. Siinkohal tuleb arvestada, et referentsmaterjalid on küllaltki värsked, kuid arheoloogilised proovid on väga vanad ja seetõttu võib nendes spektrites esineda väikeseid erinevusi.



Joonis 2. Puhta kasetõrva IR spekter. Kollasega on märgitud need lainearvud, mille juures selle konkreetse kasetõrva IR spektris esinesid kasetõrvale omased neeldumised.

Tabel 3. Laine arvud puhta kasetõrva IR spektris.

Laine arv (cm^{-1})	Tugevus, kuju	Omistamine (sulgudes on võimalikud ühendite klassid)
3600–3000	keskmise, väga lai	O-H rühm, vesinikuga seotud (hüdrosüülrühmad alkoholid, karboksüülhapped, vesi/niiskus)
3069	nõrk, väike	arvatavasti C-H valentsvõnkumine fragmendis -CH=CH- (estri tüüpi aine või õli)
2922–2852	tugev piik kahe neeldumismaksimumiga	C-H valentsvõnkumised (alküülrühmad)
1732–1708	tugev	karbonüülrühma (C=O) valentsvõnkumine (estrid, ketoonid, aldehüüdid, karboksüülhapped)
1453–1376	keskmise	C-H deformatsioonvõnkumised (alküülrühmad)
729–721	nõrk	C-H deformatsioonvõnkumised (alküülrühmad, õli/lipiid)

Laine arvude **3600–3000 cm^{-1}** vahemikus on väga lai OH rühma neeldumiste ala. OH rühmad on moodustunud tänu fenoolühenditele, alkoholidele ja karboksüülhapetele õlide vananemise käigus toimuva osalise hüdrolyüsi (ja võib-olla ka oksüdeerimise) tõttu.

Laine arvu **3074 cm^{-1}** juures (enamasti laine arvu 3074–3072 cm^{-1} juures) on märgata väikest neeldumist. See on omane estri tüüpi ainele või õlile.

Laine arvude **2920–2850 cm^{-1}** vahemikus asub tugev piik kahe selge neeldumismaksimumiga, need C-H valentsvõnkumised kuuluvad alküülrühmadele.

Laine arvude **1730–1700 cm^{-1}** vahemikus asuvad samuti kasetõrvale omased valentsvõnkumised, märgata on küllaltki intensiivset piiki kahe neeldumismaksimumiga. Neeldumised laine arvude 1730 cm^{-1} ja 1700 cm^{-1} juures tulenevad peamiselt estrite ja karboksüülhapete tõttu.

Laine arvude **1455–1375 cm^{-1}** vahemikus asuvad keskmise tugevusega kaks piiki. Need C-H deformatsioonvõnkumised kuuluvad alküülrühmadele.

Laine arvude **730–720 cm^{-1}** vahemikus on täheldatav C-H deformatsioonvõnkumine. See on omane alküülrühmadele ning just see laine ala on karakteristik koostisosadele, mis sisaldavad pikki alifaatseid ahelaid (esinevad tavaliselt õlides).

3.4 Gaasikromatograafia (GC) ja massispektromeetria (MS)

Kromatograafia on keerulistes segudes individuaalsete komponentide määramise meetod (Herodes 2015, 1). Gaasikromatograafia (GC) lahutab segusid üksikuteks komponentideks (Lutter 2015, 36).

Gaasikromatograafia on efektiivne eraldusmeetod, mida kasutatakse gaaside, vedelike ja tahkete ainete (lahustatakse mõnes lenduvas solvendis) analüüsimiseks. Proov aurustatakse ja kantakse kandegaasi (mobiilne faas) abil läbi kolonni (statsionaarne faas). Proovis olevad komponendid eralduvad lenduvuse ja faasidevahelise jaotumise järgi. Niisiis on retentsiooniaeg seda väiksem, mida lenduvama ja statsionaarse faasiga halvemini seostuv on ühend. (Tammekivi 2017, 9)

Tegemist on keerulise ja rohkete etappidega meetodiga (Mills, White 2006, 16–17; Lutter 2015, 36–37). Neid orgaanilisi ühendeid, mis ei ole termiliselt stabiilsed või küllalt lenduvad, on vajalik derivatiseerida (suuremad molekulid lagundatakse metüüleestriteks ja metüüleestriteks) (Tammekivi 2017, 10).

Massispektromeetria (MS), eriti koos eraldusmeetodi nagu näiteks gaasikromatograafiaga, on üks võimsamaid ja võimekamaid meetodeid orgaaniliste ainete analüüsimiseks (Mills, White 2006, 24). Seda saab kasutada paljude molekuliklasside identifitseerimiseks, struktuuralseks iseloomustamiseks ja kvantiteerimiseks (Colombini, Modugno 2009, 37). Massispektromeetria on kõrge tundlikkusega, kiire ja spetsiifiline (massispekter on väga kindlalt seotud selle ühendi keemilise struktuuriga) meetod (samal, 39).

Massispektromeetiline meetod analüüsib materjali keemilist koostist osakeste massi/laengu suhte alusel. Uuritav materjal „lõhutakse“ molekulideks ja antakse tekitatud osakestele laeng – muudetakse need ioonideks (ioniseerimine). Seejärel „sorteeritakse“ sama massi/laengu suhtega ioonid massianalüsaatoris ning suunatakse need detektorisse. Teades ioonidele antud laengu suurust (enamasti ühiklaeng), on võimalik leida iooni mass ning sellele vastav keemiline koostis. (Tearu *et al.* 2015)

Gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) on kombineeritud analüüsimeetod, kus uuritav proov lahustatakse kõigepealt gaasikromatograafia abil komponentideks ning seejärel analüüsitakse neid massispektromeetri abil (Vahur 2005, 38). See võimaldab tuvastada üksikuid ühendeid suure hulga teiste komponentide seast. Teised meetodid seda tavaliselt ei suuda (Milles, White 2006, 26). Seega on võimalik tuvastada lisandite jälgi või aineid, mis on

oksüdeerimise tõttu suures osas kaduma läinud ja nii saab lahti harutada naturaalse/puhta aine algselt keerukat segu (samas, 26).

Infrapunaspektroskoopia on hea, kiire ja lihtne meetod ühendite (esma)tuvastuseks, kui on vaja analüüsida palju proove, sest mõõtmisi saab teostada otse proovi pinnalt ja proovid ei nõua ettevalmistust. Samuti piisab väga väikesest proovi kogusest võrreldes GC-MS meetodiga. Gaasikromatograafia-massispektromeetria on mitmeetapiline ja aeganõudev meetod, proov peab olema täiesti lahustunud ja lenduv. Infrapunaspektroskoopia annab infot nii orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete kui polümeeride kohta, kuid GC-MS-iga saab analüüsida osasid orgaanilisi ühendeid. ATR-FT-IR on hea meetod, kuna käesolevas uurimuses on tegemist kitiproovidega ja neis võib sisalduda näiteks pinnase osakesi ja/või muid lisandeid, GC-MS kasutades peab aga orgaanika välja ekstraheerima ehk mullast eraldama. Samuti on ATR-FT-IR Eesti arheoloogide poolt alakasutatud ja töö üks eesmärke oli arheoloogidele selle meetodi rakendusvõimalusi tutvustada. Seetõttu kasutati käesolevas töös peamiselt ATR-FT-IR spektroskoopilist meetodit.

3.5 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil

3.5.1 Proovide ettevalmistamine

Autor valmistas ette ja mõõtis 54 proovi, mis pärinesid Eestist, Valgevenest ja Venemaalt; 38 Venemaa Stanovoje IV proovi, Eesti Ulbi ja Pulli proovid olid varasemalt mõõdetud Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetoolis ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodiga.

Autori mõõdetud proovid olid enamasti musta või tumepruuni värvi. Proovid olid väga väikesed ja pulbrilised või väikeste tükikestena (Lisa 6, fotod 1–2). Ühe proovi suurus oli üks kuni paar millimeetrit. Proovide mõõtmisele ATR-FT-IR-spektromeetriga eelnes nende pildistamine sellisel kujul, nagu need autorini jõudsid. Kunda Lammasmäe ja Pärnu jõe alamjooksu proovid ning üks Valgevene proov (Smargonist) olid pakendatud fooliumisse ning sellega omakorda minigrippidesse, ülejäänud proovid olid minigrippides (Lisa 6, foto 3). Proovitükikestest tehti ka mikroskoobipildid kasutades Leica M165 FC optilist stereomikroskoopi (Lisa 6, foto 4; Lisa 7). Osa proove olid pigem pulbrilisel kujul või varem uhmerdatud ning seetõttu neist mikroskoobipilte ei tehtud.

Homogeensema proovi saamiseks uhmerdati mõned proovid ahhaatuhmrisk (Lisa 6, foto 5). Osa proove jäeti uhmerdamata, sest materjali oli liiga vähe ning protsessi käigus (uhmerdamine,

proovi uhmriskalpellile kogumine ja kristallile asetamine) ilmnemise väikesed kaod. Proov läks uhmerdamise käigus ka veidi staatilist elektrit täis, mis raskendas proovidega ümberkäimist. Proove sooviti säilitada tulevasteks uuringuteks, seega kasutati seda võimalikult säästlikult.

3.5.2 Proovide ATR-FT-IR spektrite mõõtmine

Käesolevas töös registreeriti ATR-FT-IR spektrid kasutades teemantkristalliga Smart Orbit ATR-mikroanalüsaatorit, mis on paigaldatud Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrile. FT-IR spektromeetril on DLaTGS detektor, Vectra Aluminum interferomeeter ja CsI kiirelõhesti. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

Kasutatud mõõteparameetrid: läbilaskvuse režiim, skaneeringute arv 128, lahutusvõime 4 cm^{-1} .¹ Mõõtmisi teostati lainearvude vahemikus $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$.

Enne proovidest IR spektrite registreerimist veenduti ATR-kristalli puhtuses ja seejärel mõõdeti tausta spekter. Seejärel asetati proov (väike tükk või uhmerdatud proovipulber) ATR-kristallile ja suruti pressiga vastu kristalli (Lisa 6, fotod 6–7). Iga IR spektri mõõtmise järel puhastati press, kristall ning proovi käsitlemiseks kasutatavad tööriistad etanooliga, et vältida teiste proovide saastumist.

Neljale proovile teostati kaks mõõtmist – valiti sama proovi teine tükk või osa, et kontrollida ja/või täpsustada tulemusi (Lisa 4, tabel 1). Neist kahel juhul valiti mõõtmiseks sama proovi erinevat tooni tükid, et nende tulemusi omavahel võrrelda.

Magistritöös käsitletud 94 proovist 54 on mõõdetud töö autori poolt. Stanovoje IV proovid ning Aivar Kriiskalt saadud referentsproovid on mõõdetud Tartu Ülikooli analüütilise keemia spetsialisti Anu Teearu-Ojakääri ning Ulbi ja Pulli proovid Signe Vahuri poolt. Seitse proovi on mõõdetud gaasikromatograafia-massispektromeetria meetodiga Tartu Ülikooli laboratoorse arheoloogia vanemteaduri Ester Orase poolt. Need tulemused on esitatud peatükis 4.6.

3.5.3 Andmete töötlus ja võrdlusspektrid

ATR-FT-IR spektroskoopilise analüüsi läbiviimiseks ja spektrite töötlemiseks kasutati Thermo Electron's OMNIC programmi versioon 9, milles lisati neeldumismaksimumidele lainearvud ja teostati otsing olemasolevate referentsspektrite seast. Thermo Fisher Scientific Inc. OMNIC Spectra programmis (versioon 2.0) „*Atmospheric suppression*“ korrektsiooniga eemaldati spektritest niiskuse ja CO₂ neeldumised.

Käesolevas töös enamus kasutatud puhaste proovide IR referentsspektrid on registreeritud Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetoolis. Puhtad proovid on kogutud viimase 15 aasta jooksul. Puhtad materjalid pärinevad erinevatest allikatest – enamus on ostetud kommertslikud materjalid, kogutud Signe Vahuri poolt (näiteks Eestist kogutud männi-, kuuse-, kirsi-, ploomipuuvaigud) ja saadud ka eraisikutelt. Aivar Kriiskalt saadi mesilasvaha, Ülem-Volga piirkonnast pärit männi- ja kuusevaik, Uuralist pärit nuluvaik, seedri-, lehise-, kuuse- ja männivaik, polüvinüülatsetaadi (PVA) liim [M. G. Žilin on seda kasutanud Stanovoje esemete konserveerimisel (Aivar Kriiska *pers. comm*)] ning kasetõrva proov, mille on valmistanud Johanna Seppä eksperimentaalarheoloogia käigus Soomes. Kõik registreeritud IR spektrid on lisatud OMNIC programmis olevasse IR spektrite kollektsiooni. OMNIC spektrite kollektsioon sisaldab ka ostetud kommertslikke IR spektreid.

3.5.4 Tulemuste klassifitseerimine⁵

Klassifitseerimine viidi läbi Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro Edition 9 programmiga. Enne IR spektrite TQ Analyst programmi sisestamist teisendati IR spektrid OMNIC programmis neelduvuse skaalasse ning korrigeeriti kõikidel spektritel baasijoon, mille jaoks kasutati sarnaseid punkte, et tagada spektrite sarnane parandus.

Peale proovide mõõtmist ja spektrite töötlemist viidi läbi tulemuste klassifitseerimine, kuna tegemist oli suure andmete hulgaga. Selleks kasutati peakomponentide analüüsil (PCA) põhinevat diskriminantanalüüsi. See on klassifitseerimismeetod, millega saab kontrollida proovi kuuluvust mõnda etteantud aineklassi (Kundla 2016, 14). Igale tundmatule spektrile leitakse klass, millega spektril on kõige rohkem kattuvusi (Peets 2014, 15). Aineklassid moodustuvad teatud hulga standardainete spektrite baasil, analüüsi käigus võrreldakse

⁵ Klassifitseerimisest on pikemalt kirjutatud näiteks K. Kundla bakalaureusetöös „Silikaatide analüüsimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil“ ja P. Peetsi bakalaureusetöös „Tekstiilikiudude analüüs ja klassifitseerimine ATR-FT-IR spektroskoopia meetodil“ ning seetõttu siinkohal sellel pikemalt ei peatuta.

tundmatut proovi mitme erineva standardi klassiga ja tulemuseks on kauguse väärtused iga klassi keskmistatud spektrist (Kundla 2016, 14). Diskriminantanalüüsiga saab tuvastada, millise teadaoleva ainega tundmatu proov kõige enam sarnaneb ning seda ka siis, kui proovide koostis varieerub, kuid mis sisaldavad kõik ühte ühist tunnusjoont (samas, 17).

4. Proovide mõõtmistulemuste tõlgendamine

Kõigi 94 proovi (kokku teostati 98 mõõtmist) mõõtmistulemused on esitatud kokkuvõtvastabelis (Lisa 4), kus on ära toodud objekti nimi, kust proov pärineb; proovi number, mis Eesti, Aziarnoje 2B ja Šigiri proovide puhul tähendab ühtlasi ka leiu pea- ja alanumbrit; info eseme kohta, mille küljest materjal pärineb; proovi töötamise viis (kas aine uhmerdati või mitte) ning täpne kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse protsent, kuna enamuse proovide ATR-FT-IR spektritest ühtis suure osas puhta kasetõrva referentsspektriga. Kui vasteks oli (lisaks) midagi muud, toodi see samuti välja. Kuna enamuse proove vastasid umbes 70–90 % ulatuses kasetõrva võrdlusspektrile, siis esitatakse antud töös üks kõige parema kasetõrva võrdlusspektriga kattuv proovi IR spekter ning need spektrid, mis andsid vasteks muu aine.

Proovide interpreteerimisel tugineb erinevatele uuringute publitseeritud tulemustele (Regert *et al.* 2003, Vahur *et al.* 2011, Rudovica *et al.* 2011) ning konsulteeriti Signe Vahuriga. Analüüsitavaid proovide IR spektrites esinevad neeldumised, mis on omased teatud ainete (siinkohal enamasti kasetõrva, aga ka kaltsiumfosfaadi ja kaltsiumkarbonaadi, silikaatide, mesilasvaha) neeldumistele. Arheoloogilistest proovidest saadud spektreid interpreteerides tuleb arvesse võtta, et referentsmaterjalid on küllaltki värsked, kuid proovid on tuhandeid aastaid vanad ja vananemisega võivad olla aset leidnud võimalikud muutused materjalis. Lisaks tuleb arvestada, et ükski proov ei ole täielikult puhas ega sisalda ainult kasetõrva – selles võivad olla näiteks väikesed pinnase (sh kivikeste, st mineraalsete ainete) osakesed, samuti tükikesed eseme küljest, mille soonest proov on kogutud ning konserveeritud esemete puhul ka jäägid nende töötlemisainetest.

4.1 Kasetõrv

Tõrv on aine, mida saadakse puidu pürolüüsil (aine muundumisel kõrgel temperatuuril ilma õhu juurdepääsuta) (Salum 2014, 5). Kasetõrv ehk tõkat on kasetohust valmistatud tõrv (Viies, 2007, 322–323).

Kasekoore peamised komponendid on tselluloos, tanniinid ja õlid. Kasetõrval on keeruline koostis, sisaldades erinevaid õlisid, fenoolühendeid, seskviterpenoide, osaliselt lagunenuid tselluloosi jne. (Vahur *et al.* 2011, 6)

4.1.1 Kasetõrva kasutusajalugu

Kasetõrval on pikk valmistamis- ja kasutusajalugu. Kasekoort on juba aastatuhandeid tarvitatud tõkati ajamiseks (Salum 2014, 5).

Kaselite sugukonda kuuluvate puude koore tõrva on leitud muinasaegsetelt nooleotstelt ja tulekivist tööriistadelt ning tõrv oli ilmselt jääk algsest liimainest. Keraamikalt on leitud kasetohu tõrva kui ainet, millega on kaetud, tihendatud ja parandatud anumate siseseinu. (Colombini, Modugno 2009, 19; Mazza *et al.* 2006, 1315)

Kõrgetasemelise ja laiaulatusliku kasekoore tõrva tootmise kohta keskajal on nii arheoloogilised kui ka kirjalikud allikad, kuid selle valmistamisest muinasajal on vähe teada. Hiljutised uuringud viitavad siiski, et neandertaallased valmistasid Euroopas kasetõrva tööriistade jaoks juba 200 000 aastat tagasi. Ühtlasi oli tegemist inimkonna ühe varaseima tehnoloogilise läbimurdega. (Newitz 2017)

Kasetõrva on leitud näiteks keskmise rauaaja sõjavankri matusest Ida-Yorkshire'ist Inglismaalt, kus kasetõrv oli liimainena ratsmete küljes olevate metallist rõngaste peal kaunistuste kinnitamiseks (Stacey 2004). Mõnikord on kasetõrva segatud ka teiste ainetega, näiteks loomsete rasvade ja teiste taimsete tõrvadega (samas). Nii pronksi- kui rauaaegsest kontekstist on teada kasetõrva segamist mesilasvahaga, kuid Schipluideni leid Hollandist viitab selle tehnoloogilise leiutise 2000 aastat varasemale päritolule ning selle juured ulatuvad mesoliitilisse tööriistade valmistamise aega (Gijn, Boon 2006, 265). Arvatakse, et rauaajal lisati kasetõrvale mesilasvaha, et suurendada lõpp-produkti plastilisust (Regert, Rolando 2002, 965).

Poola arheoloog Grzegorz Osipowicz mainib üldiselt puutõrva, kuid ka sellel on pikk kasutusajalugu. Mesoliitikumis oli puutõrv peamine siduv vahend nooleotste ja harpuuniotsikute kinnitamiseks. Puidutõrva on leitud ka noolte ja nooleotste katketelt Egozwili lähedalt Šveitsist ning hästi säilinud harpuunil Poolast Tłokowost on kaks rida tulekivist pistikterasid soonde kinnitatud puutõrvaga. (Osipowicz 2005, 12, 16) Valgevenest on mitmelt poolt leitud pronksiaegseid keraamikakilde, mida on seostatud puutõrva valmistamiseks kasutatud anumatega (Langer *et al.* 2005, 53).

Igasugusest puidust toodetud tõrva saab transportida ka ilma anumateta ja vajadusel kasutamiseks tule kohal soojendada (Osipowicz 2005, 16).

Paleoliitikumi lõpus ja mesoliitikumi alguses levisid Venemaal jõeorgudes ja järvenõgudes põhiliselt taiga tüüpi kase ja kase-männi metsad, lisaks veidi leppa. Seejärel on jälgitav puude õietolmu kasv; 60–80% sellest moodustas mänd, teisel kohal oli kask. Preboreaalsel perioodil levisid männitaiga metsad, lisaks kasvas kuuske, kaske ja leppa. Sellest ajast on õietolmudiagrammis üksikud laialehiste puude nagu tamme, jalaka ja pärna õietolmuterad. Preboreaalse perioodi lõpus domineerisid männi-kase-metsad, kuid männi roll kahanes ning kase tähtsus tõusis. (Жилин 2004, 139–140)

Šigiri turvasoo makrofossiilide ja turbakihtide ning Gorbunovo turvasoo Beregovaja 2 asulakoha õietolmudiagrammi analüüsid näitavad, et mesoliitikumi alguses oli seal kõige levinum puuliik kask ning seejärel kuusk ja mänd. Boreaalil levisid kasemetsad või männi-kasemetsad, hilismesoliitikumis pigem männimetsad koos kuuse ja siberi seedriga. (Zaretskaya *et al.* 2014, 652–644, 647, 652–653)

Makrofossiilide leiud tõendavad, et Baltimaade piirkonnas levis vahetult peale jääaja lõppu, keskmistatult u 12 050–11 550 eKr kask, mänd ja haab; veidi hiljem, keskmistatult u 10 550 eKr tuli sisse ka kuusk (Väliranta *et al.* 2015, 3).

Üldiselt võib täheldada kase levikut mesoliitikumis, eriti selle esimeses pooles kogu Venemaa Euroopa metsavööndi osas ja ka Lääne-Siberis. Mesoliitikumi keskpaigas hakkas üha rohkem levima teisi puuliike – mändi, kuuske ning vähenema kase osatähtsus. Sellest järeldub, et materjali kasetõrva valmistamiseks oli küllaga. Samas on tähelepanuväärne, et levinud olid ka teised puud, näiteks männilised, millest liimainet toota. Ometi kasutati kõigis piirkondades, kust kitiproovid pärinesid, nii Eestis, Valgevenes kui Venemaal liimaine valmistamiseks just kaske.

4.1.2 Kasetõrva valmistamine

Tökatit ehk kasetõrva valmistati Eestis kasetohust ja -juurtest (Rattus 2005, 17). Enne kasutamist aeti kasetõrv soojaks, et selle kattevõime oleks parem (samal, 17). Tänapäeval aetakse tõrva 340° ja 370° C vahel, kuid selle kitsa temperatuurivahemiku hoidmine ja utmine ilma anumaid kasutamata keraamikaelsel ajal pidi olema ilmselt keeruline ettevõtmine (Newitz 2017).

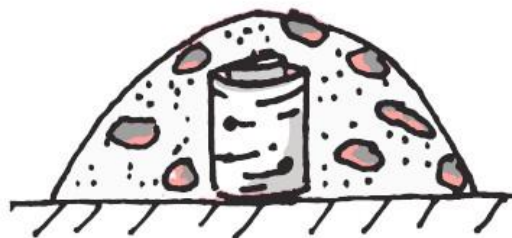
Jaana Salum on Eestis läbi viinud erinevad katsed valmistada tänapäevaste vahenditega kasekoorest tökatit. Ta nendib, et kirjanduses välja toodud temperatuurivahemikud (340° C

kuni 370° C) tõrva ajamiseks ühtisid tema tähelepanekutega. Alates 400° C kahaneb betuliini kogus kiiresti ning edasise temperatuuri tõusuga kaovad betuliin ja lupeool (kasetõrvale omased biomarkerid) täielikult. Samas pole tõkatit võimalik toota alla 340° C, sest vaiguline osa ei sula nendel temperatuuridel. (Salum 2014, 28)

Leideni ülikooli arheoloog Paul Kozowyk katsetas koos oma kaasteadlastega kasetõrva valmistamist ilma keraamikata kolmel erineval viisil ning kõigil juhtudel oli tulemus positiivne. Samuti selgus, et tõrva saadi isegi alla 200° C ning üle 400° C ja uurimisrühm tõestas edukalt, et tõkatit on võimalik ajada ka ilma keraamikata. (Newitz 2017)

P. Kozowyki tõrva valmistamise katse meetodid olid järgnevad (Kozowyk 2017, 2–3; 7):

1) Tuhaküngas (joonis 3) – tihedalt kokkurullitud puukoor seoti toore puukiuga kinni, et seda koos hoida. Hõõguvad söed ja tuhk pandi vertikaalselt asetatud puukoorerulli peale. Selle tehnika jaoks pole vaja anumad, süvendit maa sisse ega konstruktsiooni. Tõrva koguti iga puukoore kihi vahelt, seda maha kraapides.



Joonis 3. Puukoorerull tuhaküngas (Kozowyk 2017, 5).

2) Puukoorerull süvendis (joonis 4) – puukoorerull asetati vertikaalselt väiksesse auku, kuhu tõrva kogumiseks oli põhja asetatud kasetohust anum. Puukoorerull kaeti kuumade sütega, et tagada jätkuv kuumus. Pürolüüsiõlid ja tõrv tilkusid rulli põhjast välja ning kogunesid selle alla asetatud tohust anumasse. Mõningatel juhtudel koguti tõrva ka puukoore kihtide vahelt nagu tuhakünga meetodi puhul.



Joonis 4. Puukoore rull süvendis (Kozowyk 2017, 5).

3) Tõstetud konstruktsioon (joonis 5) – maapinda kaevati väike süvend, selle põhja asetati kasetohust anum. Risti üle süvendi pandi hõredalt laotud pajuoksad, mille peale asetati omakorda kivid ja vertikaalselt suur kasekoorerull. See kõik kaeti õhukindlalt niiske mullaga ning künka peale tehti tuli. Selle meetodi jaoks kulus kõige enam põletamiseks vajaminevat puitu, kuid ühtlasi oli see kõige edukam viis tõrva tootmiseks.



Joonis 5. Tõstetud konstruktsioon (Kozowyk 2017, 5).

G. Osipowicz kirjeldab põhjalikult oma katset ilma keraamikata kasetõrva toota. Suurimaks probleemiks pidas ta põletusahju õhukindlalt sulgemist. Tema eksperimendi käigus valmistatud puutõrv oli tugevasti sõe ja põlemata kasekoore jäänustega saastunud. Aine oli väga kõva ja kuigi kõrgel temperatuuril kuumutamine tegi selle pehmemaks, ei muutunud tõrv vedelaks. Ta toob välja, et selline meetod ei jäta selget arheoloogilist jälge ja nii võib olla tõrva valmistamise kohti keeruline ära tunda. Mõningate põlemisjälgede ja tavaliste kividega ahju konstruktsiooni peetakse lihtsalt avatud tuleaseme jäänusteks. (Osipowicz 2005, 14–16)

Kristel Rattus kirjeldab etnograafilisest materjalist pärit teateid tõrvaajamise kohta. Kõige arhailisemad olid tõrvahauad – saviliivasesse maasse, enamasti künkasse kaevatud küllaltki madalad lehtrikujulised augud, mis täideti püstiasetatud tõrvarikaste puutükkidega ning süüdati pealtnuult põlema. Kui kännud olid intensiivsemalt põlema hakanud, kaeti auk pealt mätastega. Augus tekkis suur kuumus, mille mõjul ajasid kännud tõrva välja. Lehtrikujulise haua põhi oli saviga vooderdatud ja kõvaks tambitud või paekividega vooderdatud. Haua allosas oli auk, mille põhjast lähtus (enamasti puidust) renn, mille kaudu tõrv kogumisanumasse valgus. Aukudes põletades läks aga hulk tõrva kaotsi. (Rattus 2005, 16)

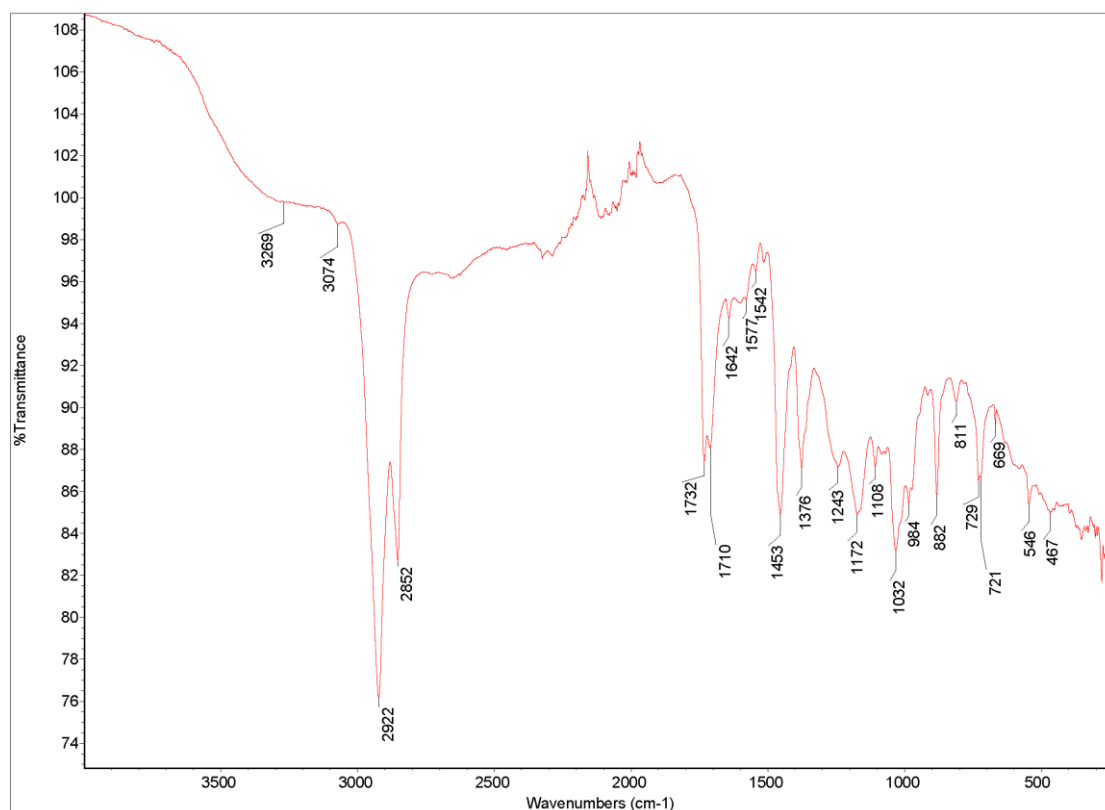
Eelnevatest näidetest järeldub, et ilma keraamikata ja kindlaid temperatuurivahemikke jälgimata on võimalik kasetõrva valmistada. Keraamikaegsel ajal võidi tõrva ajamiseks kasutada mitut erinevat viisi. Kuigi üldiselt oli selleks vaja küllaltki kindlat temperatuuride vahemikku, siis tõrva võidi saada ka veidi kõrgemal ja madamal kuumusel; sel juhul ei pruukinud tulemus olla lihtsalt nii kvaliteetne ja kogus võis jääda väiksemaks.

4.1.3 Referentskasetõrvaga kattuvate proovide IR spektrite interpreteerimine

Käesolevas töös käsitletud 94-st proovist 82 proovi IR spektrit kattusid 70–90% ulatuses kasetõrva võrdlusspektriga⁶. Lisaks kasetõrva referentsspektriga suures osas kattuvatele proovidele esinesid mõned proovid, kus kattuvuse protsent oli tunduvalt väiksem ja ilmned ka muud lisandid (Lisa 4) – Pärnu jõgi proov 5A, Aziarnoje 2B proovid KP 5773: VP 373 ja KP 5788: VP 401, Šagara järv proov 3, Šaitanskoje järv II proov 1, Šigiri proovid 8A ja 8B, Veretje I proov 3 ja Stanovoje IV proov 18. Neid proove vaadeldakse allpool eraldi.

Kõige parem kattuvus kasetõrva referentsspektriga oli Valgevenest Smargonist võetud ainel, 93,19% (Lisa 8, joonis 1). Üldjoontes võib samasuguseid lainearvude neeldumisi täheldada kõigi teiste proovide IR spektrite puhul, kus otsingutulemusena saadi osaliselt vasteks kasetõrv.

Siinkohal esitatakse Smargoni proovi IR spektri interpretatsioon, tuginedes peamiselt kasetõrva referentsspektrile ning kahele artiklile, millest üks käsitleb Pulli varamesoliitilise asulakoha kitijääke ja -tükki (Vahur *et al.* 2011, 6–10) ning teine arheoloogilises keskkonnas säilinud lipiidi koostisosade struktuuri (Regert *et al.* 2003, 1622).



Joonis 6. Smargoni proovi IR spekter.

⁶ Puhta kasetõrva IR spekter ja selle interpreteerimine on esitatud peatükis 3.3.

Smargoni IR spektris (joonis 6) on täheldatav lai OH neeldumine lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} , madala intensiivsusega võnkumine 3074 cm^{-1} juures, intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvude 2922 cm^{-1} ja 2852 cm^{-1} juures; C=O võnkumised lainearvudel 1732 cm^{-1} ja 1710 cm^{-1} ning keskmise intensiivsusega deformatsioonvõnkumised lainearvudel 1452 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} ja 721 cm^{-1} .

Smargoni proovi IR spektri kirjelduses on välja toodud need lainearvud, mille juures selle konkreetse proovi IR spektris esinesid kasetõrvale omased neeldumised. Teistes kasetõrva referentsprooviga osaliselt kattuvate proovide IR spektrites võivad lainelad veidi erineda (tavaliselt mõne lainearvu võrra), kuid üldjoontes olid neeldumised ka nende proovide IR spektrites samade lainearvude juures.

Smargoni proovi IR spektris on ka lisanditele viitavaid neeldumisi (lainearvude 1032, 984, 882, 811, 467 cm^{-1} juures), mis võivad kuuluda nii silikaatidele kui karbonaatidele.

Kuigi ka männivaigu infrapunaspektris esinevad tänu nende terpenoidsele koostisele silmapaistvad C-H valentsvõnkumised lainearvude vahemikus 2954–2850 cm^{-1} ning C=O valentsvõnkumised lainearvudel 1735 cm^{-1} ja 1710 cm^{-1} , siis erinevused kasetõrvaga on märgatavad lainearvude 1600–1000 cm^{-1} vahemikus (Regert et al. 2003, 1622).

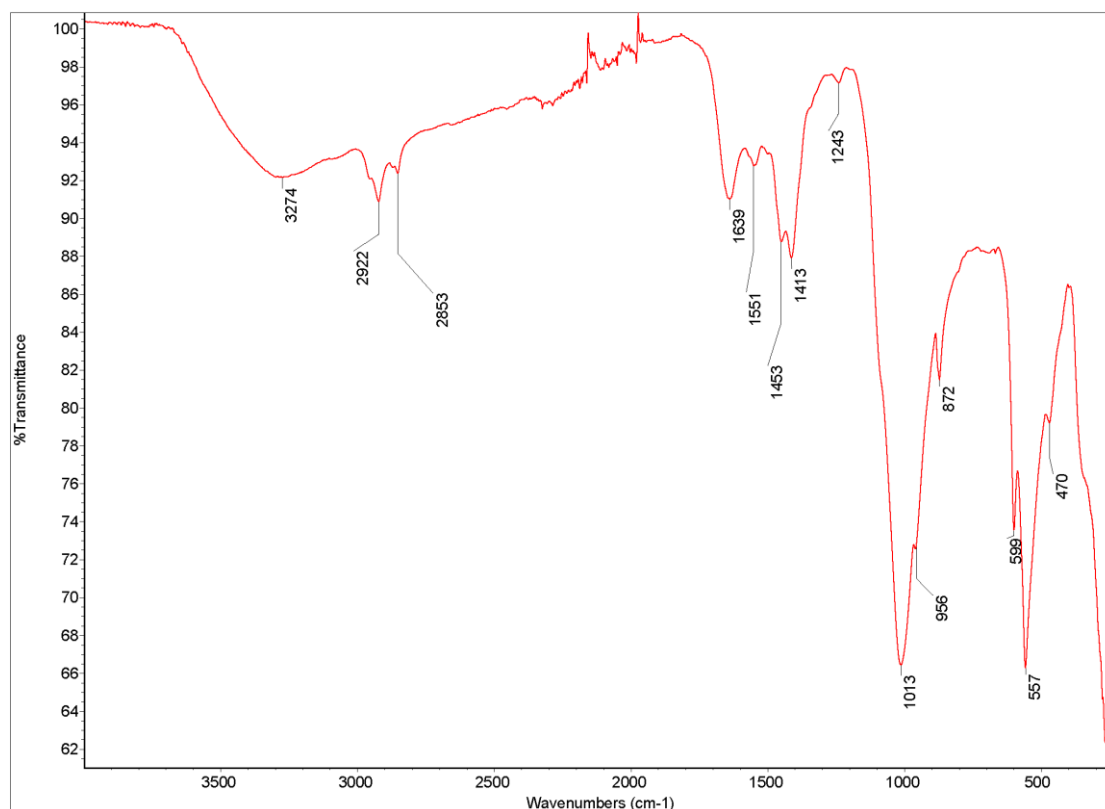
4.2 Luu

Luu koosneb peamiselt anorgaanilisest osast, milleks on mineraalne koostisosa bioapatiit ja orgaanilisest ainest, peamiselt proteiinidest (Rudovica *et al.* 2011, 256). Apatiit on laialt levinud mineraal, kaltsiumfosfaatite grupp, millest koosnevad näiteks luud ja hambad (Wopenka, Pasteris 2005, 131). Orgaanilised ained (osseiin jt) annavad luule elastsuse, anorgaanilistest ainetest (peamiselt kaltsiumisoolad nagu kaltsiumfosfaat) sõltub luu kõvadus ja tugevus (Chabner 1981, 198; Gavrilov, Tatarinov 1985, 52). Lisaks kaltsiumfosfaadile sisaldab luu ka kaltsiumkarbonaati (Shiel Jr. 2017).

Mitu kitiproovi infrapunaspektrit kattusid osaliselt või täielikult luu võrdlusspektritega. Referentspektriteks olid inimluuproov Zvejnieki hilismesoliitiliselt ja neoliitiliselt kiviaja kalmistult Lätis ning inimluuproov Vana-Vastseliina varauusaegselt alevikalmistult.

Kõige parem kattuvus luu referentsprooviga oli põdra skulptuurilt võetud Volodarõ proovi 1A materjalil, 92,56% (Lisa 8, joonis 2). Proovis eraldati heledamad ja tumedamad tükid, et need

eraldi mõõta. Heledamate tükide (proov 1A) ATR-FT-IR spekter (joonis 7) andis vasteks luu, mis on ilmselt seletatav sellega, et hele aine oli eseme küljest pärinev luu. Tumedaid tükke (proov 1B) oli väga vähe, paraku ei tulnud selle proovi infrapunaspekter välja ning uuesti mõõta polnud seda võimalik. Siinkohal esitatakse Volodarõ proovi 1A IR spektri interpretatsioon, tuginedes artiklile, milles uuriti erinevate analüütiliste meetoditega arheoloogilise luu struktuuri (Rudovica *et al.* 2011). Luu võrdlusspektriga kattuvad ka küllaltki suures osas Šagara proov 3 (kattuvus 74,53%), Veretje I proov 13A (83,86%) ja Veretje I proov 13B (67,95%). Lisaks on kaltsiumfosfaadile ja/või kaltsiumkarbonaadile omaseid neeldumisi ka Pärnu jõe alamjooksu proovis AI 2761: 5A, Aziarņoje 2B proovides KP 5773: VP 373 ja KP 5788: VP 401, Šaitanskoje järv II proovis 1, Veretje I proovis 3 ning Stanovoje IV proovis 18.



Joonis 7. Volodarõ 1A proovi IR spekter.

Alljärgnevas tabelis 4 on Volodarõ 1A proovi kohta välja toodud need lainearvud, mille juures selles konkreetses proovis esinesid kaltsiumfosfaadile, kaltsiumkarbonaadile ja proteiinile omased neeldumised. Teistes luu referentsprooviga osaliselt kattuvate proovide IR spektrites võivad lainearvad veidi erineda (tavaliselt mõne lainearvu võrra), kuid üldjoontes olid

neeldumised ka nende proovide IR spektrites samade lainearvude juures. Mõnes luu võrdlusspektriga kattuv IR spektris puuduvad proteiinile iseloomulikud neeldumised. See on seletatav sellega, et vananemisel orgaanilised ained tavaliselt lagunevad, nende sisaldused on väga madalad ja nii ei pruugi neid spektris näha olla.

Tabel 4. Lainearvud Volodarõ 1A proovi IR spektris.

Lainearv (cm ⁻¹)	Tugevus	Omistamine (sulgudes on võimalikud ühendite klassid)
3274	nõrk	N-H valentsvõnkumine (kuulub proteiinile)
2922, 2853	nõrk	alifaatsete C-H sidemete valetsvõnkumised
1639	nõrk	kollageen, luu orgaanilise osa peamine koostisosa proteiin (amiidide (-CONH-) C=O valentsvõnkumine)
1551	nõrk	proteiin (amiidide C-N-H võnkumine (kombineeritud C-N ja N-H võnkumised))
1453	keskmise intensiivsusega	alifaatsete C-H sidemete deformatsioonvõnkumine
1413	keskmise intensiivsusega	kaltsiumkarbonaat (CO ₃ ²⁻ iooni C-O valentsvõnkumised)
1013, 956	tugev	kaltsiumfosfaat (fosfaatrühm, mis on hüdroksüapatiidi koostises) (PO ₄ ³⁻ iooni P-O valentsvõnkumised)
872	nõrk	kaltsiumkarbonaat (CO ₃ ²⁻ iooni C-O <i>out-of-plane</i> valentsvõnkumine)
599, 557	tugev	kaltsiumfosfaat (fosfaatrühm, mis on hüdroksüapatiidi koostises) PO ₄ ³⁻ iooni P-O deformatsioonvõnkumised)

Luu võrdlusspektriga osaliselt kattuvate proovide spektrites (Lisa 8, joonised 3–13) võib täheldada (mõningal juhul intensiivset) neeldumist lainearvude vahemikus 1030–1000 cm⁻¹. Samuti on tugev neeldumine lainearvude 600 cm⁻¹ ja 560 cm⁻¹ juures. Need on omased kaltsiumfosfaadile. Sellele vihjab ka lai neeldumine lainearvude vahemikus 1100–1000 cm⁻¹, kuid samas vahemikus asuvad ka silikaatidele iseloomulikud neeldumised, seega ei saa ainult neid valentsvõnkumisi arvestada. Lainearvude 1450–1410 cm⁻¹ vahemikus ja 880/870 cm⁻¹ juures esinevad kaltsiumkarbonaadile iseloomulikud neeldumised. Kasetõrvale iseloomulik C-H deformatsioonvõnkumine asub samuti lainearvu 1453 cm⁻¹ juures, kuid selle neeldumine on tunduvalt kitsam kui lainearvude 1450–1410 cm⁻¹ vahemikus olev karbonaadi võnkumise piik. Lainearvu 1640 cm⁻¹ juures on kollageenile (proteiinile) iseloomulik neeldumine, mis võib ka luule viidata. Lainearvu 1550 cm⁻¹ juures asub samuti proteiinile karakteristlik neeldumine.

Kaltsiumfosfaadile, kaltsiumkarbonaadile ja proteiinile iseloomulike neeldumiste esinemine mõne proovi infrapunasppektris on võimalik ilmselt seetõttu, et materjali kogumise käigus on proovi hulka sattunud ka veidi materjali, mille küljes kitt on olnud. Antud juhul on tegemist luuesemetega ning see selgitab kaltsiumfosfaadile, kaltsiumkarbonaadile ja proteiinile karakteristikud neeldumised mõnede proovide infrapunasppektrites.

4.3 Silikaadid

Silikaadid on suurim ja tähtsaim mineraalide klass. Ligikaudu 40% tuntud mineraalidest on silikaadid, need moodustavad 90% maakoorest ja suurema osa mullamassist (Astover *et al.* 2012, 32). Mulla tahke osa koosneb lähtekivimist pärinevast mineraalsest (nt silikaadid, kaltsiumkarbonaadid) ning taimede loodud orgaanilisest (huumus, kõdunevad taimejäänused) osast (Astover *et al.* 2012, 21, 29). Silikaadid on ka liiva üks koostiskomponente (Vahur *et al.* 2011, 16).

Mitmete proovide infrapunasppektrites esinesid silikaatidele iseloomulikud neeldumised. Sellised olid Aziarnoje 2B proov KP 5773: VP 373, Šaitanskoje järv II proov 1, Šigiri proovid 8A ja 8B, Veretje I proov 3 ja 13B ning Stanovoje IV proov 28 (Lisa 8, joonised 7–9, 11–12; 16–17). Kuna neis proovides oli silikaatide näol tegemist lisaainetega ning ühtegi täiesti puhast silikaatide IR spektrit ei esinenud, on mainitud proovide spektrid avaldatud lisades.

Silikaatsetele mineraalidele karakteristikud neeldumismaksimumid asuvad lainearvude vahemikus 1200–900 cm^{-1} (Si-O-Si valentsvõnkumised). Si-O deformatsioonvõnkumised asuvad lainearvude vahemikus 850–400 cm^{-1} . Amorfset ränioksiidi on intensiivne Si-O neeldumismaksimum lainearvu 1050 cm^{-1} juures ja väike „õlg“ 1200 cm^{-1} juures, ränidioksiidi neeldumismaksimum asub 1100 cm^{-1} juures ja väike dublett 790 cm^{-1} juures. (Vahur 2005, 34; Kundla 2016, 21; Omar 2016, 641)

Tulekivi infrapunasppektris esinevad nõrgad neeldumised lainearvude 2922 cm^{-1} ja 2851 cm^{-1} juures (C-H valentsvõnkumised), tugev neeldumismaksimum lainearvude vahemikus 1200–1000 cm^{-1} juures (Si-O valentsvõnkumised) ning deformatsioonvõnkumised lainearvude 795 cm^{-1} , 781 cm^{-1} , 695 cm^{-1} ja 462 cm^{-1} juures (Vahur *et al.* 2011, 6–7).

Silikaatsetele mineraalidele iseloomulike neeldumiste esinemine mõne proovi infrapunasppektris on seletatav sellega, et luuese ja/või aine on olnud mingil määral koos pinnasega. Seega on silikaatidele ja kaltsiumkarbonaatidele (lubjakivi) omased neeldumised ka

kitiproovide infrapunaspektrites küllaltki ootuspärased. Arvestades, et pistikteradena kasutati tulekivi, pole välistatud, et kitiproovi mõõtmisel on juurde sattunud ka osakesi pistikteradest. Tähelepanuväärne on Šaitanskoje järv II proov 1, mis oli võetud keraamikalt ning milles esinesid silikaatidele, kaltsiumkarbonaadile ja kaltsiumfosfaadile iseloomulikud neeldumised. Sealne keraamika oli valmistatud mineraalse lisandiga (steatiidi ehk peitkristalse talgi või vilgukivi puruga) segatud savist. Mineraalsed lisandid selles proovis võivad pärineda nii pinnasest, milles anum on olnud või hoopis nõu enda koostisest, kui proovi võtmise käigus on näiteks savinõu pinda kraabitud.

4.4 Konserveerimiseks kasutatud materjalid

4.4.1 Vahad

Vahad on taimsed või loomsed pika ahelaga väga stabiilsed süsivesinikud, mille keemiline struktuur vananedes oluliselt ei muutu. Looduses on üle saja vaha liigi. Need sisaldavad pikka süsivesinike ahelat, happeid, alkohole ja estreid või nende segusid. Vahad koosnevad estritest, alkoholidest, vabatest alifaatsetest karboksüülhapetest, ketoonidest ja süsivesikutest. (Vahur 2005, 19, 35)

Vahad on toatemperatuuril tahked ja stabiilsed poolläbipaistvad kuni läbipaistmatud kergelt sulavad ained. Need leiavad laialdast kasutust kunstis peamiselt kaitsena niiskuse eest ja matistava lisandina lakkides. Levinud vahad on poolsüntetiline parafiin ja looduslik mesilasvaha. (Teearu 2009, Lisa 3)

Mesilasvaha on püsiva koostise ja omadustega olenemata sellest, kust seda korjati (Vahur 2005, 20). See on rabe, kuid soojalt plastne (samal, 20). Mesilasvaha toodavad erinevad mesilaste liigid maailmas (Colombini, Modugno 2009, 99). Seda kogutakse meekärge soojas vees sulatades ning seejärel seda kurnates (Masschelein-Kleiner 1995, 43).

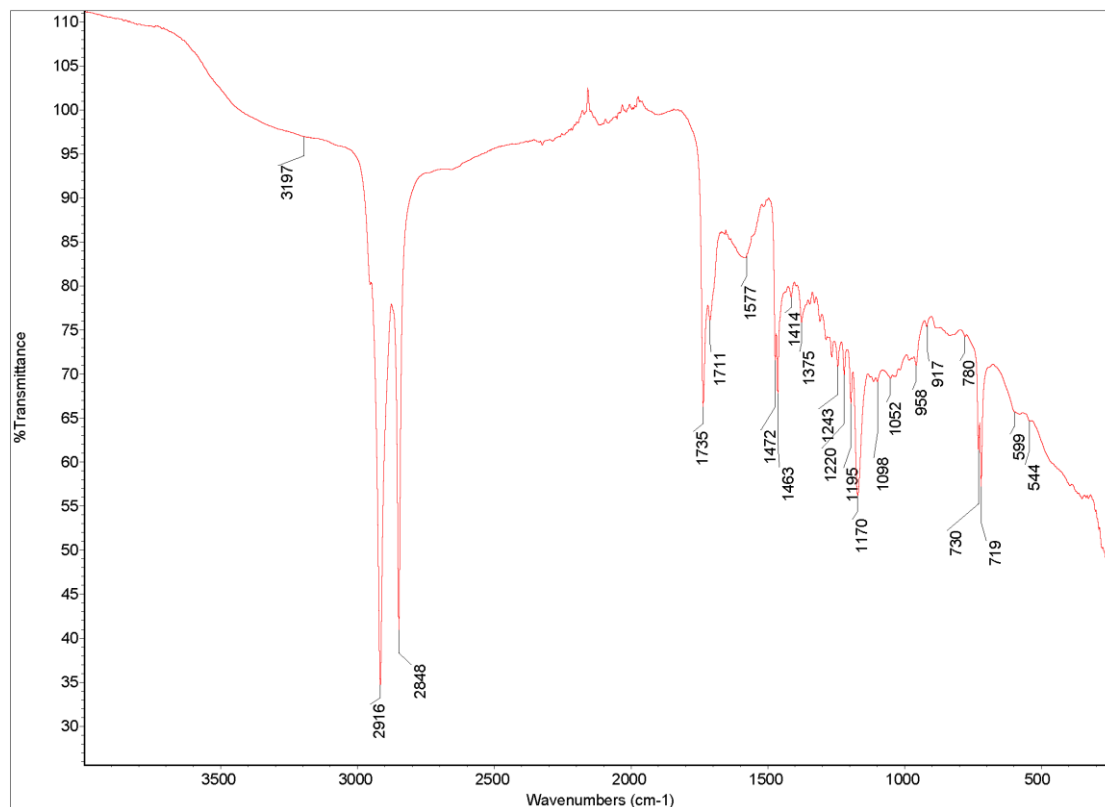
Mesilasvaha kasutamisel liimainena on pikk ajalugu. See on kõige tavalisem ja ühtlasi esimene naturaalne vaha, mida muinasajast peale on kasutatud veekindlaks muutmise ja tihendamisevahendina (Colombini, Modugno 2009, 10). Mesilasvaha ja teiste koostisosade segu tarvitati (tule)kivi kinnitamiseks eseme külge juba 40 000 aastat tagasi Aafrikas (Baales *et al.* 2017, 1157). Selle kasutamine on tõendatud Euroopa erinevates neoliitilistes asulakohtades (Colombini 2009, 97). Alpidest lõuna pool on mesilasvaha liimainena tarvitatud vähemalt alates hilispaleoliitikumist (Baales *et al.* 2017, 1157).

Mesilasvaha kasutatakse sideainena värvainetes, õlivärvides stabilisaatorina ning restaureerimis- ja konserveerimistöodes kaitsesegudes. See on aastasadu olnud maaltehniliseks vahaks, kasutatud liimina, kattematerjalina ka mumifitseerimisel Vana-Egiptuses ning antiikajal sideainena maalikunstis. (Vahur 2005, 20)

Vahadele on IR spektris iseloomulikud teravad ja kitsad neeldumismaksimumid, mille järgi on neid kerge teistest sideainetest eristada. Vaha koostises olevate metüleenrühmade valentsvõnkumiste neeldumised on täheldatavad lainearvude 2926 cm^{-1} ja 2850 cm^{-1} juures. Madala intensiivsusega C-H neeldumised (deformatsioonvõnkumised) asuvad lainearvu $1466/1462\text{ cm}^{-1}$ ja neeldumiste lõhenemine lainearvude $730\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ juures. Naturaalsetes vahades (mesilasvaha-tüüpi) on süsivesinikele lisaks ka rasvhapete ja alkoholide estrid. Mesilasvaha koosneb 70% kõrgetest alifaatsetest estritest, 13% vabast vaha hapest ja 12% süsivesinikest. Estri rühmas on infrapunaspektris suhteliselt nõrk C=O valentsvõnkumine lainearvude 1750 cm^{-1} ja 1735 cm^{-1} vahel (1740 cm^{-1} kandis) ja C-O neeldumismaksimum lainearvu 1175 cm^{-1} juures. (Vahur 2005, 35; Teearu 2009, Lisa 4; Baales *et al.* 2017, 1163)

Kõigist analüüsitud arheoloogilistest proovidest kattus Kunda Lammasmäe proov AI 3410: 561 mesilasvaha IR spektriga 97,98% ulatuses (Lisa 8, joonis 18). Selles täheldatavad neeldumised sobivad eelpool välja toodud vahadele (sh mesilasvahale) karakteristiklike neeldumistega.

Kunda Lammasmäe proovi AI 3410: 561 infrapunaspektris (joonis 8) on täheldatavad väga intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvudel 2916 cm^{-1} ja 2848 cm^{-1} . Keskmise intensiivsusega C-H deformatsioonvõnkumised asuvad lainearvudel 1472 cm^{-1} ja 1463 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumistele kuuluvad neeldumiste lõhenemine lainearvudel 730 cm^{-1} ja 719 cm^{-1} . Samuti on estri rühmale iseloomulikud neeldumised lainearvudel 1735 cm^{-1} (C=O valentsvõnkumine) ja 1170 cm^{-1} (C-O-C võnkumine).



Joonis 8. Kunda Lammasmäe proovi AI 3410: 561 IR spekter.

Paraku pole Kunda Lammasmäe proovi AI 3410: 561 näol tegemist ilmselt arheoloogilise mesilasvahaga, sest seda kasutati nõukogude ajal Eestis konserveerimisvahendina (Jüri Peets, *pers. comm.* 22.03.2018). Antud proovi analüüs on hea näide sellest, et tulemustesse peaks suhtuma teatava ettevaatusega ja säilitama kriitilise meelega.

Kui võrrelda kasetõrva ja mesilasvaha infrapunaspetspektreid, siis esmapilgul tunduvad need küllaltki sarnased. Siiski on ka mitmeid erinevusi. Mesilasvaha puhul on lõhe C-H valentsvõnkumiste vahel lainearvude vahemikus 3000–2800 cm⁻¹ sügavam kui kasetõrva puhul ning lainearvud on veidi madalamal. Mesilasvahal on karbonüülrühma (C=O) võnkumine madalama intensiivsusega võrreldes C-H valentsvõnkumistega kui kasetõrval. Mesilasvahal on ka karakteristlikud võnkumised lainearvude vahemikus 1300–1050 cm⁻¹ ning C-H deformatsioonvõnkumised 1472 cm⁻¹ ja 1463 cm⁻¹ juures.

4.4.2 Tselluloosnitraat

Tselluloos on taimerakkude peamine koostisosa ning alates 19. sajandi teisest poolest on tselluloosnitraati kasutatud põhimaterjalina paljude filmilinti⁷ moodustavate materjalide ettevalmistuses (Masschelein-Kleiner 1995, 54). Peale I maailmasõda töötati välja tselluloosnitraatlakid ja -määrded (Selwitz 1988, 1). Tselluloosnitraati (varasemalt nitrotselluloosi) valmistati algselt elevandiluu asendajana ning hiljem kasutati fotofilmide jaoks ning lakkide, liimainete ja kõrgläikevärvidena (Derrick *et al.* 1999, 190). Seda on ohtralt kasutatud ka konserveerimises, sealhulgas arheoloogias – esemete parandamiseks, liimimiseks ja katmiseks (Selwitz 1988, 1–7; Hamilton 1999, 13). Mitmed autorid ei soovita seda siiski arheoloogiliste esemete konserveerimiseks kasutada (Hamilton, 1999, 13).

Tselluloosnitraat on oma olemuselt ebastabiilne ja laguneb tavalistes toatingimustes väga aeglaselt, kuid seda võivad kiirendada kõrge niiskustase, temperatuur ja UV kiirgus (Derrick *et al.* 1999, 163). Tselluloosnitraadil on palju sarnaseid omadusi PVA-le, kuid see ei ole sisemiselt plastifitseerunud nagu enamus PVA-sid (Hamilton 1999, 13).

Pärnu jõe alamjooksu proovide AI 2761: 5A, AI 2761: 5B ja AI 2761: 6 infrapunasppektris esinesid tselluloosnitraadile iseloomulikud neeldumised (tabel 5; Lisa 8, joonised 19–21). Selliseid neeldumisi võib täheldada lainearvude 1642 cm⁻¹, 1277 cm⁻¹ ja 830 cm⁻¹ juures.

Tabel 5. Derricki järgi (Derrick *et al.* 1999, 190) tselluloosnitraadile omased neeldumised infrapunasppektri lainearvude piirkondades.

Laineala (cm ⁻¹)	Omistamine
3600–3200	O-H võnkumised
3100–2800	C-H võnkumised
1660–1625	N-O võnkumised
1285–1270	N-O võnkumised
1480–1300	C-H võnkumised
1300–900	C-O võnkumised
890–800	C-O võnkumised

Mõõtmistulemustest võib järeldada, et Pärnu jõe alamjooksu proovide AI 2761: 5A, AI 2761: 5B ja AI 2761: 6 puhul oli vähemalt osaliselt tegemist tselluloosnitraadiga, millega oli artefakte ilmselt konserveerimise käigus üle lakitud ja/või parandatud.

⁷ Film – õhukese painduva atsetüültselluloosist põhimikuga lindi- või lehekujuline fotomaterjal, filmilint.

4.4.3 Polüvinüülatsetaat (PVA)

PVA-d hakati tootma 1912. aastal. Vinüülpolümeervaigud annavad selgeid, tugevaid filme ja neid on kasutatud katmiseks, kuumades sulandites ja liimidena. (Derrick *et al.* 1999, 192).

PVA on kõige enam tarvitatud termoplastiline polümeerväik arheoloogilistelt kaevamistelt saadud orgaanilise materjali jaoks nii välitöödel kui konserveerimislaborites. Seda on kasutatud nii konsolideerija kui liimina igasuguste mittemetallist esemete peal – näiteks luu, elevandiluu, teokarpide, sarve, hammaste, puidu, tekstiilide, seinamaalingute, kivi jne peal. PVA on valguse suhtes stabiilne ega muutu kollaseks. Sageli on kuivanud PVA filmile omane iseloomulik läige. (Hamilton 1999, 11)

Stanovoje IV proovi 22 infrapunasppekter kattus polüvinüülatsetaadi (PVA) võrdlusppektriga 83,86% ulatuses, samuti oli Stanovoje IV proovi 18 infrapunasppektris PVA-le iseloomulikke neeldumisi (tabel 6; Lisa 8, joonised 13–15; 22–23). Ootuspäraselt vastas kõige enam Stanovoje IV proovi 22 infrapunasppektrile just see PVA võrdlusppekter, mis pärines Venemaalt ning millega oli konserveeritud ka Stanovoje IV esemeid.

Tabel 6. Derricki järgi (Derrick *et al.* 1999, 192) PVA-le omased neeldumised infrapunasppektri lainearvude piirkondades.

Laineala (cm ⁻¹)	Omistamine
3100–2800	C-H valentsvõnkumised
1750–1650	C=O valentsvõnkumised
1480–1300	C-H deformatsioonvõnkumised
1300–900	C-O valentsvõnkumised
750–700	C-H deformatsioonvõnkumised

Kuna Stanovoje esemeid on konserveeritud PVA-ga, siis on võimalik ka selle aine esinemine Stanovoje IV proovide 22 ja 18 infrapunasppektrites.

4.5 Tundmatu materjal

Stanovoje IV proovi 27 infrapunase spektri puhul on tegemist tundmatu materjaliga, mis vajab veel analüüsimist mõne teise analüüsimeetodiga. Selles on väga lai O-H rühm ja neeldumine lainearvul 1593 cm^{-1} , mis võiks viidata süsivesikule (Lisa 8, joonis 24). Samas võib tegemist olla ka mõne muu ainega.

4.6 Gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) mõõtmistulemused

GC-MS analüüs teostati kokku seitsmele proovile (tabel 7) ja need viis läbi Ester Oras. Selle meetodiga tuvastati kasetõrvale viitavad biomarkerid (betuliin ja/või lupeool ning nende derivaadid) Šigiri proovides 6, 22 ja 24 ning Veretje I proovides 4 ja 9 (Ester Oras *pers. comm* 26.01.2018). Triterpenoidühendid (betuliin, lupeool, lupenoon ja teised) on iseloomulikud kasetõrvale (Hayek *et al.* 1990, 2038; Stacey 2004; Salum 2014, 12). Stanovoje IV proovid 27 ja 28 ei andnud GC-MS analüüsiga kasetõrvale viitavaid ühendeid. Gaasikromatograafia-massispektromeetria mõõtmistulemused ühtivad täielikult ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodiga analüüsitud tulemustega.

Tabel 7. Proovidele teostatud GC-MS analüüsi tulemused (tulemused pärinevad Ester Oraselt).

Proovi nimi	Kasetõrvale viitavad biomarkerid (betuliin ja/või lupeool ning nende derivaadid)
Šigiri proov 6	olemas
Šigiri proov 22	olemas
Šigiri proov 24	olemas
Veretje I proov 4	olemas
Veretje I proov 9	olemas
Stanovoje IV proov 27	pigem mitte
Stanovoje IV proov 28	pigem mitte

4.7 Klassifitseerimine

Proovide analüüsimiseks kasutati peakomponentide analüüsil (PCA) põhinevat diskriminantanalüüsi, et vaadelda tulemuste sarnasusi ja erinevusi ning seda, kas moodustuvad ka mingid ühtsed proovide grupid. Sisendandmetena kasutati kõiki käesolevas töös analüüsitud arheoloogiliste proovide ATR-FT-IR spektreid kui ka mõnesid muid orgaaniliste ainete

spektreid. Klassifitseerimiseks moodustati erinevad klassid (õlid, vahad, männivaik, kuusevaik, muud okaspuud, tõrvad, Eesti kitid, Valgevene kitid, Stanovoje IV ja ülejäänud Venemaa kitid). Stanovoje IV proovid eraldati omaette klassina ülejäänud Venemaa proovidest seetõttu, kuna need olid juba varasemalt ära mõõdetud ja sooviti ka vaadata, kas need võiksid teistest (Venemaa) proovidest eristuda. Samuti oleks kõiki Venemaa proove ühte klassi koondades moodustunud teistest klassidest tunduvalt suurema hulga proovidega klass. Kasutatud andmetöötlussüsteem võimaldab tulemusi vaadelda nii 2D (klassifitseerimise tulemused, kus on kasutatud kahte peakomponenti PC1, PC2) kui 3D (klassifitseerimise tulemused, kus on kasutatud kolme peakomponenti PC1, PC2 ja PC3) graafikutel (Lisa 9, joonised 1–2).

4.7.1 Klassifitseerimise tulemused esitatuna kahe peakomponendi järgi

Üldiselt võib täheldada, et kitiproovid, mis andsid vasteks kasetõrva, koonduvad üsnagi kompaktse grupina graafiku keskossa (Lisa 9, joonis 1). Sinna hulka sobituvad ka Eesti proovid (välja arvatud Kunda Lammasmäe proov AI 3410: 561). Suure grupi äärealadele jäävad Šigiri proovid 8A ja 8B, mis on ilmselt seletatav neis olevate lisanditega ning samuti Aziarnoje 2B proovid KP 5773: VP 373 ja KP 5788: VP 401, kus oli samuti lisaaineid. Suures plaanis eristuvad kasetõrvast teistsugused tulemused küllaltki hästi.

Eriti hästi tulevad välja Stanovoje IV proov 27, mille IR spekter oligi kõigist teisest proovide spektritest täiesti erinev ning Kunda Lammasmäe proov AI 3410: 561, mis andis vasteks mesilasvaha ja mis joonisel on üsna lähestikku mesilasvaha grupiga.

4.7.2 Klassifitseerimise tulemused esitatuna kolme peakomponendi järgi

Enamus proove, mis andsid vasteks kasetõrva, koonduvad küllaltki keskele kokku (Lisa 9, Joonis 2). Väikest grupeerumist on märgata enamuse Stanovoje IV ja ülejäänud Venemaa proovide puhul. Eesti kitid sobituvad ka üldisesse plaani, jäädes enamus kasetõrvaproovide lähedusse. Samuti tuleb hästi välja, et üks Eesti proovidest – Kunda Lammasmägi AI 3410: 561 – on vahade läheduses, sest selle proovi infrapunasppekter kattus mesilasvaha võrdlusspektriga. Männi- ja kuusevaigud ning muude okaspuude vaigud hoiavad kasetõrvaproovidest selgelt omaette. Valgevene proovid eristuvad veidi ülejäänutest, kuid samas ei jää teistest kasetõrva proovidest kaugemale. Tõrvade klassis olid männitõrv ja kasetõrv, mis ei kuulunud käesolevas

töös analüüsitud proovide hulka. Graafikult nähtub, et need proovid sobituvad ka üldisesse tõrvade gruppi.

Võttes arvesse proovide peakomponente, grupeeruvad ühte tüüpi ained küllaltki hästi nii 2D kui 3D graafikutel. Eelkõige diferentseeruvad kasetõrvadest täiesti erinevad grupid – vahad, männi- ja kuusevaigud.

Tänu infrapunaspektroskoopiale tuvastati 82 proovi IR spektris kasetõrvale omaseid neeldumisi. Lisaks olid täheldatavad luule (kaltsiumkarbonaadile, kaltsiumfosfaadile ning proteiinile) ja silikaatidele omased neeldumised, samuti tehti kindlaks konserveerimises kasutatavad ained – mesilasvaha, tselluloosnitraat ja polüvinüülatsetaat.

Kokkuvõte

Mesoliitikumis olid Ida-Euroopa metsavööndi keskosas tarvitusel mitmed luust jahi- ja püügiriistad – noole- ja odaotsad, pistodad ning harpuuni- ja ahinguotsad. Osa esemeid varustati paremaks läbistamiseks või lõikamiseks pistikteradega, mis kinnitati kiti abil eseme serva tehtud soone sisse.

Käesolev magistritöö käsitleb kahte omavahel seotud teemat:

1) Eesti arheoloogilises leiumaterjalis olevate mesoliitiliste luust liitesemete analüüs. Autor soovis välja selgitada, millist liiki liitesemed olid kõige enam levinud, millistesse esemetesse tehti pistikterade lisamiseks soon ühte serva ning millistesse mõlemasse serva ja kas sellel võib olla seos ka nende kasutuseesmärgiga;

2) Eesti, Valgevene ja Venemaa erinevatest kiviaegsetest leiukohtadest pärineva 94 kitiproovi infrapunaspetspektroskoopia meetodiga teostatud mõõtmistulemuste tõlgendamine. Lisaks sooviti tuvastada, kas erinevate leiuliikide soones on kasutatud erinevat liimainet.

Käesolevas magistritöös koondati kokku kõik mesoliitilised luust liitesemed Eesti arheoloogiakogudes ja anti neist ülevaade. Leiud pärinevad peamiselt Kunda Lammasmäelt ja Pärnu jõe alamjooksu piirkonnast, lisaks üks Kääpa asulakohast ning üks juhuleid Ulbist. Esialgu võiks Eesti arheoloogiakogudes leiduvad luust liitesemed dateerida 9000–6000 eKr, kuid Kääpa otsik näitab, et vähesel määral kasutati neid aga veel hiljemgi. Luust liitesemeid ja nende katkeid tuvastati käesoleva uurimuse käigus kokku 65: 35 nooleotsa, 18 pistoda, 4 ahingut, 3 odaotsa, 2 harpuuni ning 3 määramatu luueseme katket. Samas tuleb arvestada, et leiuliikide eristamine on kohati keeruline ja tinglik ning mõnikord pole see ka mõttekas, eriti kui tegemist on fragmentaarse leiumaterjaliga ja leidude kasutuseesmärk pole teada. Enamikul leidudest (44) asub soon ühel serval, 21 leiul on sooned mõlemal serval. Suurel hulgal esemetest (53) on säilinud kitti, ent vaid 12 leiul on alles ka pistiktera(d).

Töö tulemusel selgus, et pistikterasid lisati eelkõige nooleotstele. Nooleotsad on kõige kaugemale lennutatavad teravikud ja pistikterade lisamisega sooviti ilmselt suurendada nende läbistamisvõimet. Samas esineb nooleotsi teistest leiuliikidest tunduvalt enam, mistõttu on seletatav ka luust liitnooleotste suur hulk – kuna neid valmistati kõige rohkem, on ka pistikteradega variante rohkem kui teistel leiuliikidel. Üldiselt võib täheldada, et ühes servas oleva pistikterade jaoks mõeldud soonega olid pigem need esemed, mida võidi kasutada saaklooma haavamiseks (nt nooleotsad), mõlemasse serva lisati pistikterasid pigem

torkamiseks/pussitamiseks kasutatavatele esemetele – pistodadele (või torkeodadele), et need oleksid tõhusamad.

Kittide materjali määramiseks kasutati käesolevas töös infrapunaspetskroopia. Meetod on Eesti arheoloogide poolt alakasutatud, kuid mujal maailmas on see üpris levinud, sest sellega saab esmase info kiirelt kätte. Lisaks on see hea ja lihtne moodus, kui on vaja analüüsida palju proove, sest mõõtmisi saab teostada otse proovi pinnalt, proovid ei nõua ettevalmistust ning piisab väga väikesest proovi kogusest.

Töö käigus valmistas autor ette ja mõõtis 54 kitiproovi, mis pärinevad Eestist, Valgevenest ja Venemaalt; 38 Venemaa Stanovoje IV proovi, Eesti Ulbi ja Pulli proovid olid varasemalt mõõdetud Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetoolis ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodiga. Analüüsi kaasati kõik 94 proovi. Arheoloogilistest proovidest saadud spektreid tõlgendades tuleb arvesse võtta, et referentsmaterjalid on küllaltki värsked, kuid proovid võivad olla tuhandeid aastaid vanad ja vananemisega võivad olla aset leidnud võimalikud muutused materjalis.

Kasetõrva võrdlusspektrile vastasid umbes 70–90 % ulatuses 82 proovi. Kuigi mesoliitikumis levisid Ida-Euroopa metsavööndi keskosas puuliikidest liimaine valmistamiseks sobivad kaselised ja männilised, selgus töö tulemusel, et kõigis piirkondades, kust kitiproovid pärinesid, eelistati liimaine valmistamiseks just kaske. Kasetõrva on peetud sobivamaks liimaineks nii läbistamiseks (nooleotsad) kui torkamiseks (pistodad, ahingud) mõeldud esemetele pistikterade kinnitamiseks. Hiljutised uuringud on näidanud, et kasetõrva on valmistatud ja kasutatud juba 200 000 aastat tagasi. Eksperimentaalselt on tõestatud, et kasetõrva on võimalik valmistada ilma keraamikata ja kindlaid temperatuuride vahemikke jälgimata ning selleks võidi kasutada mitut erinevat viisi.

Töö tulemusel selgus, et kitiproovides võivad sisalduda lisaained, näiteks väikesed pinnase (sh kivikeste, st mineraalsete ainete) osakesed, samuti tükikesed eseme küljest, mille soonest proov on kogutud ning konserveeritud esemete puhul ka jääke nende töötlemisainetest. Nii tuvastati mitu proovi, mis kattusid luu võrdlusspektriga – ilmselt pärinesid luutükikesed eseme küljest, mille soonest proov on kogutud. Samuti esines mõnes proovis mineraalseid lisandeid – silikaate. Lisaks tuvastati konserveerimiseks kasutatud aineid – mesilasvaha, tselluloosnitraati ja polüvinüülatsetaati. Kuivõrd ATR-FT-IR spektroskoopia võimaldab analüüsida paljusid orgaanilisi ja anorgaanilisi aineid ning võimalused ja oskused nende uurimiseks on olemas, võiks seda meetodit laialdasemalt kasutada ka teiste arheoloogiliste ainete uurimiseks. Kui seni

oli publitseeritud vaid üksikuid uurimusi servasoones kasutatavast kitist, siis nüüd analüüsi suures hulgal proove ja kuigi tulemused olid mõneti ootuspärased, oli tegemist siiski mahuka ja põneva tulemusega selles vallas.

Käesolev uurimistöö on interdistsiplinaarne ja uudne, ühendades endas biomolekulaarse arheoloogia ja analüütilise keemia. Uurimus on oluline praktilise väljundi tõttu, sest see annab hea ülevaate ainetest, mida võivad arheoloogilised orgaanilised kitiproovid sisaldada. Nii suurt hulka arheoloogilisi kitiproove polnud varem Eestis infrapunaspetspektroskoopia meetodiga analüüsitud. Käesolevast tööst järeldub, et infrapunaspetspektroskoopia näol on tegemist hea ja usaldusväärse meetodiga, mida arheoloogiliste proovide analüüsimiseks kasutada. Selle meetodiga on võimalik teada saada, millest valmistati kiviajal materjali pistikterade soone sisse kinnitamiseks, samuti tuvastati proovides ka lisaaineid ja konserveerimiseks kasutatud vahendeid. Vähemalt käesolevas töös analüüsitud kitiproovide uurimistulemuste põhjal saab öelda, et erinevate leiuliikide servasoones on kasutatud samast materjalist kitti ning pistikterade kinnitamiseks servasoonde on nii Eestis, Valgevenes kui Venemaa kasutatud kasetõrva.

Kasutatud kirjandus

Käsikirjad

Kundla, K. 2016. Silikaatide analüüsimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil. Bakalaureusetöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus; saadaval digitaalarhiivis DSpace).

Künnapuu, K. 2012. Carl Johann Ekesparre vappepitaafi värviuuringud optilise mikroskoopia, FT-IR spektroskoopia ja mikrospektroskoopia ning SEM-EDS meetodil. Bakalaureusetöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus).

Lutter, L. 2015. Veise ternespiima rasvhappelise koostise määramine gaaskromatograafiliselt. Magistritöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus; saadaval digitaalarhiivis DSpace).

Peets, P. 2014. Tekstiilikiudude analüüs ja klassifitseerimine ATR-FT-IR spektroskoopia meetodil. Bakalaureusetöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus; saadaval digitaalarhiivis DSpace).

Tammekivi, E. 2017. Õlivärvides sideaine määramine GC-MS meetodil. Magistritöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus).

Tearu, A. 2009. Pigmentide uurimine ATR-FTIR spektroskoopia meetodil. Magistritöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus).

Salum, J. 2014. Kasekoorest tökati ajamine ja selle võimalikud kasutusala. Magistritöö. Tartu. (Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogus).

Vahur, S. 2005. FT-IR spektroskoopia võimalused ja piirangud kunstiobjektide uurimisel. Magistritöö. Tartu. (Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus; saadaval digitaalarhiivis DSpace).

Publikatsioonid

Astover, A., Kölli, R., Roostalu, H., Reintam, E., Leedu, E. 2012. Mullateadus. Õpik kõrgkoolidele. Tartu, Eesti Maaülikool.

Baales, M., Birker, S., Mucha, F. 2017. Hafting with beeswax in the Final Palaeolithic: a barbed point from Bergkamen. – *Antiquity*, Vol. 91, The United Kingdom, Cambridge University Press, 1155–1170. (DOI: [10.15184/aqy.2017.142](https://doi.org/10.15184/aqy.2017.142), kasut. 10.04.2018).

Bjørnevad, M., Jonuks, T., Bye-Jensen, P., Manninen, M. A., Oras, E., Vahur, S., Riede, F. Ilumisel. The life and times of an Estonian Mesolithic slotted bone ‘dagger’. Extended object biographies for legacy objects.

Blieberricht, E. 1924. Neue Funde aus dem Pernauflusse : Fundbericht von den Jahren 1920–1922. Helsinki.

Burdukiewicz, J. M. 2005. Microlithic technology in the Stone Age. – *Journal of The Israel Prehistoric Society*, Vol. 35, 337–351.

Carpelan, C. 2008. On the history and recent studies of the ‘Antrea Net Find’. – *Karelian Isthmus – Stone Age Studies in 1998–2003*. Iskos 14, (toim.) Lavento, M., Nordqvist, K. Helsinki, The Finnish Antiquarian Society, 88–127.

Chabner, D.-E. 1981. The Language of Medicine. Москва, Высшая Школа.

Charniauski, M., Kryvaltsevich, M. 2011. Belarusian Wetland Settlements in Prehistory – Wetland Settlements of the Baltic, A Prehistoric Perspective. Vilnius, 105–123.

Colombini, M. P., Modugno, F. 2009. Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology. Italy, Printer Trento.

Čechák, P., Suchopárová, K. 2017. Kostěné harpuny z lokality Kunda-Lammasmägi. – *Živá archeologie*, Vol. 19, 3–9.

David, E. 2005. Preliminary results of a recent technological study of the Early Mesolithic bone and antler industry of Estonia, with special emphasis on the site of Pulli. – *From Hooves to Horns, from Mollusc to Mammoth. Manufacture and Use of Bone Artefacts from Prehistoric Times to the Present*. Muinasaja teadus 15. Tallinn, 67–74.

David, E. 2018. A Late Mesolithic ritual using fishing tools at Kanaljorden (Sweden), 5700 Cal BC. – *Quaternary International*, Vol. 472. Elsevier Academic Press, 23–37. (DOI: [10.1016/j.quaint.2017.11.003](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.11.003), kasut. 13.04.2018)

Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. 1999. Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Los Angeles, The Getty Conservation Institute.

Gavrilov, L., Tatarinov, V. 1985. *Anatoomia*. Tallinn, Valgus.

George, B., McIntyre, P. 1987. *Infrared Spectroscopy*. London, John Wiley & Sons.

Gijn, A. v., Boon, J. 2006. Birch bark tar. – *Analecta Praehistorica Leidensia*, Vol. 37–38. Leiden, Leiden University, 261–266.

Glück, E. 1906. Über neolitische Funde in der Pärnu und die Urbewohner der Pernau-gegend. – *Sitzungsberichte der Altertumforschenden Gesellschaft zu Pernau, 1903–1905*. Vol. 4. Pärnu, 259–318.

Grewingk, C. K. A. 1865. *Das Steinalter der Ostseeprovinzen Liv-, Est- und Kurland und einiger angrenzenden Landstriche*. Tartu.

Hartz, S., Terberger, T., Zhilin, M. 2010. New AMS-dates for the Upper Volga Mesolithic and the origin of microblade technology in Europe. – *Quartär. Internationales Jahrbuch zur Eiszeitalter- und Steinzeitforschung*. Vol. 57, 155–169.

Hayek, E. W. H., Krenmayr, P., Lohninger, H., Jordis, U., Moche, W., Sauter, F. 1990. Identification of Archaeological and Recent Wood Tar Pitches Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Pattern Recognition. – *Anal. Chem.* Vol. 62 (18), 2038–2043. (DOI: 10.1021/ac00217a026, kasut. 14.04.2018)

Indreko, R. 1948. *Die Mittlere Steinzeit in Estland*. Uppsala.

Jaanits, L., Jaanits, K. 1975. Frühmesolitische Dieldlung in Pulli. – *Eesti NSV Teaduste Akadeemia toimetised. Ühiskonnateadused*. Vol. 24/1, Tallinn, Perioodika, 64–70.

Jaanits, L., Jaanits, K. 1978. Ausgrabungen der Frühmesolitischen Siedlung von Pulli. – *Eesti NSV Teaduste Akadeemia toimetised. Ühiskonnateadused*. Vol. 27/1. Tallinn, Perioodika, 56–63.

Jaanits, L., Laul, S., Lõugas, V. & Tõnisson, E. 1982. *Eesti esiajalugu*. Tallinn, Eesti Raamat.

Jones, L. H. P., Handreck, K. A. 1967. *Silica In Soils, Plants, and Animals – Advances in Agronomy*. Vol. 19, Elsevier Academic Press, 107–149.

Jonuks, T. 2016. A Mesolithic human figurine from River Pärnu, South-West Estonia: a century old puzzle of idols, goddesses and ancestral symbols. – *Estonian Journal of Archaeology* 20/1, 111–127. (DOI: 10.3176/arch.2016.1. kasut. 12.05.2018)

Jussila T., Kriiska A., Rostedt T. 2007. The mesolithic Settlement in NE Savo, Finland and the earliest Settlement in the Eastern Baltic Sea. *Acta Archaeologica*. Vol. 78, Nr. 2, 143–162.

Korochkova, O. N., Kuzminykh, S. V., Serikov, Y. B., Stefanov, V. I. 2010. Metals from the ritual site of Shaitanskoye Ozero II (Sverdlovsk Oblast, Russia) – *Trabajos De Prehistoria*. Vol. 67, No. 2, 489–499. (DOI: 10.3989/tp.2010.10052, kasut. 2.05.2018)

Kozowyk, P. R. B., Soressi, M., Pomstra, D., Langejans, G. H. J. 2017. Experimental methods for the Palaeolithic dry distillation of birch bark: implications for the origin and development of Neandertal adhesive technology. – *Scientific Reports*. Vol. 7, 1–9. (DOI:10.1038/s41598-017-08106-7, kasut. 15.04.2018)

Kriiska, A. 1996. Archaeological Excavations on the Neolithic Site of Riigiküla IV. – *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Humanities and Social Sciences*. Vol. 45:4, 410–419.

Kriiska, A. 1997. Pärnu muinasuurijad ja muinasteadus. – 100 aastat Pärnu Muinasuurimise Seltsi. Artiklite kogumik. Pärnumaa ajalugu. Vol. 1, Pärnu, 18–29; 144–145.

Kriiska, A. 2002. Lääne-Eesti saarte asustamine ja püsielanikkonna kujunemine. – *Keskus – tagamaa – ääreala. Uurimusi asustushierarhia ja võimukeskuste kujunemisest Eestis*. Muinasaja teadus 11, Tallinn–Tartu, 29–60.

Kriiska, A. 2004. Aegade alguses. 15 kirjutist kaugemast minevikust. Tallinn.

Kriiska, A., Mäesalu, A., Selart, A., Põltsam-Jürjo, I., Piirimäe, P., Seppel, M., Andresen, A., Pajur, A., Tannberg, T. 2017a. Eesti ajalugu. Avita.

Kriiska, A., Oras, E., Lõugas, L., Meadows, J., Lucquin, A., Craig, O. E. 2017b. Late Mesolithic Narva Stage on the Territory of Estonia: Pottery, Settlement Types and Chronology – *Estonian Journal of Archaeology*. Vol. 21, 52–86. (DOI: 10.3176/arch.2017.1. kasut. 3.05.2018)

Kriiska, A., Rostedt, T., Jussila, T. 2016. The Development of the Early Mesolithic Social Networks during the Settlement of Virgin Lands in the Eastern Baltic Sea Zone - Interpreted through Comparison of Two Sites in Finland. – *Comparative Perspectives on Colonisation, Maritime Interaction and Cultural Integration*; (toim.) Melheim, L., Glørstad, H., Tsigaridas G. Z. Equinox eBooks Publishing, 19–40. (DOI: 10.1558/equinox.24597 kasut. 12.05.2018)

Kriiska, A., Rostedt, T. 2017. Muilamäki – Euroopa metsavöötmelise mesoliitilise kolonisatsiooni kannul Soomes. Tutulus. Eesti arheoloogia aastakiri. Tartu, 51–53.

Kriiska, A., Tvaauri, A. 2002. Eesti muinasaeg. Avita.

Langer, J. J., Pietrzak, S., Adamska, M., Makarowicz, P., Kryvaltsevich, M., Łakiza, V., Zajkowski, E. 2005. Badania Fizykochemiczne Pozostałości Organicznych z Epoki Bra Zu Z Terenu Białorusi. – Гістрычна-Археалагічны Зборнік. Мінск, 45–53.

Larkin, P. J. 2011. IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. The USA, Elsevier Academic Press.

Larsson, L., Sjöström, A. 2013. Mesolithic research in the central part of Scania, southern Sweden. – Man, his time, artefacts, and places. Collection of articles dedicated to Richard Indreko. Muinasaja teadus 19. Tartu, 487–516.

Larsson, L., Sjöström, A., Heron, C. 2016. The Rönneholm Arrow. A Find of a Wooden Arrow-tip with Microliths in the Bog Rönneholms Mosse, Central Scania, Southern Sweden. – Lund Archaeological Review. Vol. 22, 7–20.

Masschelein-Kleiner, L. 1995. Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives. Rome, A & J Servizi Grafici Editoriali.

Mazza, P. P., Martini, F., Sala, B., Magi, M., Colombini, M. P., Giachi, G., Landucci, F., Lemorini, C., Modugno F., Ribechini, E. 2006. A new Palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed. – Journal of Archaeological Science. Vol. 33. Elsevier Academic Press, 1310–1318. (DOI: 10.1016/j.jas.2006.01.006, kasut. 12.04.2018)

Mills, J. S., White, R. 2006. The Organic Chemistry of Museum Objects. Elsevier Academic Press.

Moora, T. 1998. Muistsete loodusolude osast kiviaja asustuse kujunemisel Kunda ümbruses. – Muinasaja teadus 5. Tallinn, 15–151.

Nykänen, P., Seppä, J. 1997. Koivuterva valmistus ja käyttö. – Muinaistutkija. Vol. 1, 25–32.

Omar, N. A. S., Matori, K. A., Zaid, M. H. M., Samsudin, N., F. 2016. Structural and optical properties of Eu³⁺ activated low cost zinc soda lime silica glasses. – Results in Physics. Vol. 6. Elsevier Academic Press, 640–644.

Osipowicz, G. 2005. A Method of Wood Tar Production, Without the Use of Ceramics. – EuroREA. Vol. 2. The Netherlands, 11–17.

Pesonen, P. 1994. Tervanpolton juurilla - koivutervan käyttö saviastian korjauksessa kivikaudella. – Tekniikan Waiheita 1.

Pesonen, P., Hertell, E., Simponen, L., Mannermaa, K., Manninen, M. A., Rostedt, T., Taipale, N., Tallavaara, M. 2014. Postglacial pioneer settlement in the Lake Sarvinki area, eastern Finland. – Lateglacial and Postglacial Pioneers in Northern Europe, British Archaeological Reports, International Series 2599, (toim.) Riede, F., Tallavaara, M. Oxford, Archaeopress, 176–192.

Rattus, K. 2005. Kuidas meil ajast aega tõrva on aetud. – Eesti Loodus 2005/9. Tallinn, MTÜ Loodusajakiri, 14–19.

Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C., Rolando, C. 2003. Structural characterization of lipid constituents from natural substance preserved in archaeological environments. – Measurement Science and Technology. Vol. 14. Institute of Physics Publishing, 1620–1630.

Regert, M., Rolando, C. 2002. Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. – Anal. Chem. Vol. 74 (5), 965–975. (DOI: 10.1021/ac0155862, kasut. 4.04.2018)

Rosentau, A., Hang, T., Kriiska, A., Vassiljev, J., Aunap, R., Heinsalu, A., Saarse, L., Veski, S. & Oja, T. 2011. Palaeogeographic model for the SW Estonian coastal zone of the Baltic Sea. – The Baltic Sea Basin; ed. Harff, J., Björck, S., Hoth, P. Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 165–188.

Rudovica, V., Viksna, A., Katkevich, J., Zarina, G., Bitenieks, J., Zicans, J., Leito, I., Vahur, S. 2011. Studies of Archaeological Bone Structure by Different Analytical Methods – Latvian Journal of Chemistry, No. 3/4, 256–265. (DOI: 10.2478/v10161-011-0072-6, kasut. 17.03.2018)

Sander, K., Kriiska, A. 2015. Archaeological test excavations at the Stone Age site Kunda Lammasmägi in 2013–2014. – Archaeological Fieldwork in Estonia 2014. Tallinn, 29–38.

Selwitz, C. 1988. Cellulose Nitrate in Conservation. The USA, The Getty Conservation Institute.

Smith, B. C. 2011. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The USA, CRC Press.

Stacey, R. 2004. Evidence For The Use Of Birch-Bark Tar From Iron Age Britain. – PAST – The Newsletter of The Prehistoric Society. Vol. 47. London.

Zaretskaya, N. E., Panova, N. K., Zhilin, M. G., Antipina, T. G., Uspenskaya, O. N., Savchenko, S. N. 2014. Geochronology, Stratigraphy, and Evolution of Middle Uralian Peatlands during the Holocene (Exemplified by the Shigir and Gorbunovo Peat Bogs) – Stratigraphy and Geological Correlation. Vol. 22, No. 6. Pleiades Publishing, 632–654.

Zaretskaya, N. Å., Hartz, S. Terberger, T., Savchenko, S. Í., Zhilin, M. G. 2012. Radiocarbon chronology of the Shigir and Gorbunovo Archaeological bog sites, Middle Urals, Russia. – Radiocarbon. Vol. 54, No. 3–4, 783–794. (DOI: 10.2458/azu_js_rc.v54i3–4.16124, kasut. 20.04.2018)

Zhilin, M. 2015. Early Mesolithic Bone Arrowheads from The Volga-Oka Interfluve, Central Russia. – Fennoscandia archaeologica. Vol. XXXII. Helsinki, 35–54.

Zhulnikov, A. M., Kashina, E. A. 2010. „Staffs with Elk Heads“ in the Culture of the Ancient Population of the Eastern Urals, Northern and Eastern Europe. – Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia. Vol. 38, Nr. 2, 71–78.

Tvauri, A. 2004. Eesti arheoloogiliste kollektsioonide kujunemine ja hetkeolukord – Viljandi Muuseumi aastaraamat. Viljandi, Viljandi Muuseum, 61–96.

Vahur, S. 2010. Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments. Dissertationes Chemicae Universitatis Tartuensis 92. Tartu, Tartu University Press.

Vahur, S., Kriiska, A., Leito, I. 2011. Investigation of the adhesive residue on the flint insert and the adhesive lump found from the Pulli Early Mesolithic settlement site (Estonia) by micro-ATR-FT-IR spectroscopy – Estonian Journal of Archaeology 15. Tallinn, Estonian Academy Publishers, 1, 3–17.

Vahur, S. Teearu, A., Peets, P., Joosu, L., Leito, I. 2016. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000–80 cm⁻¹. – Anal Bioanal Chem, (DOI: 10.1007/s00216-016-9411-5, kasut. 2.05.2018)

Viires, A. 2007. Eesti rahvakultuuri leksikon. Tallinn, Eesti Entsüklopeediakirjastus.

Wopenka, B., Pasteris, J. D. 2005. A mineralogical perspective on the apatite in bone. – Materials Science and Engineering. Vol. 25, No. 2. Elsevier Academic Press, 131–143.

Väliranta, M., Salonen, J. S., Heikkilä, M., Amon, L., Helmens, K., Klimaschewski, A., Kuhry, P., Kultti, S., Poska, A., Shala, S., Birks, H. H. 2015. Plant macrofossil evidence for an early onset of the Holocene summer thermal maximum in northernmost Europe. – Nature Communications. (DOI: 10.1038/ncomms7809, kasut. 13.05.2018)

Жилин, М. Г. 2004. Природная среда и хозяйство мезолитического населения центра и северо-запада лесной зоны Восточной Европы. Москва, Academia.

Жилин, М. Г., Костылёва, Е.Л., Уткин, А. В., Енговатова, А. В. 2002. Мезолитические и неолитические культуры Верхнего Поволжья. По материалам стоянки Ивановское VII. Москва, Наука.

Жилин, М. Г., Савченко С. Н. 2017. Костяное вооружение как индикатор связей в мезолите лесной зоны Восточной Европы и Зауралья – Культурные процессы в циркумбалтийском пространстве в раннем и среднем голоцене. Санкт-Петербург, 140–143.

Кольцов, Л.В., Жилин, М. Г. 1999. Мезолит Волго-Окского междуречья. Москва, Наука.

Костылёва, Е.Л., Уткин, А. В. 2010. Нео-Энеолитические Могильники Верхнего Поволжья и Волго-Окского междуречья. Москва, Таус.

Лисицын, С. Н., Тарасов, А. Ю., Цветкова, Н. А., Бельский, С. В., Бессуднов, А. А. 2015. Стоянки раннего мезолита вблизи озера Боровское на Карельском перешейке – Тверской археологический сборник, вып. 10, т.1. Тверь, 91–108.

Ошибкина, С. В. 1997. Веретье I: Поселение эпохи мезолита на Севере Восточной Европы. Москва, Наука.

Ошибкина, С. В. 2000. Культура Веретье. Характеристика поселений. – De Temporibus Antiquissimis Ad Honorem Lembit Jaanits. Muinasaja teadus 8. Tallinn, 147–166.

Сорокин, А. Н. 2017. Шагара 4 – как геоархеологический источник. Материалы охранных археологических исследований. Москва.

Цветкова, И. К. 1948. Стоянка Володары (По материалам раскопок 1946 г.). – Краткие сообщения о докладах и полевых исследованиях, XX, 3–14.

Цветкова, И. К. 1973. Скульптура лося с неолитической стоянки Володары. – Slovenska Archeologia, XXI: 2 , 423–428.

Чернявский, М. 1992. Древнейшие роговые орудия из-под Сморгони. – Lietuvos archeologija. Vol. 9, 116–120.

Internetiallikad

Hamilton, D. L. 1999. Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites. (<http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File2.htm>, kasut. 12.04.2018)

Herodes, K. 2015. Meditiiniline keemia, LOKT.00.009 (õppematerjalid), Tartu Ülikool, (<http://tera.chem.ut.ee/~koit/arstpr/krom.pdf>, kasut. 14.04.2018)

Kriiska, A., Jonuks, T., Kraas, P. 1999. Eesti muinasesemed. (<http://tutulus.ee/muinasesemed/>, kasut 4.05.2018)

Newitz, A., 2017. Neanderthals were distilling tar 200 thousand years ago in Europe. <https://arstechnica.com/science/2017/09/neanderthals-were-distilling-tar-200-thousand-years-ago-in-europe/> (kasut. 16.04.2018)

Pesonen, P., Viljanmaa, S., Oinonen, M. 2013. Archaeological birch tars and pitches in the eastern Fennoscandia. 7th International Symposium, 14C and Archaeology, 8–12 April 2013, Ghent, Belgium. Poster. (<https://slides.tips/archaeological-birch-tars-and-pitches-in-the-eastern-fennoscandia.html>, kasut. 10.04.2018)

Shiel Jr., W. C., 2017. Bone Loss. (https://www.emedicinehealth.com/what_is_bone_loss/article_em.htm#for_more_information_on_bone_loss, kasut. 8.04.2018)

Tearu, A., Vahur, S., Leito, I. 2015. Lakkide Analüüsimine erinevate instrumentaalmeetoditega. (<http://www.renovatum.ee/artikkel/lakkide-analuusimine-erinevate-instrumentaalmeetoditega-0>, kasut. 30.04.2018)

Arvutiprogrammid

Thermo Electron's OMNIC programm (versioon 9)

Thermo Fisher Scientific Inc. OMNIC Spectra programm (versioon 2.0)

Thermo Scientific TQ AnalystTM Pro Edition 9 programm

Mesolithic composite bone artefacts from Estonian archaeological assemblage and Stone Age substance samples from Estonia, Belarus and Russia analysed by using infrared spectroscopy (ATR-FT-IR)

Summary

Artefacts discovered during the archaeological excavations give an idea how people lived in the past and exploited their environment. A number of bone artefacts for hunting and fishing spread in the middle part of the Eastern European forest zone during the Mesolithic – arrowheads, spearheads, daggers, harpoons and fish-spears. Some items were provided with flint inserts for better penetration or cutting. Inserts were fixed with some kind of tar/resin into the slot(s) grooved into the bone artefact. There have been some studies that include analysis of the substance which was used to fix the inserts (Regert *et al.* 2003; Vahur *et al.* 2011; Baales *et al.* 2017)

Composite bone artefacts were also used in Estonia during the Mesolithic. They are currently dated 9000–6000 BC. There have been overviews about bone artefacts from Kunda Lammasmägi (Grewingk 1865; Indreko 1948; Jaanits *et al.* 1982; Sander 2012; Sander, Kriiska 2015; Čechák, Suchopárová 2017) and Pulli (Jaanits, Jaanits 1975, 1978; David 2005) but none of them includes thorough analysis, except Indreko's publication.

This research had two main aims:

- 1) to give an overview of all the composite bone finds from Estonia. Author wanted to determine what kind of finds were used the most as composite tools; what kind of artefacts had one slot (inside of one edge) and what kind of artefacts had two slots (inside of both edge).
- 2) to analyse 94 substance samples from Estonia, Belarus and Russia by using infrared spectroscopy (ATR-FT-IR). Author wanted to know if and how well ATR-FT-IR spectroscopy can be used to analyse a lot of archaeological substance samples, what kind of substance was used to fix flint inserts into the slots and were there any additional substances among the samples. Also, whether the same kind of substance was used in different areas?

Author determined 65 slotted bone artefacts and its fragments from Estonian archaeological assemblage. The actual number might be bigger, as the autor was not able to find all composite bone artefacts mentioned in publications. There were 35 arrowheads, 18 daggers, 4 fish-spears, 3 spears, 2 harpoons and 3 unidentified bone fragments among the determined artefacts. It must be taken into consideration that the distinction between different types of artefacts is sometimes

complex and conditional, and at times it is even not worthwhile, especially in the case of fragmentary material and not knowing how and for what purpose they were used. R. Indreko (1948, 52) identified 20 spearheads among Kunda Lammasmägi finds but since the author of this study determined a lot of daggers from there it is possible that Indreko named the daggers as spearheads (or in this study *vice versa*). Daggers and stabbing-spears were probably both meant for stabbing so it seems hard or even impossible to distinguish these types of finds, especially if they are fragmented.

Composite bone artefacts originate mainly from Kunda Lammasmägi and the lower course of the Pärnu River, one find is from Kääpa settlement site and one is a stray find from Ulbi. Arrowheads were the most used composite tools in Estonia. Most of the composite tools (44 of them) have a slot in one edge of the artefact. A lot of finds (53 of them) have still substance preserved in its slot(s). Most of the daggers have slots in both edges, but only 12 finds have flint inserts. It appears that daggers (stabbing-spears) have slots in both edges because flint inserts make penetration more effective. Prey animals were probably wounded by using arrows or spears and then stabbed and killed by using daggers (or stabbing-spears).

The type of the arrowheads was determined by M. Zhilin if possible. Most of them are narrow flat symmetric arrowheads, long or medium long. It was possible to pick out 3 thickened biconical arrowhead with a conical point, two paddle-shaped and three one-winged arrowheads.

Infrared spectroscopy (IR) is vibration spectroscopy – infrared radiation lies in the same frequency range as the vibrational frequency of molecules. All molecules have specific frequencies at which they rotate or vibrate corresponding to vibrational modes. Attenuated total reflectance (ATR) is a common sampling technique in FT-IR spectroscopy. It is a non-destructive technique which will quickly give initial information. The method is rarely used by Estonian archaeologists. It is a good and easy way to analyze many samples, because it is registered directly on the surface of the sample, samples do not require particular preparation and a very small amount of material is needed.

The author prepared and measured 54 substance samples from Estonia, Belarus and Russia; 38 samples from Russia Stanovoje IV site and two samples from Estonia – Ulbi and Pulli were previously measured using ATR-FT-IR spectroscopy at the Department of Analytical Chemistry of the University of Tartu. Total 98 measurements carried out; four samples were measured twice – another portion or part of the same sample was selected to verify and/or specify the results. All 94 samples were included in the analysis. It must be taken into consideration that

reference materials are fairly new but archaeological samples may be thousands of years old and potential changes may have taken place in material with aging.

82 substance samples matched about 70–90% with reference spectra of birch bark tar. There are alkyl groups, hydroxyl groups, carbonyl groups and C-O-C absorption lines. Recent studies have proved that birch bark tar was manufactured and used already 200 000 years ago and it is one of the earliest technological breakthroughs of humankind. It has been argued that it may have been quite difficult to produce tar before ceramics was invented and it may have required a fairly certain range of temperatures. However, the experiments have proved that it is possible to produce tar even without ceramics and not following certain temperature ranges, and there are several different ways to do this. Birches were spread in the central part of the Eastern European forest zone in the Mesolithic, especially in its early stage, so it is possible that birch bark tar was used in these areas and that time period.

None of the substance samples are completely pure. They may include for example small particles of soil (including stone particles, i. e. mineral substances), as well pieces of the artefact from which the sample has been collected. In the case of preserved objects, also residues from their processing agents may be present. Several analyzed samples had absorbances in their IR spectrum which are specific to calcium phosphate and calcium carbonate which means there was bone material presence. Bone particles may have got into the substance sample when substance was collected and also a part of the bone artefact was scratched off. In some samples there are absorption lines inherent to silicates which is one of the main components of the sand. This means that some substance samples may have been mixed with small soil particles. In addition, substances used for preservation were identified – beeswax, cellulose nitrate and polyvinyl acetate.

Ester Oras used gas chromatography-mass spectrometry to analyse seven substance samples and its results confirmed the results analyzed by ATR-FT-IR spectroscopy.

Tar remains resemble lumps of earth or clay and they are likely to be overlooked during excavations (Gijn, Boon 2006, 264). Thus, in the future fieldwork small pieces of black or brown substance lumps should be taken into account, as there are opportunities and skills to analyse them. Since ATR-FT-IT spectroscopy enables to analyse a lot of organic and inorganic substances, it shouldn't cover only archaeological tar remains – the choice what to analyze is much wider.

In this study all composite bone artefacts from the archaeological collections in Estonian were assembled, analyzed and given an overview of the finds. The study is interdisciplinary, innovative and important by combining biomolecular archaeology and analytical chemistry. It was the first time in Estonia when that many archaeological substance samples were analyzed by using the infrared spectroscopy. In conclusion, by using this method it is possible to state that birch bark tar was used in the Stone Age to fix inserts into slots, in addition some additives were found and materials used for preservation.

Lisa 1. Luust liitesemed Eesti arheoloogilises materjalis.

Jrk nr	Leiukoht/ kollektsoon	Leiunumber	Eseme liik	Säilivus	Risti- murd	Pikkus (mm)	Laius (mm)	Paksus (mm)	Serva- soon	Kitt	Pistik tera	Pistiktera pikkus (mm)	Märkused
1	Ulbi	AI 2518: 1	pistoda	ktk	ühest otsast		32,7	9,4	kahes servas	min	jah	ühes soones 18,8; 19,6 ja 28,3; teises 21,4 ja 21,2	lahtiselt leiu juures kaks pistiktera: 14,8 ja 13,1 mm; murdunud otsa juures ornamentika
2	Kunda Lammasmägi	AM A88: 19	ahing	ktk	ühest otsast	132,0	15,3	5,8	ühes servas	min	ei		peaaegu terviklik ese, ühest otsast min murdunud
3	Kunda Lammasmägi	AI 1579: 14	kaksik- kooniline nooleots	ktk	ühest otsast	137,0	12,3	7,0	ühes servas	ei	ei		näitusel; peaaegu terviklik ese, ühest otsast min murdunud; väga madal soon
4	Kunda Lammasmägi	AI 3263: 26	ahing	ktk	ühest otsast		13,3	7,8	ühes servas	jah	ei		näitusel
5	Kunda Lammasmägi	AI 3308: 36	nooleots?	ktk	ühest otsast		7,0	6,7	ühes servas	min	ei		
6	Kunda Lammasmägi	AI 3308: 121	luueseme ktk	ktk	kahest otsast				ühes servas	min	ei		piki pooleks
7	Kunda Lammasmägi	AI 3308: 175	pistoda?	ktk	kahest otsast		21,1	8,7	kahes servas	min	jah	10,9	
8	Kunda Lammasmägi	AI 3308: 220; AI 3359: 59	harpuun	ktk	kahest otsast		11,8; 27,3	7,8; 12,2	ühes servas	min	ei; jah	15,9	kaks harpuuni katket, mis lähevad omavahel kokku; AI 3359: 59 on pistikteraga
9	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 50	nooleots?	ktk	kahest otsast	141,3	16,8	6,6	ühes servas	min	ei		peaaegu terviklik ese; kahe katkena, eraldi mõõdud 87,7 ja 53,6 mm
10	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 52	pistoda?	ktk	kahest otsast		32,6	14,5	kahes servas	jah	jah	15,2	lai soon
11	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 134	pistoda	ktk	kahest otsast		19,6	5,7	kahes servas	min	ei		
12	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 173	pistoda	ktk	kahest otsast		33,0	8,3	kahes servas	min	jah	8,2	kitiproov
13	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 189	pistoda	ktk	ühest otsast		23,7	7,5	kahes servas	jah	ei		kitiproov
14	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 17	harpuun	ktk	ühest otsast	85,6	14,4	6,3	ühes servas	min	ei		peaaegu terviklik ese

Jrk nr	Leiukoht/ kollektsoon	Leiunumber	Eseme liik	Säilivus	Risti- murd	Pikkus (mm)	Laius (mm)	Paksus (mm)	Serva- soon	Kitt	Pistik tera	Pistiktera pikkus (mm)	Märkused
15	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 36	luueseme ktk	ktk	kahest otsast		12,9	6,0	kahes servas	min	ei		
16	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 133	pistoda?	ktk	kahest otsast		25,1	7,3	kahes servas	ei	ei		
17	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 190	pistoda	ktk	kahest otsast		35,2	13,4	ühes servas	min	jah	11,2	pistiktera asub soone sees nii, et selle äär ei ulatu välja
18	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 295	nooleots	ktk	ühest otsast		10,0	5,7	ühes servas	min	ei		
19	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 400	pistoda?	ktk	ühest otsast		23,8	6,3	kahes servas	min	jah	ühes soones 10,3; teises 17,7 ja 6,3	pistikterad pooles ulatuses
20	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 422	nooleots?	ktk	kahest otsast		7,1	5,7	ühes servas	jah	ei		
21	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 435	nooleots?	ktk	ühest otsast		11,9	6,7	ühes servas	min	ei		
22	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 509	nooleots?	ktk	ühest otsast		11,7	6,2	kahes servas	jah	ei		üks soon lai
23	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 561	pistoda	ktk	kahest otsast		22,0	5,6	kahes servas	jah	jah	4,5	kitiproov
24	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 609	ahing	ktk	kahest otsast		12,9	7,7	ühes servas	jah	ei		
25	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 655	pistoda?	ktk	kahest otsast			6,6	ühes servas	min	jah	8,6	piki pooleks, lai soon
26	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 678	pistoda?	ktk	kahest otsast		23,3	13,5	ühes servas	jah	jah	23,0 ja 16,2	piki pooleks, lai soon
27	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 742	pistoda?	ktk	kahest otsast		20,4	8,8	ühes servas	min	ei		piki pooleks?
28	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 750	kaksik- kooniline nooleots	terve	ei ole	93,5	9,0	6,0	ühes servas	ei	ei		
29	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 766	nooleots	ktk	kahest otsast		10,5	5,2	ühes servas	min	ei		
30	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 785	pistoda?	ktk	kahest otsast		29,0	9,6	kahes servas	min	ei		

Jrk nr	Leiukoht/ kollektsoon	Leiunumber	Eseme liik	Säilivus	Risti- murd	Pikkus (mm)	Laius (mm)	Paksus (mm)	Serva- soon	Kitt	Pistik tera	Pistiktera pikkus (mm)	Märkused
31	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 819	pistoda?	ktk	ühest otsast		23,4	8,4	kahes servas	jah	ei		üks soon kitti täis
32	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 909	pistoda?	ktk			14,0	5,1	ühes servas	?	ei		kitt – helepruun muld?
33	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 1106	pistoda?	ktk	kahest otsast		18,5	7,7	kahes servas	jah	jah	15,6 ja 6,1	
34	Kunda Lammasmägi	AI 4011: 554a	nooleots	ktk	ühest otsast		9,0	5,7	kahes servas	ei	ei		nooleotsa tipp
35	Kunda Lammasmägi	AI 4011: 554b	nooleots	ktk	kahest otsast		6,9	4,4	kahes servas	ei	ei		nooleotsa tipp
36	Kunda Lammasmägi	AI 4284: 322	nooleots?	ktk	ühest otsast		11,7	9,3	ühes servas	ei	ei		
37	Kunda Lammasmägi	AI 4284: 395	nooleots?	ktk	kahest otsast		9,1	4,4	ühes servas	min	ei		
38	Kunda Lammasmägi	AI 4284: 479	pistoda?	ktk	kahest otsast		19,9	7,8	kahes servas	?	ei		kitijäänustest ei olnud aru saada
39	Kääpa	AI 4245: 616	kaksik- kooniline nooleots	terve		69,0	9,8	12,7	ühes servas	min	ei		näitusel, väga lühike soon
40	Pärnu jõgi	AI 2760: 6	luueseme ktk	ktk	kahest otsast		11,9	7,4	ühes servas	min	ei		
41	Pärnu jõgi	AI 2760: 9	ahing	ktk	ühest otsast		19,2	7,3	ühes servas	min	ei		
42	Pärnu jõgi	AI 2760: 26	nooleots	ktk	ühest otsast		9,2	6,0	ühes servas	min	ei		
43	Pärnu jõgi	AI 2761: 5	nooleots	ktk	ühest otsast		10,7	6,3	ühes servas	min	ei		kitiproov
44	Pärnu jõgi	AI 2761: 6	nooleots	ktk	ühest otsast		11,2	8,2	ühes servas	jah	ei		kitiproov
45	Rambachi kollektsoon	PäMu 1: A18	nooleots	ktk	ühest otsast		11,5	7,0	ühes servas	jah	ei		üks serv murdunud piki nii, et üks soone servadest on osaliselt murdunud
46	Rambachi kollektsoon	PäMu 1: R24	nooleots	ktk	ühest otsast		6,3	4,9	ühes servas	jah	ei		tipp

Jrk nr	Leiukoht/ kollektsoon	Leiunumber	Eseme liik	Säilivus	Risti- murd	Pikkus (mm)	Laius (mm)	Paksus (mm)	Serva- soon	Kitt	Pistik tera	Pistiktera pikkus (mm)	Märkused
47	Rambachi kollektsoon	PäMu 1: R26, A20	nooleots	ktk	ühest otsast		8,4	5,1	ühes servas	ei	ei		peaaegu terviklik ese, teisel küljel väga madal ilma kitita soon
48	Rambachi kollektsoon	PäMu 1: R27, A21	nooleots	ktk	ühest otsast		12,3	7,8	ühes servas	jah	ei		
49	Glücki kollektsoon	PäMu Gl. 768	nooleots	ktk	ühest otsast		12,9	6,6	ühes servas	jah	ei		
50	Glücki kollektsoon	PäMu 4: A812	nooleots	ktk	ühest otsast		10,2	7,3	kahes servas	ei	ei		peaaegu terviklik ese
51	Glücki kollektsoon	PäMu 4: A816	nooleots	ktk	kahest otsast		13,6	6,7	ühes servas	jah	ei		
52	Glücki kollektsoon	PäMu 4: A1374	nooleots?	ktk	kahest otsast		10,9	8,3	ühes servas	min	ei		kaheosaline soon, kaks soont kõrvuti; kitti vähe
53	Glücki kollektsoon	PäMu 4: A1375	nooleots	ktk	kahest otsast		12,9	6,9	ühes servas	jah	ei		
54	Bliebernichi kollektsoon	PäMu 5: A1552	nooleots	ktk	ühest otsast		11,1	6,3	ühes servas	ei	ei		
55	Pärnu jõgi	PäMu 6: A1868	odaots?	ktk	kahest otsast		13,9	6,3	kahes servas	min	ei		mõlemad sooned natuke katkised, sest eseme üks külg veidi piki katkine
56	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2086	nooleots	terve	ei ole	223,0	12,6	7,1	ühes servas	jah	ei		
57	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2172?	nooleots	terve	ei ole	248,0	10,3	5,0	ühes servas	jah	jah	21,7	
58	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2182	nooleots?	ktk	ühest otsast		12,0	6,4	ühes servas	jah	ei		
59	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2185	odaots?	ktk	ühest otsast		13,0	5,3	ühes servas	min	ei		tipp
60	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2244	nooleots?	ktk	ühest otsast		7,3	6,2	kahes servas	jah	ei		
61	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2294	nooleots?	ktk	ühest otsast		12,5	6,5	ühes servas	jah	ei		
62	Pärnu jõgi	PäMu 6: A2300/26	nooleots?	ktk	kahest otsast		7,4	5,5	ühes servas	jah	ei		

Jrk nr	Leiukoht/ kollektsoon	Leiunumber	Eseme liik	Säilivus	Risti- murd	Pikkus (mm)	Laius (mm)	Paksus (mm)	Serva- soon	Kitt	Pistik tera	Pistiktera pikkus (mm)	Märkused
63	Pärnu jõgi	PäMu 2900: A2301/36	odaots	ktk	ühest otsast		30,4	10,9	ühes servas	ei	ei		
64	Pärnu jõgi	PäMu 2900: A2301/53	nooleots?	ktk	kahest otsast		10,4	6,6	kahes servas	jah	ei		
65	Pärnu jõgi	PäMu: numbrita	nooleots?	ktk	kahest otsast		10,6	8,3	ühes servas	jah	ei		ese kahe katkena

Lühendid:

ktk – katke

min – minimaalselt

Lisa 2. Luust liitesemed Eesti arheoloogiakogudes. Autori fotod.



Foto 1a. Ulbi, pistoda katke. AI 2518: 1.



Foto 1b. Ulbi, pistoda katke. AI 2518: 1, tulekivist pistikterad pistoda servasoones.



Foto 2. Kunda Lammasmägi, ahing. AM A 88: 19.



Foto 3. Kunda Lammasmägi, kaksikkooniline nooleots. AI 1579: 14.



Foto 4. Kunda Lammasmägi, ahinguots. AI 3263: 26.



Foto 5. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 3308: 36.



Foto 6. Kunda Lammasmägi, luueseme katke. AI 3308: 121.



Foto 7. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3308: 175.



Foto 8a. Kunda Lammasmägi, harpuuni katke. AI 3308: 220.



Foto 8b. Kunda Lammasmägi, harpuuni katke. AI 3359: 59.



Foto 9. Kunda Lammasmägi, nooleots? AI 3359: 50.



Foto 10. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3352: 52.



Foto 11. Kunda Lammasmägi, pistoda katke. AI 3359: 134.



Foto 12. Kunda Lammasmägi, pistoda katke. AI 3359: 173.



Foto 13. Kunda Lammasmägi, pistoda katke. AI 3359: 189.



Foto 14. Kunda Lammasmägi, harpuuniots. AI 3410: 17.



Foto 15. Kunda Lammasmägi, luueseme katke. AI 3410: 36.



Foto 16. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 133.



Foto 17. Kunda Lammasmägi, pistoda katke. AI 3410: 190.



Foto 18. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke. AI 3410: 295.



Foto 19. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 400.



Foto 20. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 3410: 422.



Foto 21. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 3410: 435.



Foto 22. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 3410: 509.



Foto 23. Kunda Lammasmägi, pistoda katke. AI 3410: 561.



Foto 24. Kunda Lammasmägi, ahinguotsa katke. AI 3410: 609.



Foto 25. Kunda Lammasmägi, pistodaa katke? AI 3410: 655.



Foto 26. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 678.



Foto 27. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 742.



Foto 28. Kunda Lammasmägi, kaksikkooniline nooleots. AI 3410: 750.



Foto 29. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke. AI 3410: 766.



Foto 30. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 785.



Foto 31. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 819.



Foto 32. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 909.



Foto 33. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 3410: 1106.



Foto 34. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke. AI 4011: 554a.



Foto 35. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke. AI 4011: 554b.



Foto 36. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 4284: 322.



Foto 37. Kunda Lammasmägi, nooleotsa katke? AI 4284: 395.



Foto 38. Kunda Lammasmägi, pistoda katke? AI 4284: 479.



Foto 39. Kääpa, kaksikkooniline nooleots. AI 4245: 616.



Foto 40. Pärnu jõe alamjooks, luueseme katke. AI 2760: 6.



Foto 41. Pärnu jõe alamjooks, ahinguots. AI 2760: 9.



Foto 42. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. AI 2760: 26.



Foto 43. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. AI 2761: 5.



Foto 44. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. AI 2761: 6.



Foto 45. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PäMu 1: A18.

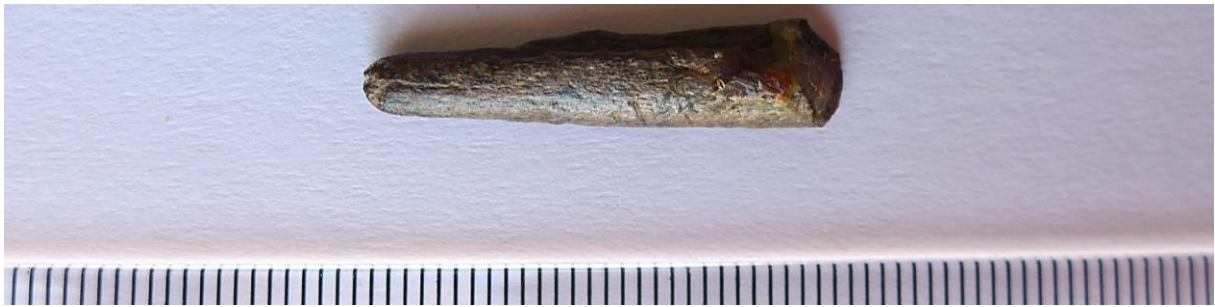


Foto 46. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 1: R24.

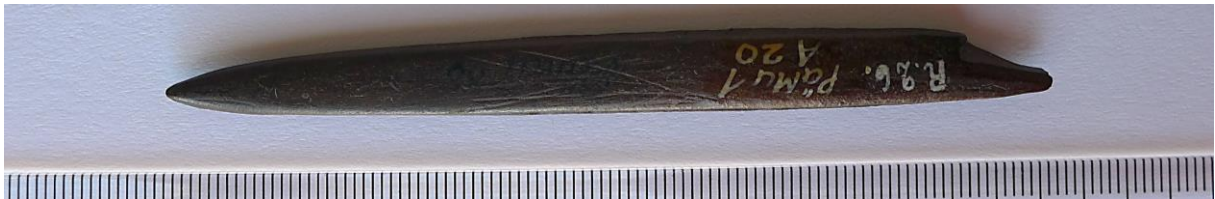


Foto 47. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 1: R26, A20.



Foto 48. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 1: R27, A21.

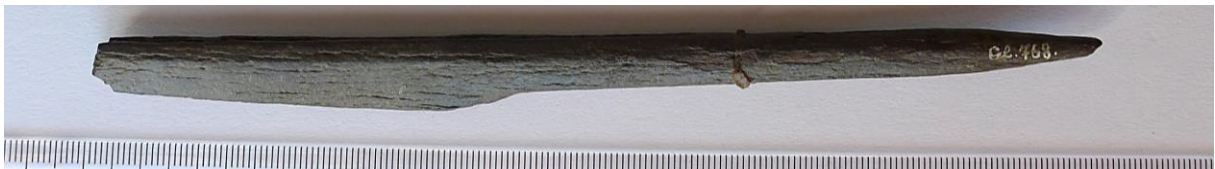


Foto 49. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu, Gl. 768.

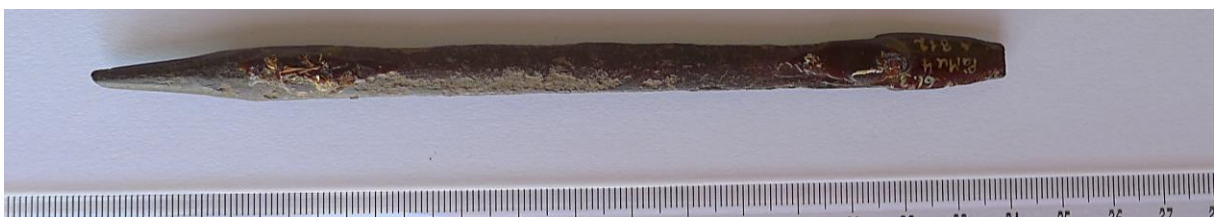


Foto 50. Pärnu jõe alamjooks, nooleots. PāMu 4: A812.

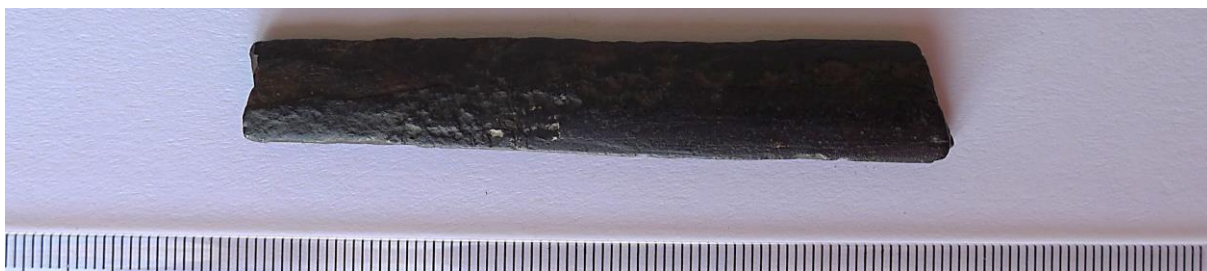


Foto 51. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 4: A816.



Foto 52. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 4: A1374.



Foto 53. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 4: A1375.

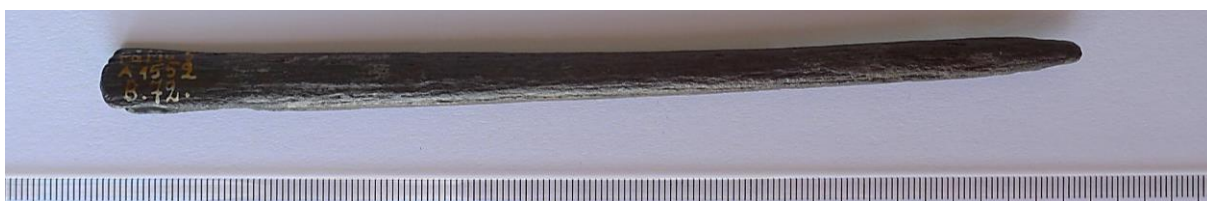


Foto 54. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke. PāMu 5: A1552.



Foto 55. Pärnu jõe alamjooks, odaotsa katke? PāMu 6: A1868.

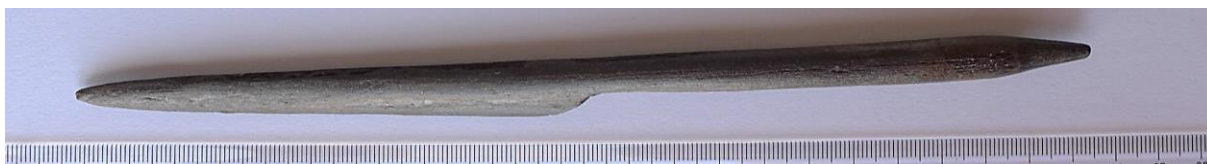


Foto 56. Pärnu jõe alamjooks, nooleots. PāMu 6: A2086.

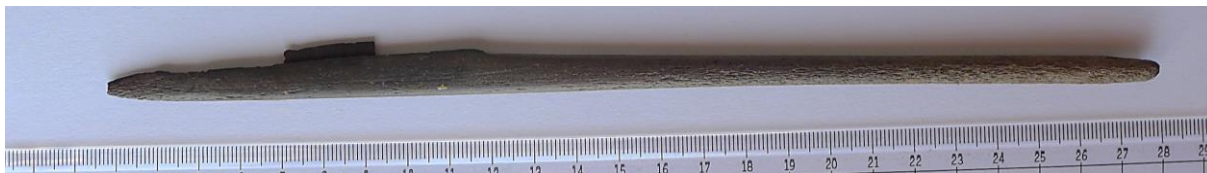


Foto 57. Pärnu jõe alamjooks, nooleots. PāMu 6: A2172?

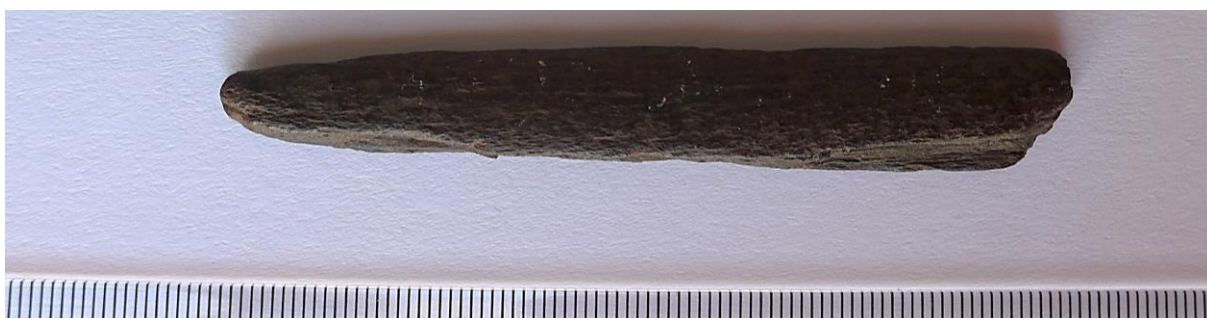


Foto 58. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 6: A2182.



Foto 59. Pärnu jõe alamjooks, odaotsa katke? PāMu 6: A2185.



Foto 60. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 6: A2244.



Foto 61. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 6: A2294.



Foto 62. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 6: A2300/26.



Foto 63. Pärnu jõe alamjooks, odaotsa katke. PāMu 2900: A2301/ 36.



Foto 64. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katke? PāMu 2900: A2301/ 53.



Foto 65. Pärnu jõe alamjooks, nooleotsa katked? PāMu, ilma numbrita.

Lisa 3. Eesti arheoloogilises materjalis leiduvate liitnooleotste tüübid (M. Žilini järgi).

nooleotsa number	tüüp
AI 1579: 14	2
AI 3308: 36	1
AI 3359: 50	3
AI 3410: 295	3?
AI 3410: 422	1 või 3
AI 3410: 435	3?
AI 3410: 509	3?
AI 3410: 750	2
AI 3410: 766	3?
AI 4011: 554a	1 või 3
AI 4011: 554b	1?
AI 4245: 616	2
AI 4284: 322	1?
AI 4284: 395	1 või 3
AI 2760: 26	4
AI 2761: 5	1 või 3
AI 2761: 6	5
PäMu 1: A18	3?
PäMu 1: R24	3?
PäMu 1: R26, A20	3?
PäMu 1: R27, A21	3?
PäMu 4: A812	4
PäMu 4: A816	3?
PäMu 4: A1374	3?
PäMu 4: A1375	3?
PäMu 5: A1552	1 või 3
PäMu 6: A2086	5
PäMu 6: A2172?	1 või 3
PäMu 6: A2182	3?
PäMu 6: A2244	1 või 3
PäMu 6: A2294	3?
PäMu 6: A2300/26	3?
PäMu 2900: A2301/53	3?
PäMu ilma numbrita	1?
PäMu Gl. 768	5

Lisa 4. Kitiproovide nimekiri ning ATR-FT-IR spektromeetriga teostatud mõõtmistulemused.

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
Eesti kitiproovid							
1	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 173	pistoda	83,51	uhmerdamata		
2	Kunda Lammasmägi	AI 3359: 189	pistoda	86,97	uhmerdamata		
3	Kunda Lammasmägi	AI 3410: 561	pistoda	-	uhmerdamata	97,98 % mesilasvaha	
4	Pärnu jõgi	AI 2761: 5A	nooleots	44,69	uhmerdamata	tselluloosnitraat, kaltsiumfosfaat	
5	Pärnu jõgi	AI 2761: 5B	nooleots	-	uhmerdamata	tselluloosnitraat	
6	Pärnu jõgi	AI 2761: 6	nooleots	-	uhmerdamata	tselluloosnitraat	
7	Pulli	AI 4476: 1042	pistiktera küljest	84,71	uhmerdamata		
8	Ulbi	AI 2518: 1	pistiktera küljest	90,48	uhmerdamata		
Valgevene kitiproovid							
9	Aziarnoje 2B	KP 5773: VP 373	nooleots	70,23	uhmerdamata	kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat, silikaadid	
10	Aziarnoje 2B	KP 5788: VP 399	nooleots	86,53	uhmerdamata		
11	Aziarnoje 2B	KP 5788: VP 401	nooleots	72,35	uhmerdamata	kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat	
12	Aziarnoje 2B	KP 5788: VP 403	pistoda	91,02	uhmerdamata		
13	Smargon	1	pistoda soonest; ühel pool soon, sees säilinud kitti	93,19	uhmerdamata		
Venemaa kitiproovid							
14	Beregovaja 2	1	nooleotsa soonest	89,06	uhmerdatud		IV kultuurkiht, keskmesoliitikum

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
15	Šagara järv	2	tulekivist pistikteradega otsiku soonest	88,64	uhmerdatud		
16	Šagara järv	3	pistikteradeta otsiku soonest	48,72	uhmerdamata	74,53 % luu (kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat), õlilipiidi segu (võib-olla on kasetõrv juures)	
17	Šagara järv	4	pistoda soonest	89,19	uhmerdamata		
18	Šaitanskoje järv II	1	keraamikalt	47,38	uhmerdamata	kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat, silikaadid, õlilipiidi segu (võib-olla on kasetõrv juures)	
19	Šigir	1 (CM 8973 AIII-229)	nooleotsa soonest	88,48	uhmerdatud		
20	Šigir	2 (CM 8973 AIII-228)	nooleotsa soonest	89,89	uhmerdatud		
21	Šigir	3 (CM 8976 AIII-909)	nooleotsa soonest	87,46	uhmerdatud		
22	Šigir	4 (CM 8985 AIII-1121)	nooleotsa soonest	88,83	uhmerdatud		
23	Šigir	5 (CM 8972 AIII-503)	nooleotsa soonest	86,34	uhmerdatud		
24	Šigir	6 (CM 8973 AIII-225)	nooleotsa soonest	88,64	uhmerdatud		
25	Šigir	7 (CM 8973 AIII-269)	nooleotsa soonest	88,47	uhmerdatud		
26	Šigir	8A (CM 8979 AIII-661)	nooleotsa soonest	51,89	uhmerdatud	silikaadid, õlilipiidi segu (võib-olla on kasetõrv juures)	
27	Šigir	8B (CM 8979 AIII-661)	nooleotsa soonest	50,03	uhmerdatud	silikaadid, õlilipiidi segu (võib-olla on kasetõrv juures)	
28	Šigir	9 (CM 8976 AIII-983/2)	nooleotsa soonest	90,13	uhmerdatud		

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
29	Šigir	10 (CM 8972 AIII-482)	nooleotsa soonest	86,66	uhmerdatud		
30	Šigir	11 (CM 8972 AIII-484)	nooleotsa soonest	87,46	uhmerdatud		
31	Šigir	12 (CM 8972 AIII-501)	nooleotsa soonest	89,56	uhmerdatud		
32	Šigir	13 (CM 8972 AIII-489)	nooleotsa soonest	88,58	uhmerdatud		
33	Šigir	14 (CM 8973 AIII-236)	nooleotsa soonest	90,36	uhmerdatud		
34	Šigir	15 (CM 8976 AIII-910)	nooleotsa soonest	87,75	uhmerdatud		
35	Šigir	16 (CM 8972 AIII-486)	nooleotsa soonest	90,01	uhmerdatud		
36	Šigir	17 (CM 8972 AIII-502)	nooleotsa soonest	88,06	uhmerdatud		
37	Šigir	18 (CM 8985 AIII-1118)	nooleotsa soonest	87,74	uhmerdatud		
38	Šigir	19 (CM 8975 AIII-1148)	nooleotsa soonest	91,17	uhmerdatud		
39	Šigir	20 (CM 8972 AIII-487)	nooleotsa soonest	87,61	uhmerdatud		
40	Šigir	21 (CM 8977 AIII-612)	nooleotsa soonest	86,66	uhmerdatud		
41	Šigir	22 (CM 8985 AIII-1125)	mammuti roidest tehtud pistoda soonest	90,68	uhmerdatud		
42	Šigir	23 (CM 8985 AIII-1125)	mammuti roidest tehtud pistoda soonest	81,90	uhmerdatud		
43	Šigir	24 (CM 8973 AIII-298)	üheteralise noa soonest	84,52	uhmerdatud		heledad tükid
44	Šigir	5 (A 634/12)	otsiku soonest	84,26	uhmerdamata		

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
45	Veretje I	1	komplekseseme soonest	89,77	uhmerdatud		
46	Veretje I	2	komplekseseme soonest	92,83	uhmerdatud		
47	Veretje I	3	komplekseseme soonest	73,25	uhmerdatud	kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat, silikaadid	väga vähe proovi
48	Veretje I	4	komplekseseme soonest	88,68	uhmerdatud		
49	Veretje I	5	komplekseseme soonest	91,31	uhmerdatud		
50	Veretje I	6	komplekseseme soonest	91,66	uhmerdatud		
51	Veretje I	7	komplekseseme soonest	90,44	uhmerdatud		
52	Veretje I	8	komplekseseme soonest	91,43	uhmerdatud		
53	Veretje I	9	komplekseseme soonest	92,55	uhmerdatud		
54	Veretje I	10	komplekseseme soonest	89,42	uhmerdatud		
55	Veretje I	11	komplekseseme soonest	88,74	uhmerdatud		
56	Veretje I	12	komplekseseme soonest	89,54	uhmerdatud		
57	Veretje I	13A	komplekseseme soonest	-	uhmerdatud	83,86% luu (kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat)	tumedad tükid
58	Veretje I	13B	komplekseseme soonest	-	uhmerdatud	67,95% luu (kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat), silikaadid	heledad tükid
59	Volodarõ	1A	põdra skulptuurilt	-	uhmerdamata	92,56% luu (kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat)	heledad tükid; neoliitikum
60	Volodarõ	1B	põdra skulptuurilt	-	uhmerdatud	spekter ei tulnud välja, uuesti mõõta ei saanud	tumedad tükid; väga vähe proovi; neoliitikum
61	Stanovoje IV	1	komplekseseme soonest	85,73	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 252
62	Stanovoje IV	2	komplekseseme soonest	88,43	uhmerdamata		p. 3, kiht III
63	Stanovoje IV	3	komplekseseme soonest	85,95	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 112
64	Stanovoje IV	4	komplekseseme soonest	87,01	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 260
65	Stanovoje IV	5	komplekseseme soonest	85,67	uhmerdamata		p. 3, kiht III
66	Stanovoje IV	6	komplekseseme soonest	81,38	uhmerdamata		

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
67	Stanovoje IV	7	komplekseseme soonest	78,41	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 272
68	Stanovoje IV	8	komplekseseme soonest	90,12	uhmerdamata		p. 3, kiht III (?), ruut 78
69	Stanovoje IV	9	komplekseseme soonest	92,75	uhmerdamata		p. 3, kiht III (?), ruut 101
70	Stanovoje IV	10	terve pistoda	82,27	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 16
71	Stanovoje IV	11	terve jahinuga	86,58	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 117
72	Stanovoje IV	12	komplekseseme soonest	86,56	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 3
73	Stanovoje IV	13	nooleots	79,43	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 11
74	Stanovoje IV	14	komplekseseme soonest	85,84	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 115
75	Stanovoje IV	15	komplekseseme soonest	82,86	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 245
76	Stanovoje IV	16	odaotsa katke	88,73	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 206
77	Stanovoje IV	17	komplekseseme soonest	90,15	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 30
78	Stanovoje IV	18	komplekseseme soonest	65,39	uhmerdamata	kaltsiumfosfaat, kaltsiumkarbonaat, sarnaseid neeldumisi ka PVA-le	p. 2, kiht III, ruut 72
79	Stanovoje IV	19	komplekseseme soonest	85,10	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 82
80	Stanovoje IV	20	komplekseseme soonest	89,94	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 4
81	Stanovoje IV	21	terve nooleots	87,94	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 74
82	Stanovoje IV	22	komplekseseme soonest	-	uhmerdamata	83,86% PVA	p. 2, kiht III, ruut 66
83	Stanovoje IV	23	närimiskumm?	88,97	uhmerdamata		p. 3, segatud kiht III?
84	Stanovoje IV	24	komplekseseme soonest	85,09	uhmerdamata		p. 3, kiht III?
85	Stanovoje IV	25	komplekseseme soonest	90,63	uhmerdamata		p. 3, segatud kiht III, ruut 72
86	Stanovoje IV	26	komplekseseme soonest	90,40	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 74
87	Stanovoje IV	27	komplekseseme soonest	-	uhmerdamata	tundmatu materjal, mis vajab analüüsimist mõne teise analüüsimetodiga	p. 4, kiht III, ruut 40

Jrk nr	Objekti nimi	Proovi nr	Eseme info	Kasetõrva võrdlusspektriga kattuvuse %	Proovi töötlus	Muu vaste, lisand	Info, märkused, kultuurkiht
88	Stanovoje IV	28	komplekseseme soonest	-	uhmerdamata	silikaadid	p. 2, kiht III, ruut 117
89	Stanovoje IV	29	komplekseseme soonest	85,41	uhmerdamata		p. 3, kiht III?, ruut 155
90	Stanovoje IV	30	komplekseseme soonest	92,11	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 99
91	Stanovoje IV	31	komplekseseme soonest	89,36	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 24
92	Stanovoje IV	32	komplekseseme soonest	90,79	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 75
93	Stanovoje IV	33	komplekseseme soonest	91,49	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 90
94	Stanovoje IV	34	komplekseseme soonest	88,71	uhmerdamata		p. 4, kiht III, ruut 62
95	Stanovoje IV	35	komplekseseme soonest	90,58	uhmerdamata		p. 3, segatud kiht III?, ruut 111
96	Stanovoje IV	36	komplekseseme soonest	91,30	uhmerdamata		p. 3, kiht III, ruut 176
97	Stanovoje IV	37	komplekseseme soonest	89,15	uhmerdamata		p. 2, kiht III, ruut 56
98	Stanovoje IV	38	komplekseseme soonest	89,67	uhmerdamata		p. 3, kiht III?, ruut 10

Lisa 5. Infrapunaspektromeetriga mõõdetud kitiproovide leiukohad.

Aluskaart: <http://ontheworldmap.com/russia/large-detailed-map-of-russia-with-cities-and-towns.html>, autori töötlus.



Kaardi legend:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------|
| 1) Kunda Lammasmägi | 7) Stanovoje IV |
| 2) Pärnu jõe alamjooks, sh Pulli | 8) Šagara järv |
| 3) Ulbi | 9) Volodarõ |
| 4) Smargon | 10) Šaitanskoje järv II |
| 5) Aziarnoje 2B | 11) Beregovaja 2 |
| 6) Veretje I | 12) Šigir |

Lisa 6. Kitiproovid, nende ettevalmistamine ja mõõtmine. Autori fotod.

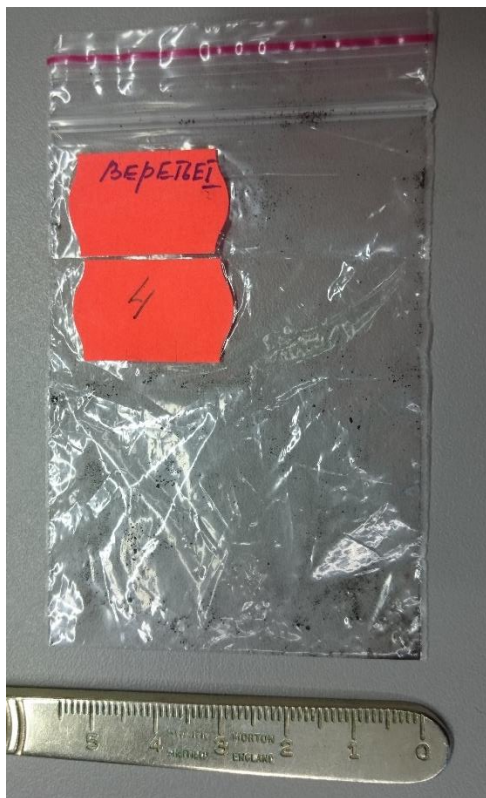


Foto 1. Veretje I proov nr 4 enne analüüsimist.



Foto 2. Šigiri proov nr 9 enne analüüsimist.

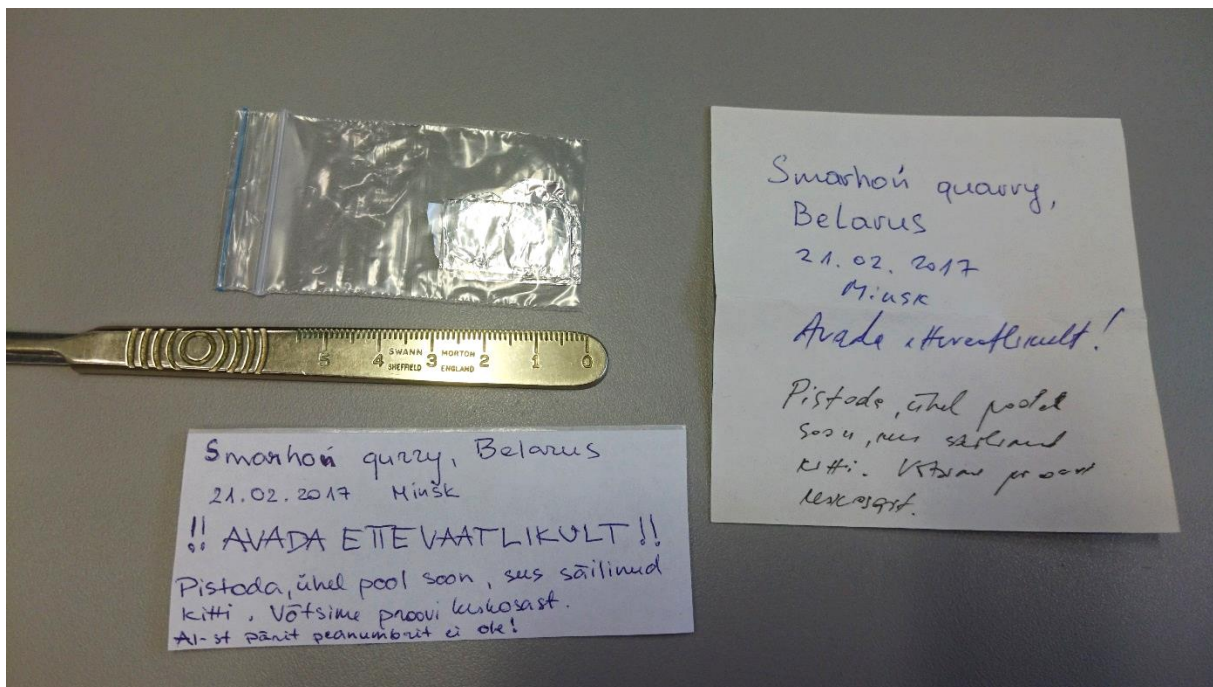


Foto 3. Smargoni proov enne analüüsimist.

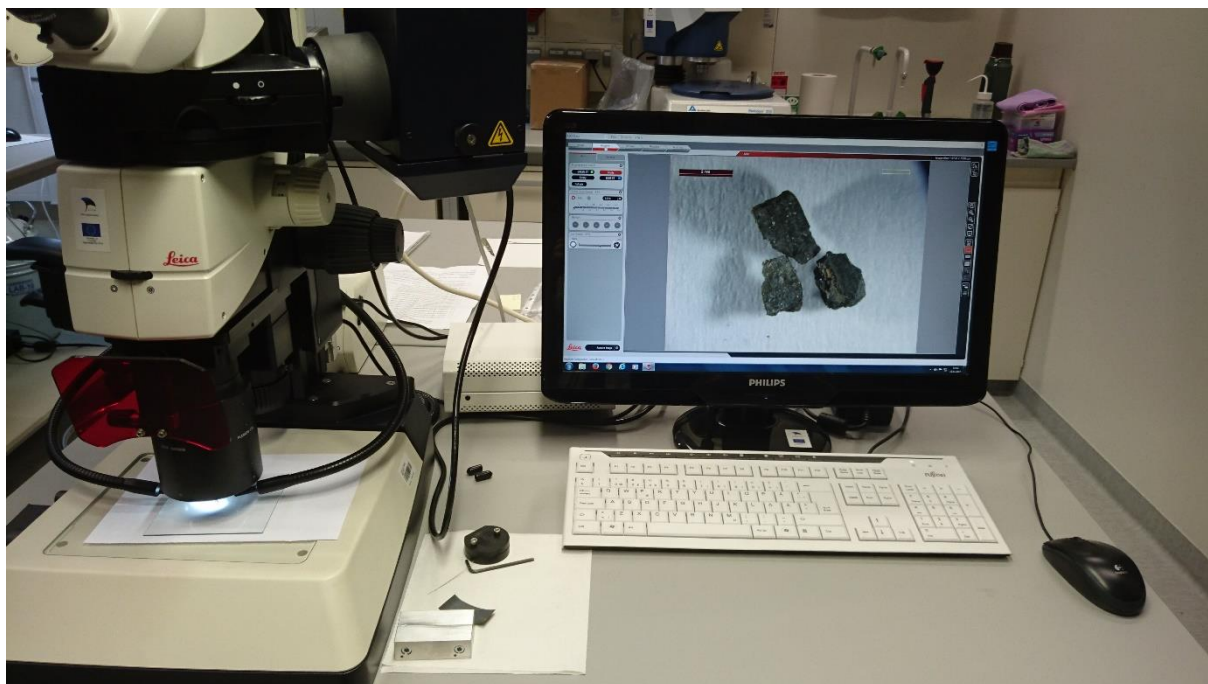


Foto 4. Leica M165 FC optilise stereomikroskoobiga piltide tegemine.

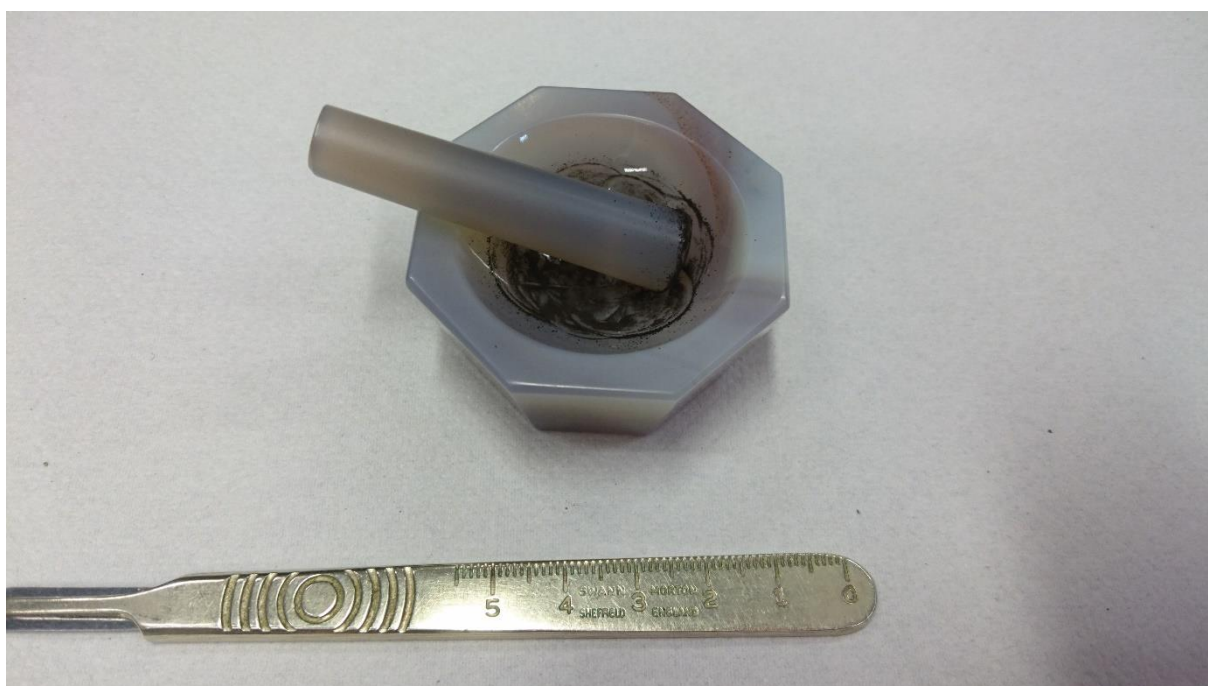


Foto 5. Ahhaatuhmrise uhmerdatud proov.



Foto 6. Proovide mõõtmine ATR-FT-IR spektromeetriga.

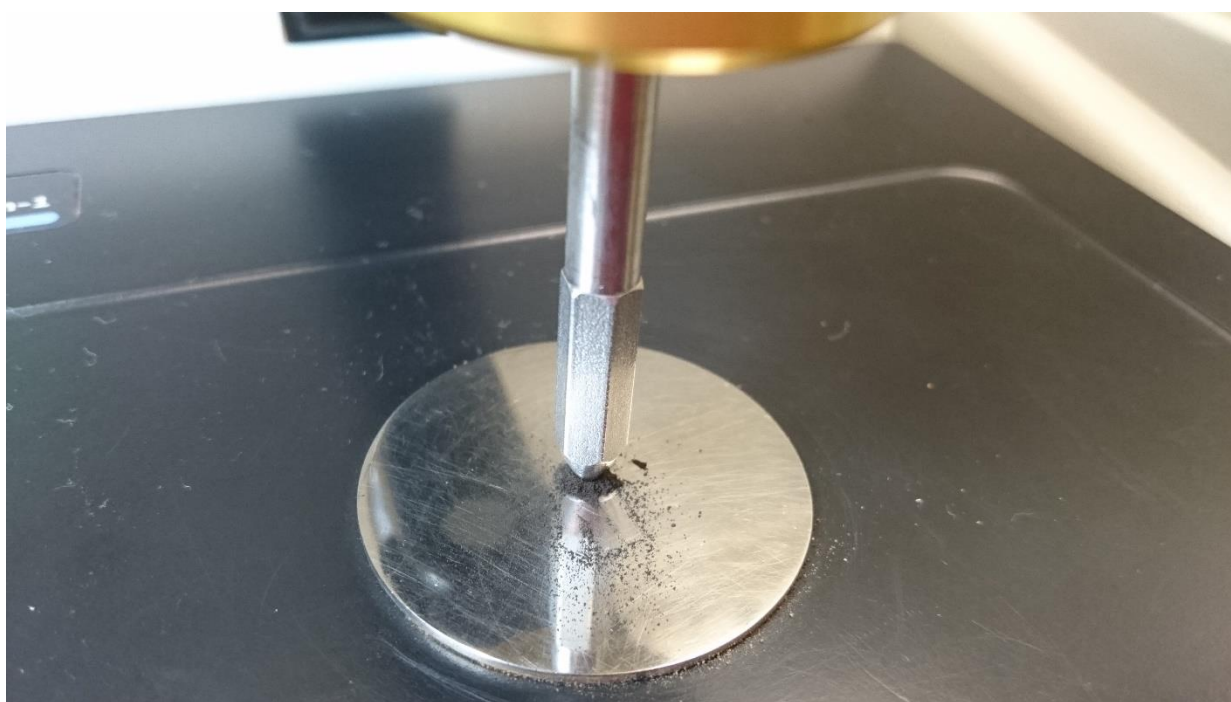


Foto 7. Proov ATR-FT-IR spektromeetri pressi all.

Lisa 7. Leica M165 FC optilise stereomikroskoobi pildid kitiproovidest. Autori fotod.



Foto 1. Šagara proov 2.



Foto 2. Veretje I proov 1.

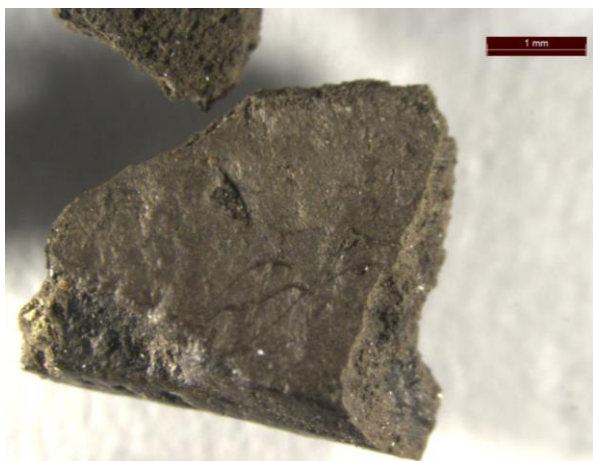


Foto 3. Veretje I proov 5.



Foto 4. Veretje I proov 8.



Foto 5. Veretje I proov 11.



Foto 6. Veretje I proov 12.



Foto 7. Veretje I proov 13.



Foto 8. Volodarõ proov 1.



Foto 9. Šagara proov 3.



Foto 10. Šigiri proov 5 (A 634/12).



Foto 11. Šaitanskoje proov 1.



Foto 12. Šigiri proov 4.



Foto 13. Šigiri proov 5.



Foto 14. Šigiri proov 10.



Foto 15. Šigiri proov 11.



Foto 16. Šigiri proov 12.



Foto 17. Šigiri proov 13.



Foto 18. Šigiri proov 14.



Foto 19. Šigiri proov 16.



Foto 20. Šigiri proov 17.



Foto 21. Šigiri proov 19.



Foto 22. Šigiri proov 20.



Foto 23. Šigiri proov 21.



Foto 24. Šigiri proov 22.



Foto 25. Šigiri proov 23.



Foto 26. Šigiri proov 24.



Foto 27. Beregovaja 2 proov 1.



Foto 28. Smargoni proov 1.



Foto 29. Kunda Lammasmäe proov AI 3359: 173.

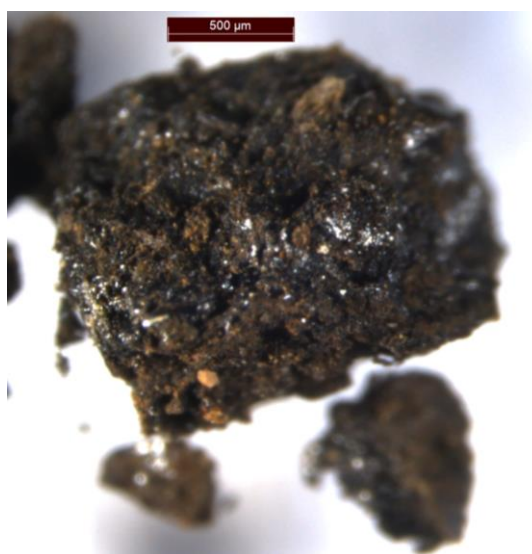


Foto 30. Kunda Lammasmäe proov AI 3359: 189.



Foto 31. Kunda Lammasmäe proov AI 3410: 561.



Foto 32. Pärnu jõe alamjooksu proov AI 2761: 5.

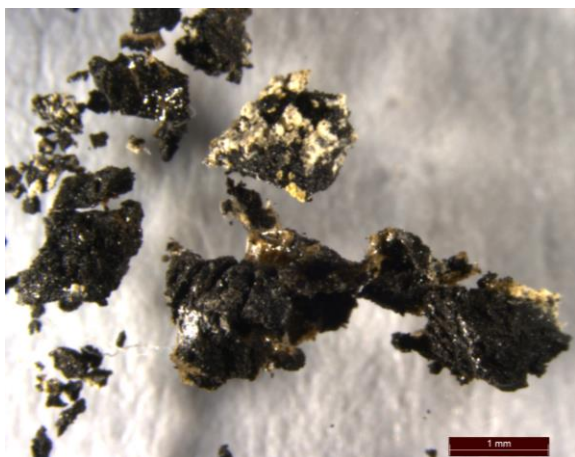


Foto 33. Pärnu jõe alamjooksu proov AI 2761: 6.



Foto 34. Aziarnoje proov KP 5788: VP 399.



Foto 35. Aziarnoje proov KP 5788: VP 401.

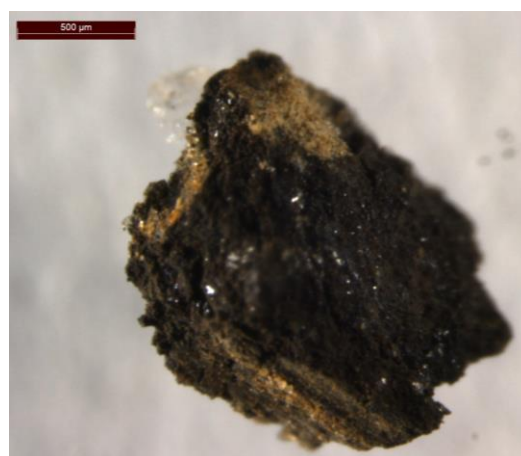
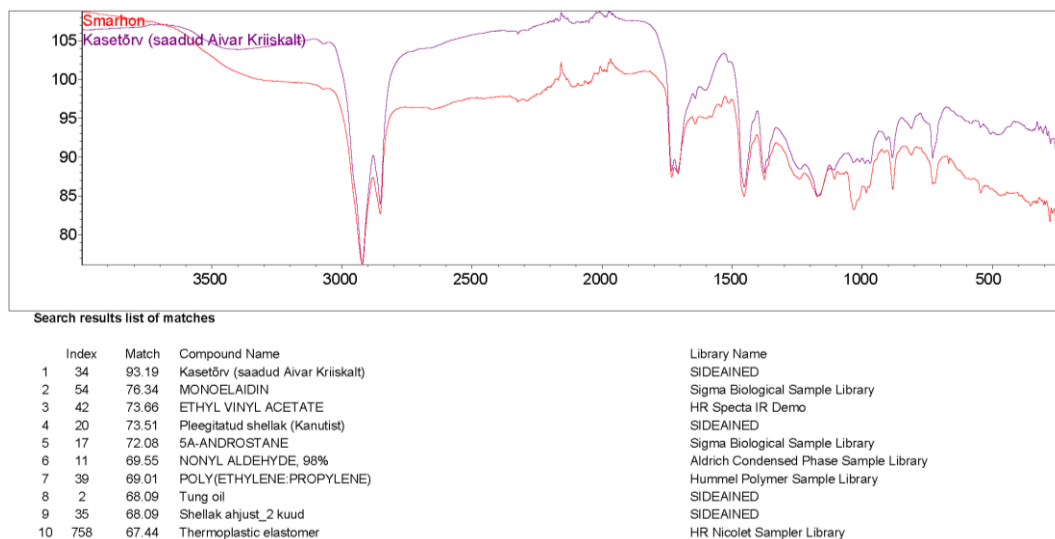
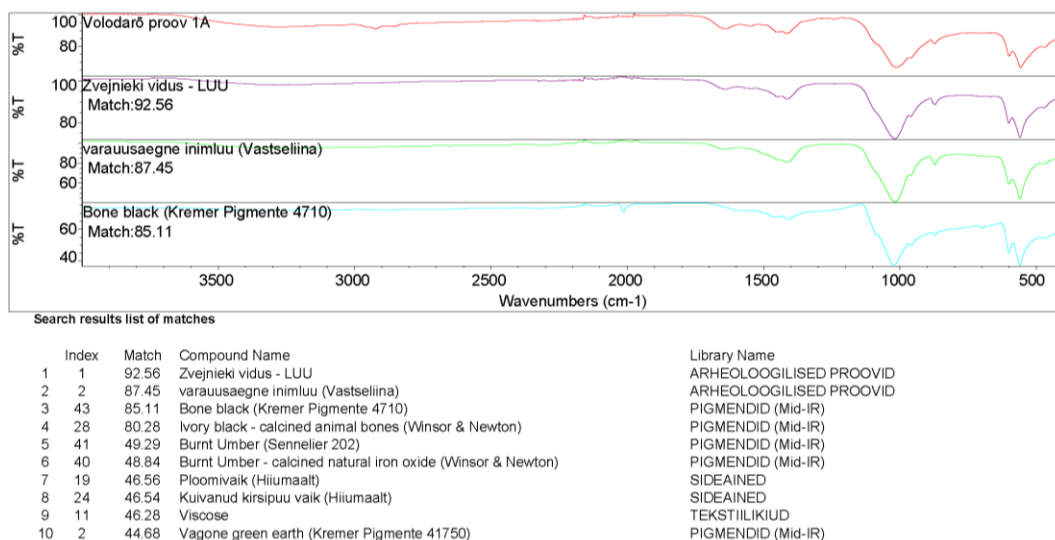


Foto 36. Aziarnoje proov KP 5788: VP 403.

Lisa 8. IR spektrid ja OMNIC programmis kitiproovide IR spektrite kattuvused võrdlusspektritega.



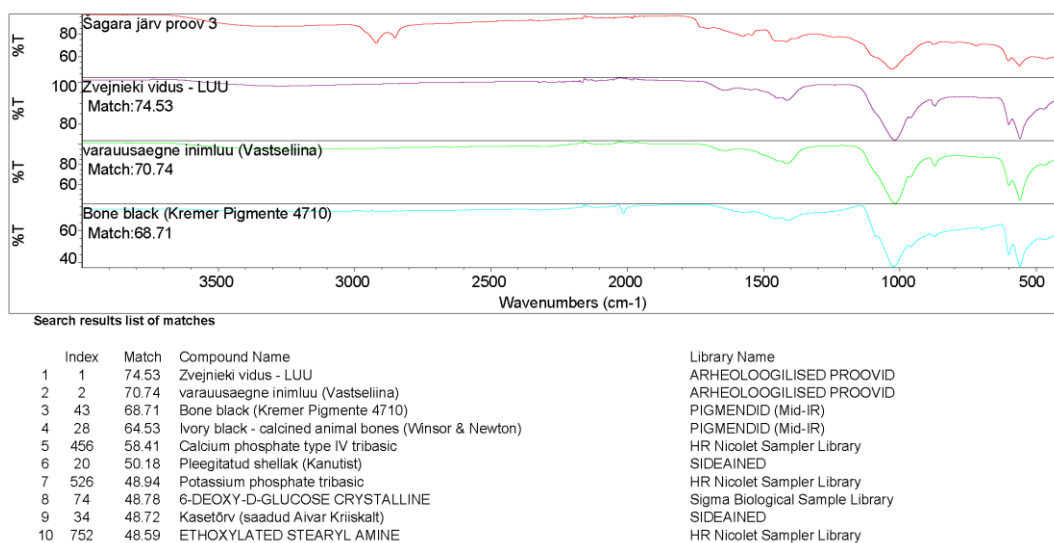
Joonis 1. OMNIC programmis Smargoni proovi IR spektri kattuvus kasetõrva võrdlusspektriga.



Joonis 2. OMNIC programmis Volodarõ 1A proovi IR spektri kattuvus luu võrdlusspektritega.



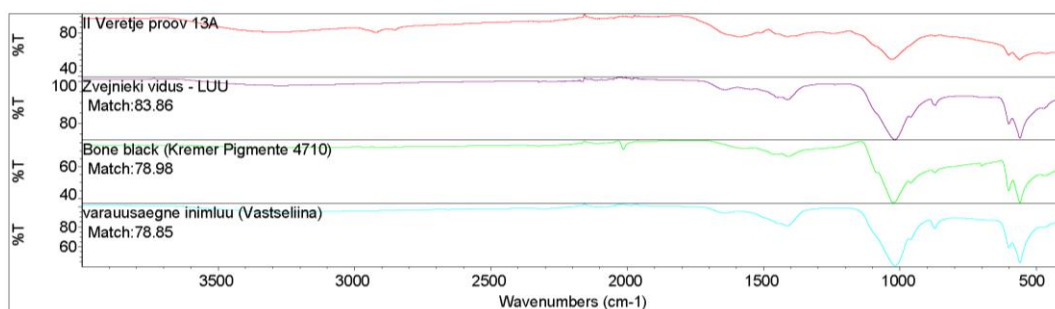
Joonis 3. Šagara järv proovi 3 IR spekter, milles on märgatavad neeldumised lainearvude 1028 cm^{-1} , 601 cm^{-1} ja 561 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumfosfaadile. Samuti on täheldatavad võnkumised lainearvude 1417 cm^{-1} ja 873 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumkarbonaadile. Need on omakorda omased luule/apatiidile. Lisaks on IR spektris lai OH neeldumine lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} , keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumised lainearvudel 2919 cm^{-1} ja 2850 cm^{-1} ja deformatsioonvõnkumised lainearvudel 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 720 cm^{-1} . Madala intensiivsusega karbonüülühma valentsvõnkumised asuvad lainearvudel 1734 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , mis võiksid viidata estri-tüüpi ainetele ja lipiididele ning need omakorda kasetõrvale.



Joonis 4. OMNIC programmis Šagara järv proovi 3 IR spektri kattuvus luu võrdlusspektritega.



Joonis 5. Veretje I proovi 13A IR spekter, milles on selgelt märgatavad neeldumised lainearvude 1029 cm^{-1} , 601 cm^{-1} ja 561 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumfosfaadile ning võnkumised lainearvude 1412 cm^{-1} ja 871 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumkarbonaadile.



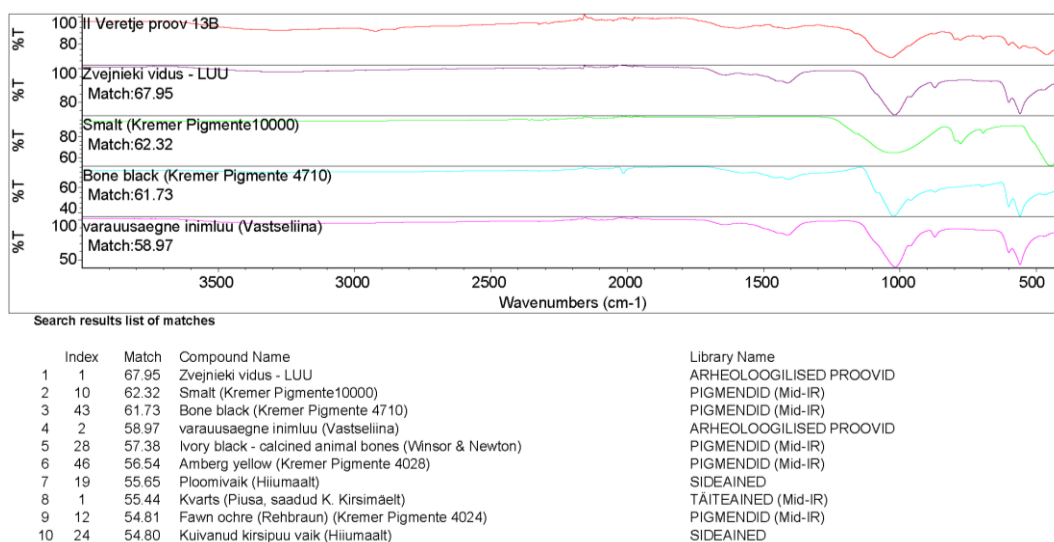
Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name	
1	83.86	Zvejnieki vidus - LUU	ARHEOLOOGILISED PROOVID	
2	43	78.98	Bone black (Kremer Pigmente 4710)	PIGMENDID (Mid-IR)
3	2	78.85	varauusaegne inimluu (Vastseliina)	ARHEOLOOGILISED PROOVID
4	28	75.40	Ivory black - calcined animal bones (Winsor & Newton)	PIGMENDID (Mid-IR)
5	11	58.80	Viscose	TEKSTIILIKIUD
6	19	58.58	Ploomivaik (Hiiumaalt)	SIDEAINED
7	24	58.13	Kuivanud kirsipuu vaik (Hiiumaalt)	SIDEAINED
8	37	54.21	BENTONITE (brown)	HR Spectra IR Demo
9	40	53.58	Burnt Umber - calcined natural iron oxide (Winsor & Newton)	PIGMENDID (Mid-IR)
10	40	49.77	CELLOPHANE	Hummel Polymer Sample Library

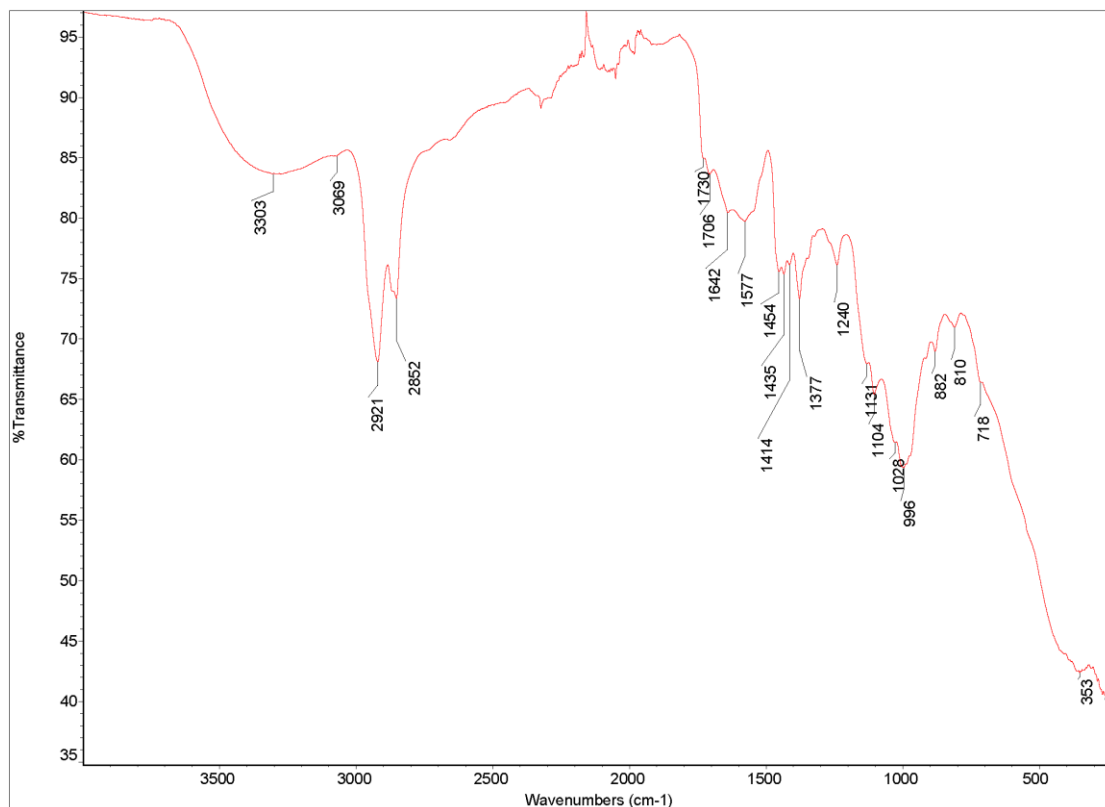
Joonis 6. OMNIC programmis Veretje I proovi 13A IR spektri kattuvus luu võrdlusspektritega.



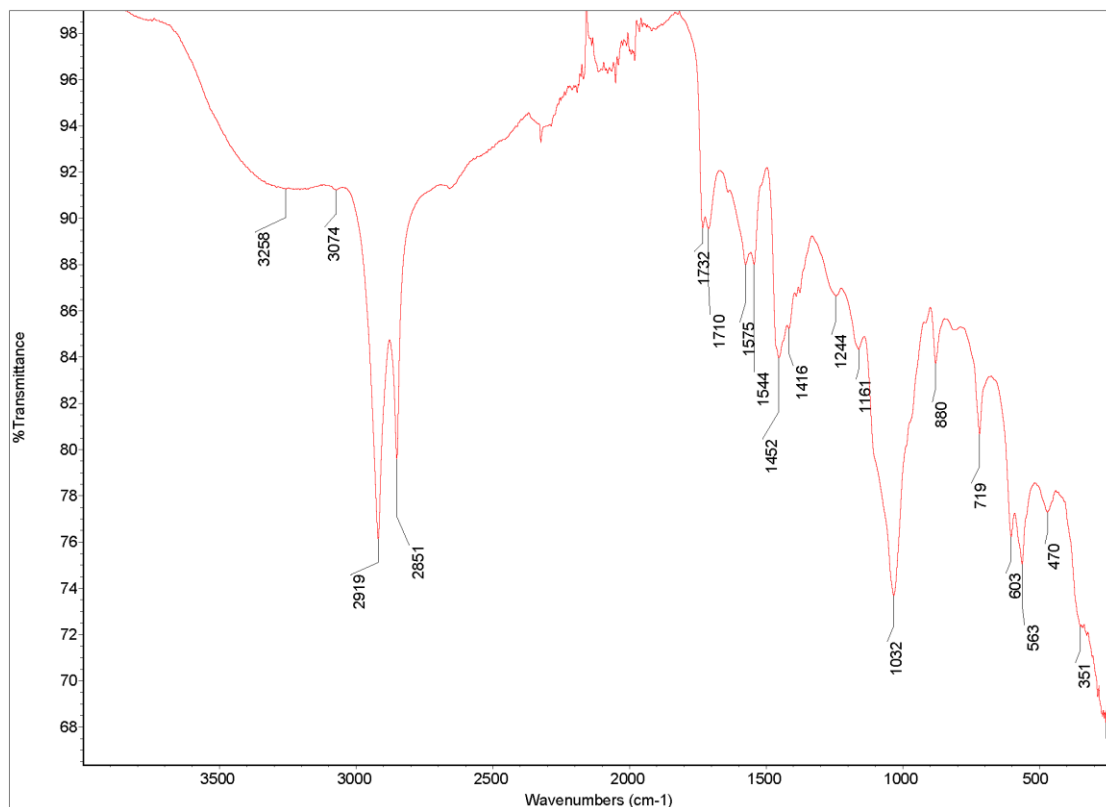
Joonis 7. Veretje I proovi 13B IR spekter, milles on selgelt märgatavad neeldumised lainearvude 1031 cm^{-1} , 601 cm^{-1} ja 561 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumfosfaadile ning võnkumised lainearvude 1417 cm^{-1} ja 875 cm^{-1} juures, mis viitab kaltsiumkarbonaadile. Need viitavad omakorda luule/apatiidile. Samuti on IR spektris täheldatavad ka silikaatidele omased võnkumised lainearvude 797 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 461 cm^{-1} ja 395 cm^{-1} juures.



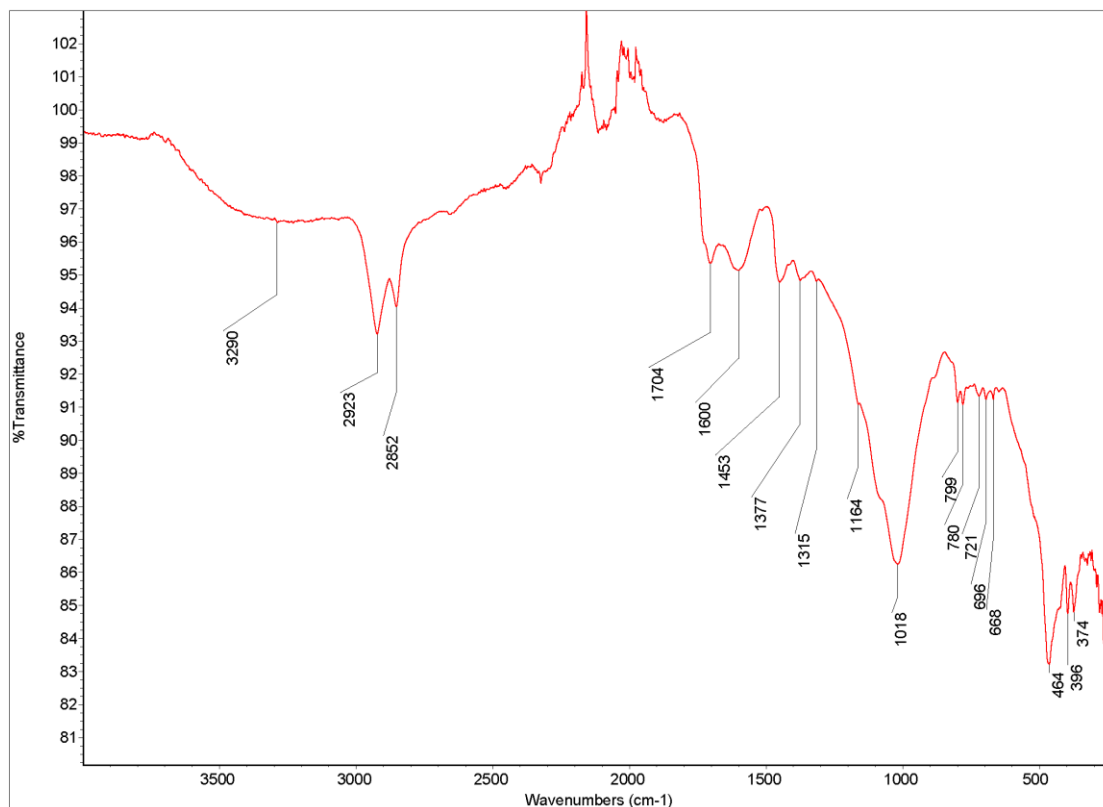
Joonis 8. OMNIC programmis Veretje I proovi 13B IR spektri kattuvus luu võrdlusspektritega.



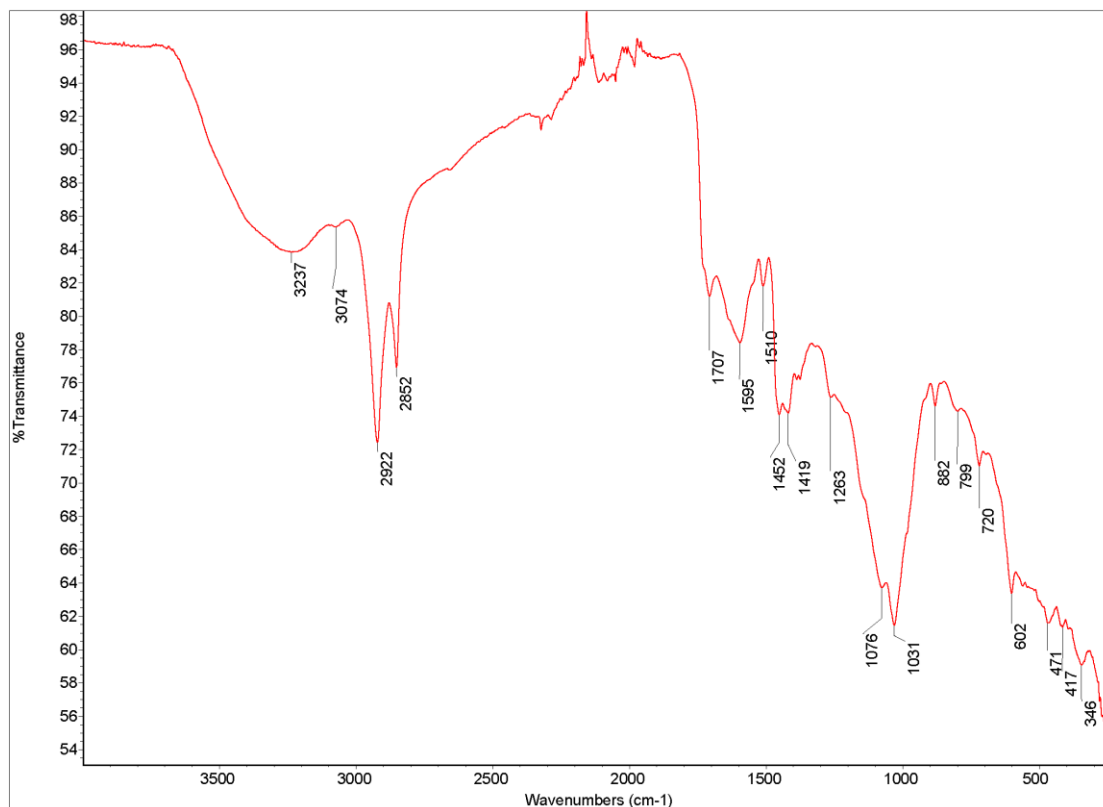
Joonis 9. Aziarnoje proovi KP 5773: VP 373 IR spekter, milles on kasetõrvale vihjavad neeldumised (lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, madala intensiivsusega võnkumine 3069 cm^{-1} juures, keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumised lainearvude 2921 cm^{-1} ja 2852 cm^{-1} juures, madala intensiivsusega C=O võnkumised lainearvudel 1730 cm^{-1} , 1706 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumised 1454 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} ja 718 cm^{-1} juures. Lisaks on IR spektris neeldumised lainearvudel 1414 cm^{-1} ja 882 cm^{-1} , mis viitab kaltsiumkarbonaadile, neeldumine lainearvu 1642 cm^{-1} juures, mis vihjab proteiinile. Need omakorda viitavad luule/apatiidile. Kuna IR spektris esineb lai neeldumiste ala lainearvude vahemikus umbes $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ja võnkumised lainearvudel 1104 cm^{-1} ning 996 cm^{-1} juures, siis võib arvata, et juures on veel silikaatseid lisandeid.



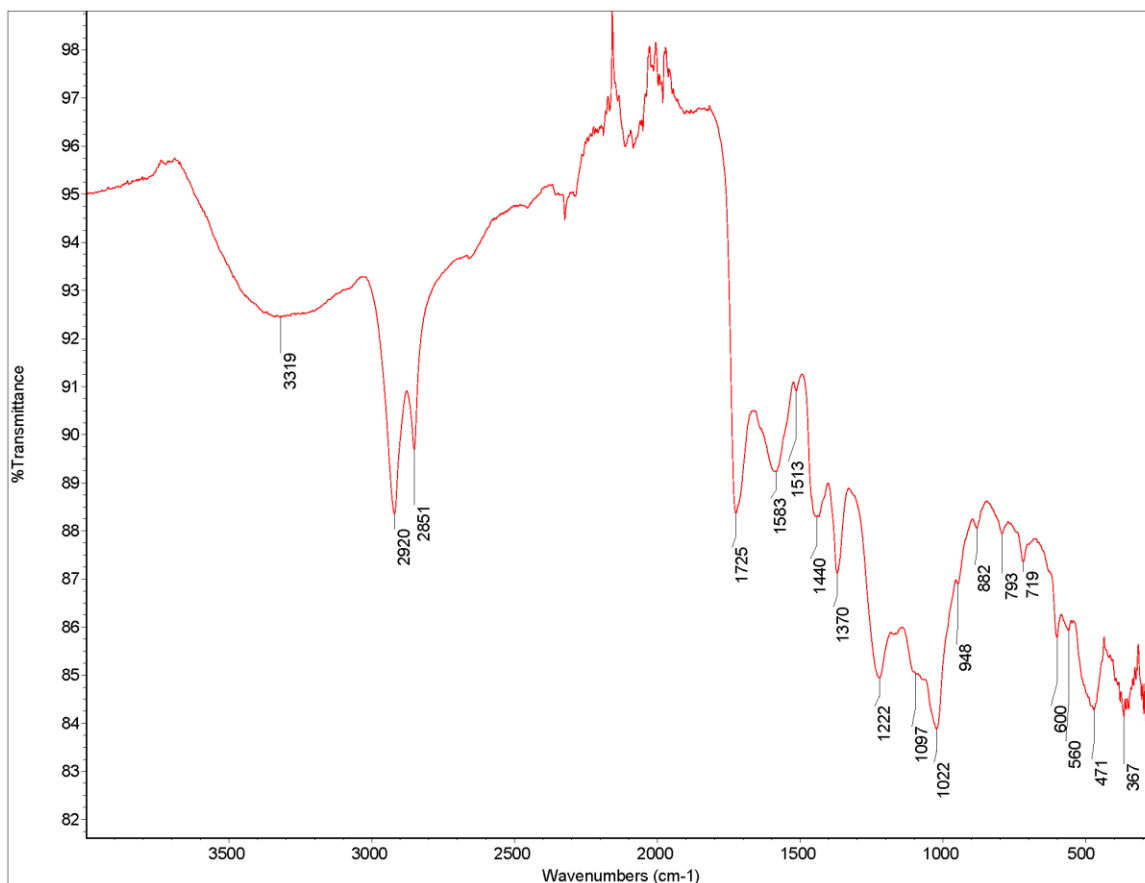
Joonis 10. Aziarnoje proovi KP 5788: VP 401 IR spekter, milles on märgata kasetõrvale vihjavaid neeldumisi (lai OH neeldumine lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, madala intensiivsusega võnkumine 3074 cm^{-1} juures, intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvude 2919 cm^{-1} ja 2851 cm^{-1} juures, C=O võnkumised lainearvudel 1732 cm^{-1} ja 1710 cm^{-1} ning keskmise intensiivsusega deformatsioonvõnkumised lainearvudel 1452 cm^{-1} ja 719 cm^{-1} . Lisaks on IR spektris kaltsiumfosfaadile (1032 cm^{-1} , 603 cm^{-1} ja 563 cm^{-1}) ning kaltsiumkarbonaadile (1416 cm^{-1} , 880 cm^{-1}) iseloomulikud neeldumised. Need viitavad omakorda luule/apatiidile.



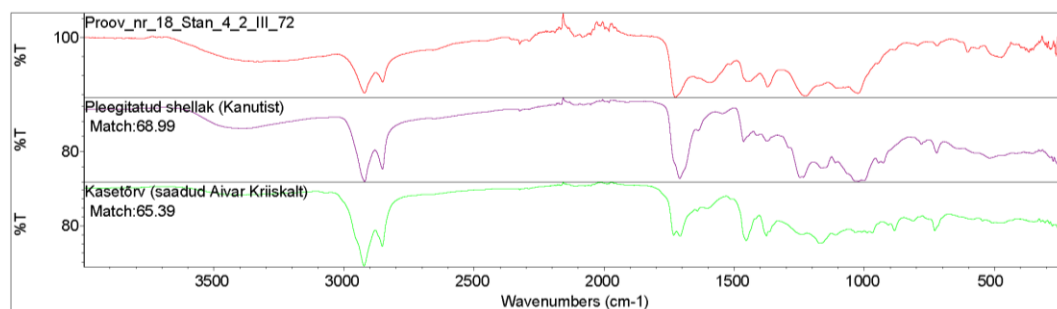
Joonis 11. Šaitanskoje järv II proovi 1 IR spekter, milles on täheldatavad silikaatidele omased võnkumised lainearvude 1100 cm^{-1} (lainearv joonisel märkimata), 799 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 696 cm^{-1} , 464 cm^{-1} ja 396 cm^{-1} juures. Lisaks on lai O-H neeldumiste ala lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} , intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvude 2923 cm^{-1} ja 2852 cm^{-1} juures, madala intensiivsusega C=O võnkumine lainearvul 1704 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumised 1453 cm^{-1} ja 721 cm^{-1} juures, mis võiksid viidata estritele ja lipiididele ning need omakorda kasetõrvale.



Joonis 12. Veretje I proovi 3 IR spekter, milles on kasetõrvale viitavaid neeldumisi (lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, madala intensiivsusega võnkumine 3074 cm^{-1} juures, intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvude 2922 cm^{-1} ja 2852 cm^{-1} juures, madala intensiivsusega C=O võnkumine lainearvul 1707 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumised 1452 cm^{-1} ja 720 cm^{-1} juures. Lisaks on IR spektris kaltsiumkarbonaadile (1419 cm^{-1} , 882 cm^{-1}) ja silikaatidele ($1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, 799 cm^{-1} , 471 cm^{-1} , 346 cm^{-1}) iseloomulikud neeldumised.



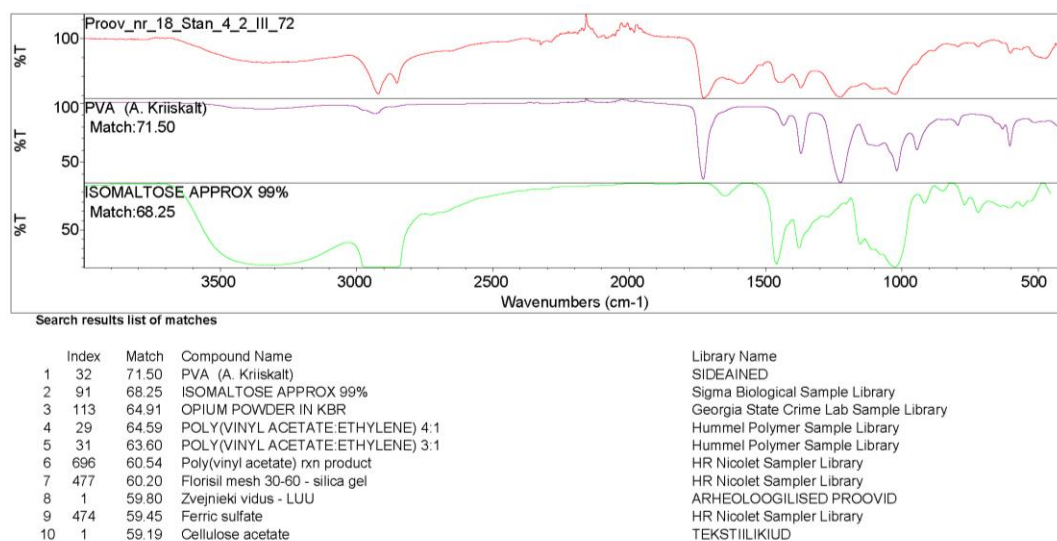
Joonis 13. Stanovoje IV proovi 18 IR spekter, milles on selgelt märgatavad neeldumised lainearvude 1022 cm^{-1} , 600 cm^{-1} ja 560 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumfosfaadile ning võnkumised lainearvude 882 cm^{-1} ja 719 cm^{-1} juures, mis viitab kaltsiumkarbonaadile. Lisaks on lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} ja intensiivsed C-H valentsvõnkumised lainearvude 2920 cm^{-1} ja 2851 cm^{-1} juures. Estri tüüpi ainele viitab neeldumine lainearvud 1725 cm^{-1} juures.



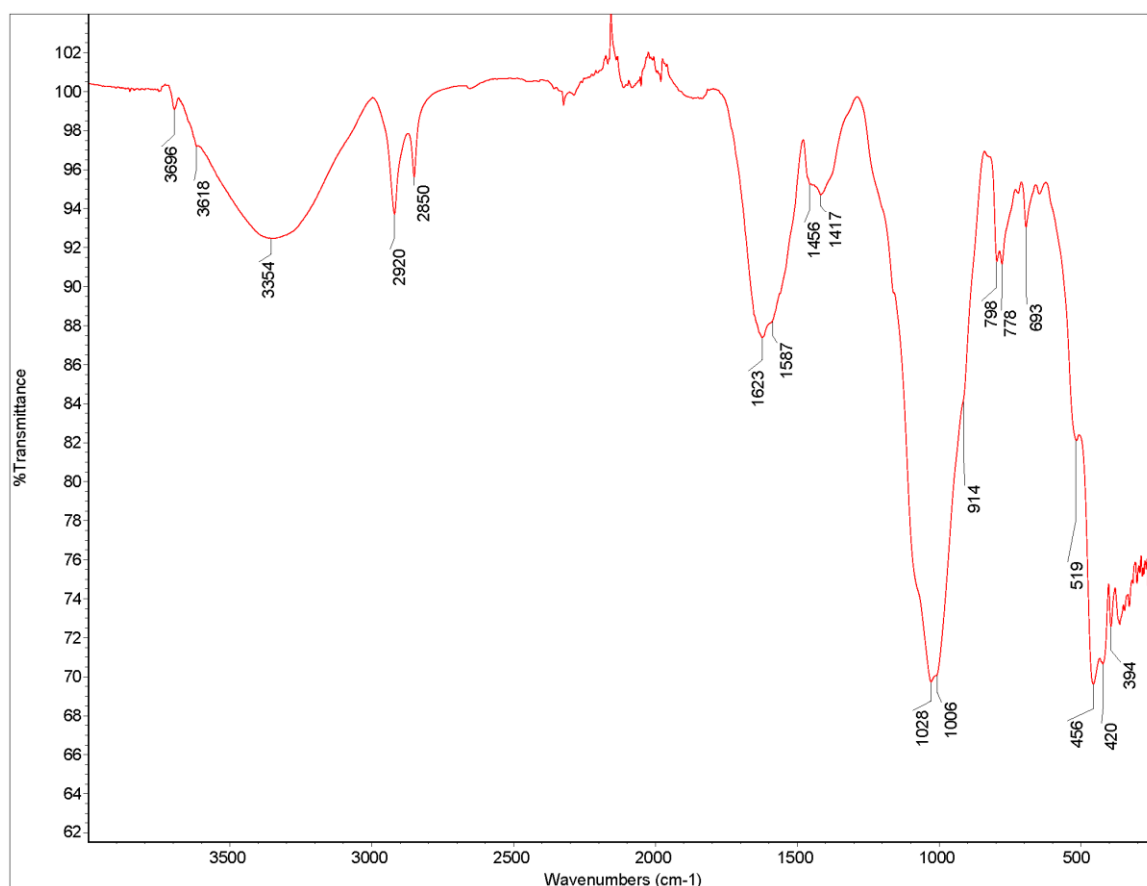
Search results list of matches

	Index	Match	Compound Name	Library Name
1	20	68.99	Pleegitatud shellak (Kanutist)	SIDEAINED
2	34	65.39	Kasetõrv (saadud Aivar Kriiskalt)	SIDEAINED
3	35	65.02	Shellak ahjust_2 kuud	SIDEAINED
4	42	64.83	ETHYL VINYL ACETATE	HR Spectra IR Demo
5	54	62.73	MONOELAIDIN	Sigma Biological Sample Library
6	11	62.58	NONYL ALDEHYDE, 98%	Aldrich Condensed Phase Sample Library
7	48	62.32	POLYSTYRENE FOAM CONCENTRATE, 22% AZODICARBONAMIDE	HR Spectra IR Demo
8	20	61.62	URETHANE ALKYD, LINSEED OIL-RICH	Hummel Polymer Sample Library
9	17	61.60	Shellac (Kanutist)	SIDEAINED
10	2	59.54	Tung oil	SIDEAINED

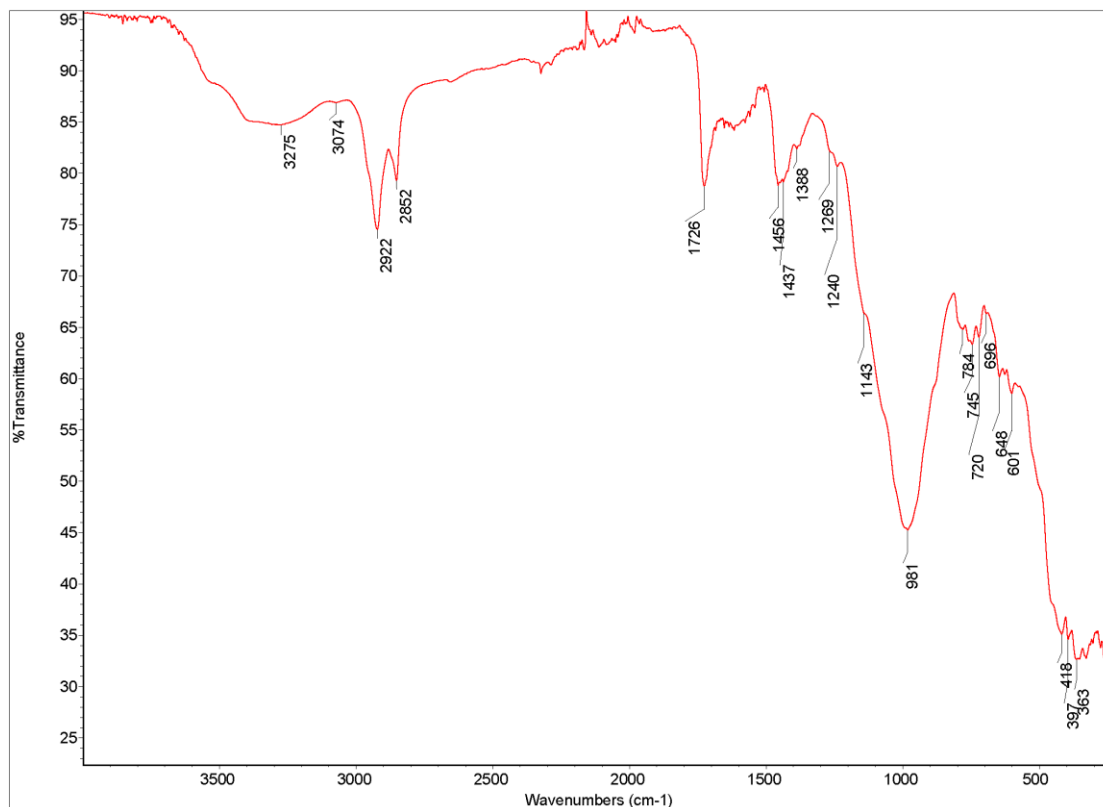
Joonis 14. OMNIC programmis Stanovoje IV proovi 18 IR spektri kattuvus võrdlusspektritega.



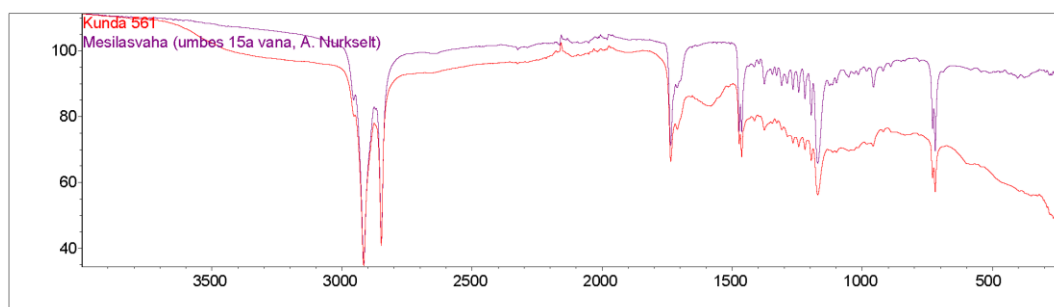
Joonis 15. OMNIC programmis Stanovoje IV proovi 18 IR spektri kattuvus PVA võrdlusspektritega, lainearvude vahemik 1750–550 cm⁻¹.



Joonis 16. Stanovoje IV proovi 28 IR spekter, milles on silikaatidele iseloomulikud neeldumised 3696 cm⁻¹, 3618 cm⁻¹ juures ja lainearvude vahemikus 1028–394 cm⁻¹. IR spektris esinevad veel O-H lai valentsvõnkumine lainearvul 3354 ja O-H deformatsioonvõnkumine 1623 cm⁻¹ juures ning keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumised lainearvudel 2920 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ ning C-H deformatsioonvõnkumine 1456 cm⁻¹ juures.



Joonis 17. Šigiri proovi 8A IR spekter, milles on täheldatavad silikaatidele omased võnkumised lainearvude vahemikus 981–363 cm^{-1} . IR spektris esinevad veel lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} , madala intensiivsusega võnkumine 3074 cm^{-1} juures, keskmise intensiivsusega valentsvõnkumised lainearvude 2922 cm^{-1} ja 2852 cm^{-1} juures, C-H deformatsioonvõnkumised esinevad lainearvudel 1456 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} ja 720 cm^{-1} ning keskmise intensiivsusega C=O võnkumine lainearvul 1726 cm^{-1} . Need maksimumid võiksid viidata estritele ja lipiididele ning need omakorda kasetõrvale.



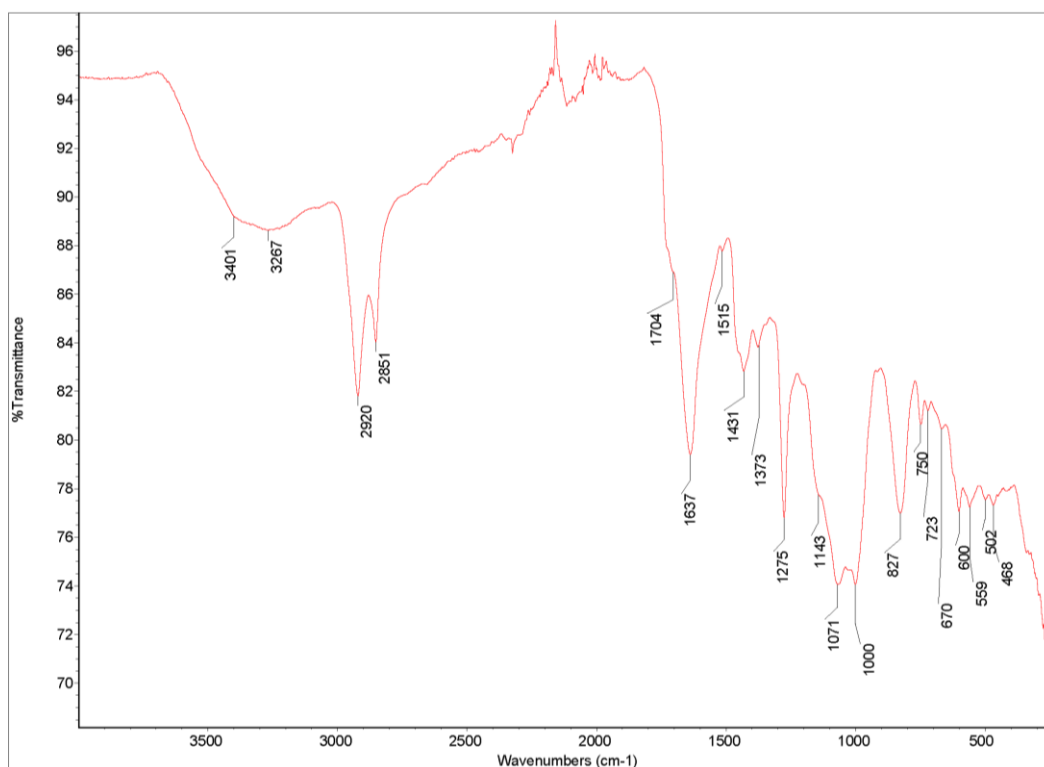
Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	14	97.98 Mesilasvaha (umbes 15a vana, A. Nurkselt)	SIDEAINED
2	38	94.30 Schellackwachs gebleicht (Kremer Pigmente 60550)	SIDEAINED
3	16	92.32 Taruvaik	SIDEAINED
4	625	89.79 polyethylene	HR Nicolet Sampler Library
5	37	89.71 Candellilawachs (Kremer Pigmente 62350)	SIDEAINED
6	36	89.29 Carnaubawachs gebleicht (Kremer Pigmente 62300)	SIDEAINED
7	769	89.02 Natural vegetable wax from Brazilian palm trees	HR Nicolet Sampler Library
8	768	88.51 NATURAL VEGETABLE WAX FROM MEXICAN SHRUB	HR Nicolet Sampler Library
9	95	87.20 POLY(ETHYLENE), LOW DENSITY	Aldrich Condensed Phase Sample Library
10	1	85.43 TRIACONTANE, 99%	Aldrich Condensed Phase Sample Library

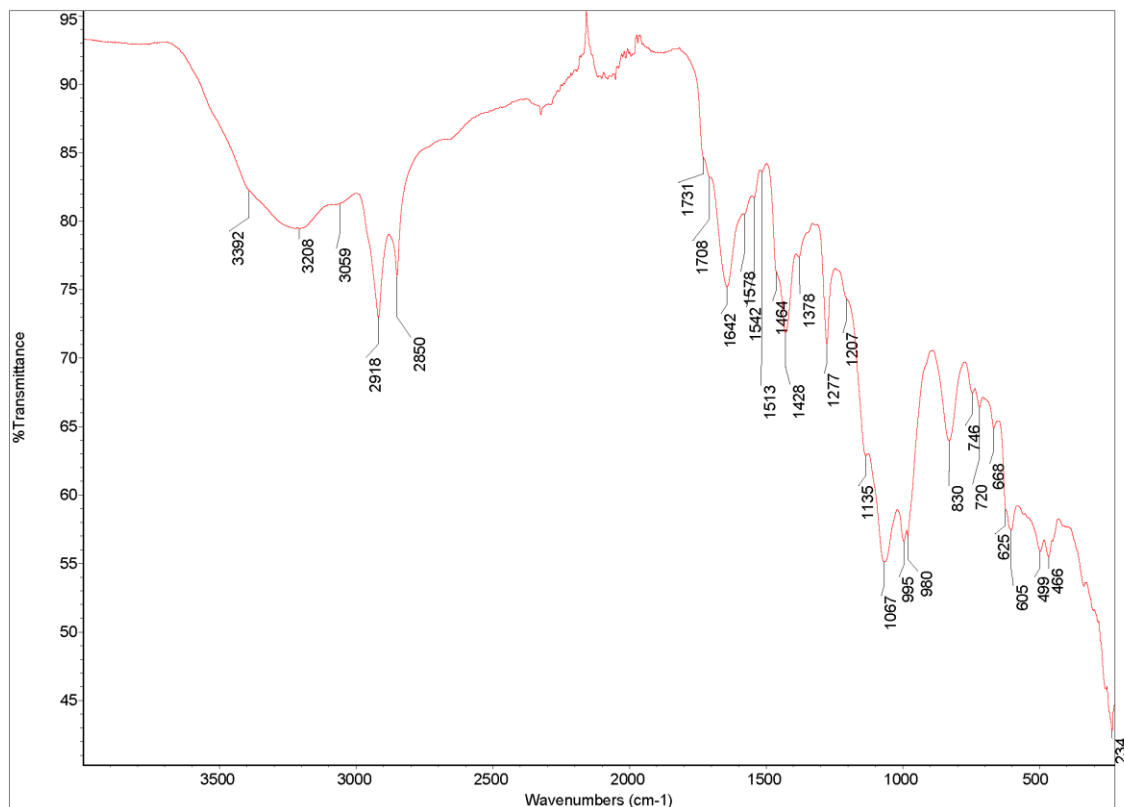
Joonis 18. OMNIC programmis Kunda Lammasmäe proovi AI 3410: 561 kattuvus mesilasvaha võrdlusspektriga.



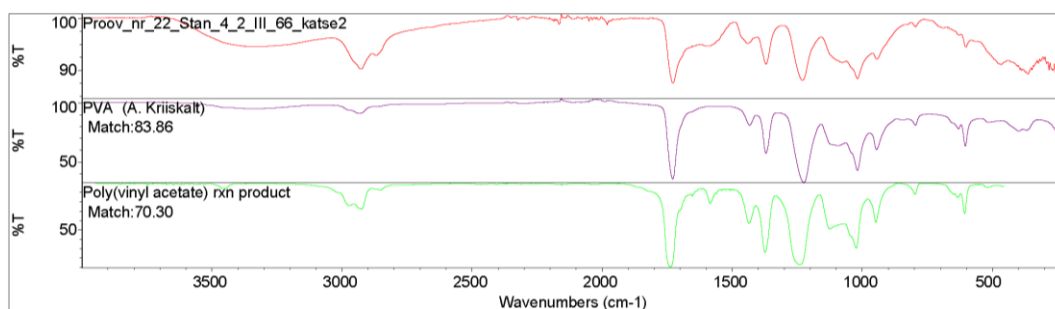
Joonis 19. Pärnu jõe alamjooksu proovi AI 2761: 6 IR spekter, milles on tselluloosnitraadile iseloomulikud neeldumised lainearvude 1344 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} ja 828 cm^{-1} juures.



Joonis 20. Pärnu jõe alamjooksu proovi AI 2761: 5A IR spekter, milles on tselluloosnitraadile iseloomulikke neeldumisi märgata lainearvude 1637 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} ja 827 cm^{-1} juures. Neeldumised on lainearvude 600 cm^{-1} , 559 cm^{-1} ja 469 cm^{-1} juures, mis viitavad kaltsiumfosfaadile. Märgatavad on lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus 3600–3000 cm^{-1} , keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumised lainearvude 2920 cm^{-1} ja 2851 cm^{-1} juures. Samuti on silikaatidele (siinkohal ränidioksiidile) iseloomulik neeldumine lainearvu 1071 cm^{-1} juures.



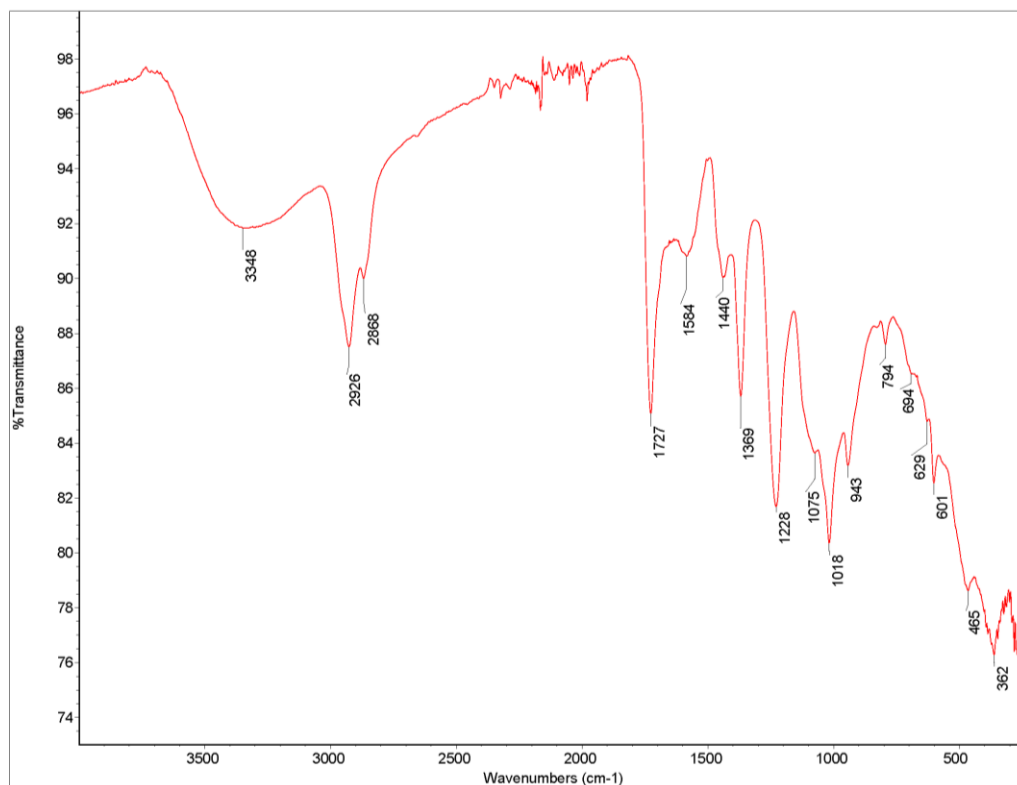
Joonis 21. Pärnu jõe alamjooksu proovi AI 2761: 5B IR spekter, milles on tselluloosnitraadile iseloomulikke neeldumisi näha lainearvude 1642 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} ja 830 cm^{-1} juures. Lisaks on lai O-H neeldumine lainearvude vahemikus $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumised lainearvude 2918 cm^{-1} ja 2850 cm^{-1} juures, madala intensiivsusega võnkumised lainearvude 1731 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} ja 720 cm^{-1} juures. Samuti on silikaatidele (siinkohal ränidioksiidile) iseloomulikud neeldumised lainearvu 1067 cm^{-1} , 980 cm^{-1} ja 466 cm^{-1} juures.



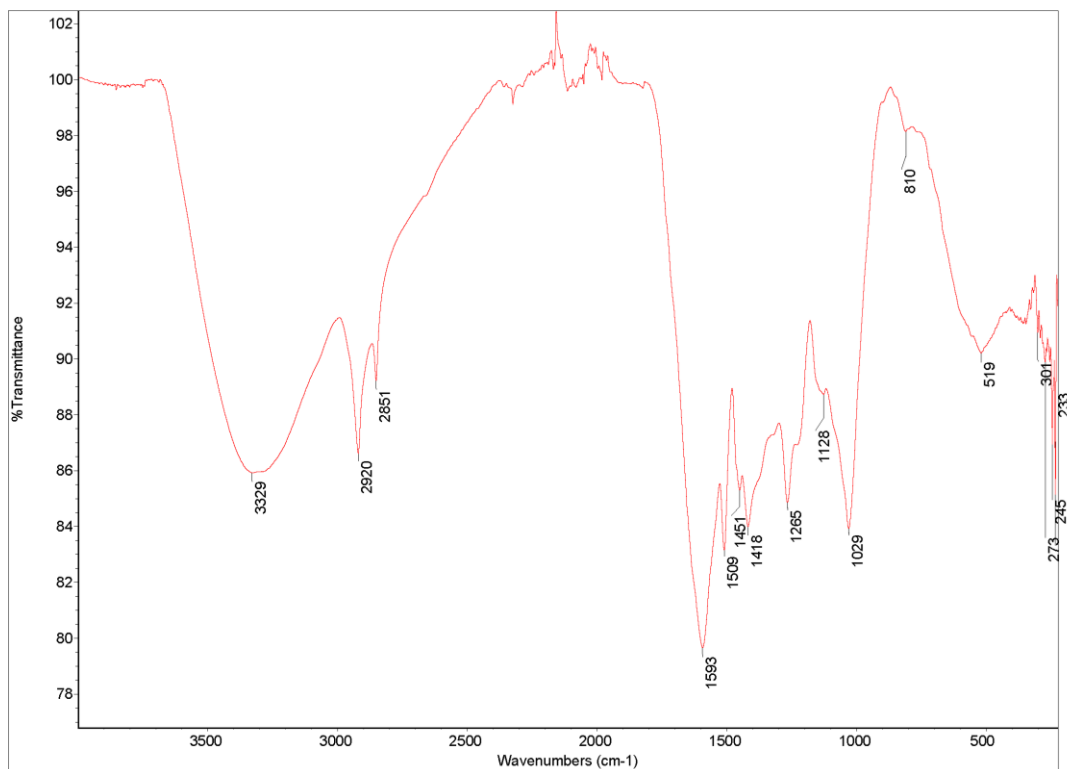
Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	32	83.86 PVA (A. Kriiskalt)	SIDEAINED
2	696	70.30 Poly(vinyl acetate) rxn product	HR Nicolet Sampler Library
3	29	69.25 POLY(VINYL ACETATE:ETHYLENE) 4:1	Hummel Polymer Sample Library
4	31	67.61 POLY(VINYL ACETATE:ETHYLENE) 3:1	Hummel Polymer Sample Library
5	689	66.20 Poly(vinyl acetate:ethylene) 9:1	HR Nicolet Sampler Library
6	1	62.87 Cellulose acetate	TEKSTIILIKIUD
7	635	62.38 Poly(vinyl acetate:vinyltriethoxysilane)	HR Nicolet Sampler Library
8	839	62.37 Poly(vinyl acetate:vinyltriethoxysilane)	HR Nicolet Sampler Library
9	695	58.53 Poly(vinyl acetate:ethylene) 8:2	HR Nicolet Sampler Library
10	627	56.63 Poly(vinyl acetate:ethylene) 3:1	HR Nicolet Sampler Library

Joonis 22. OMNIC programmis Stanovoje IV proovi 22 IR spektri kattuvus PVA võrdlusspektriga.

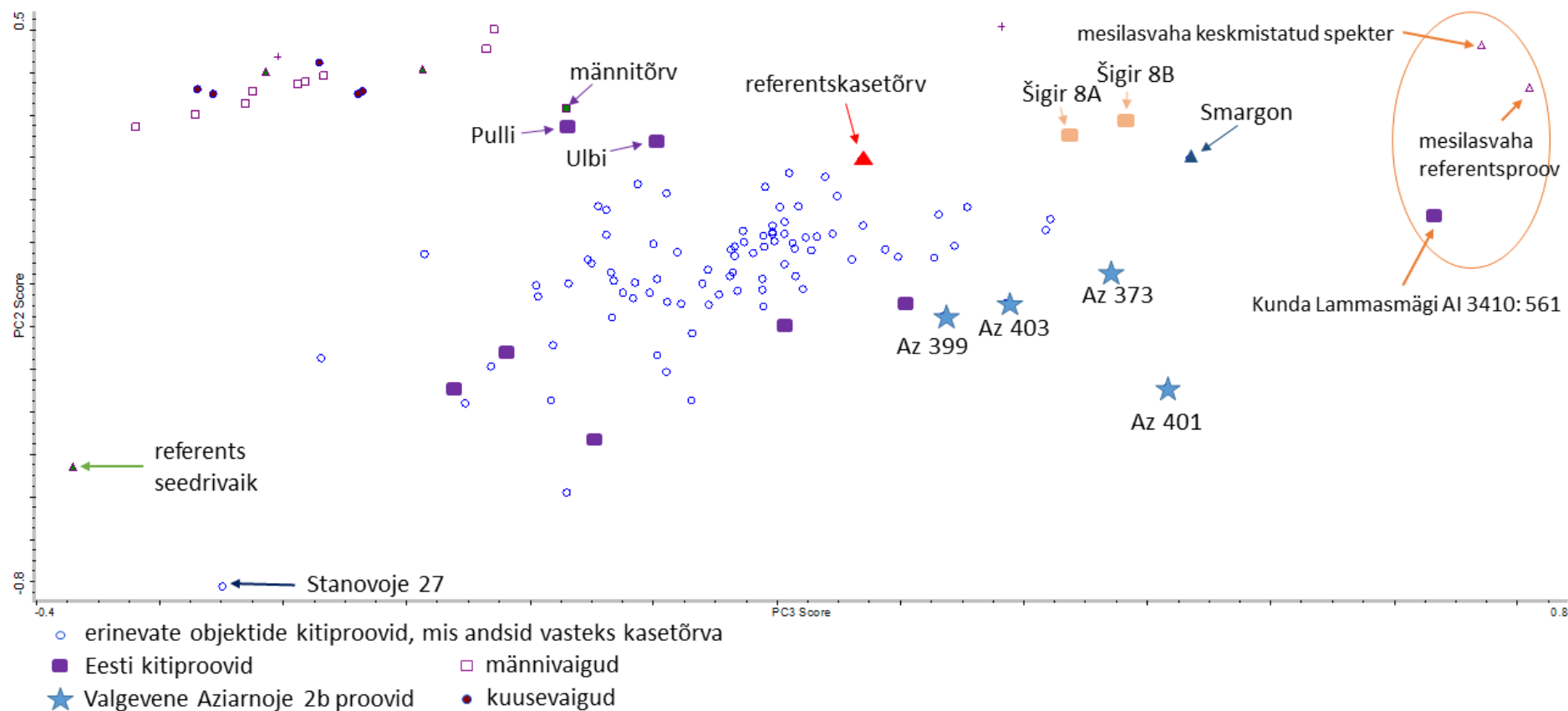


Joonis 23. Stanovoje IV proovi 22 IR spekter, milles on PVA-le iseloomulikud neeldumised lainearvudel 3348 cm^{-1} (O-H valentsvõnkumine), 2926 cm^{-1} ja 2868 cm^{-1} (C-H valentsvõnkumised), 1727 cm^{-1} (C=O valentsvõnkumine), 1440 cm^{-1} ja 1369 cm^{-1} (C-H deformatsioonvõnkumised), 1228–1018 cm^{-1} (C-O ja –O-C võnkumised).

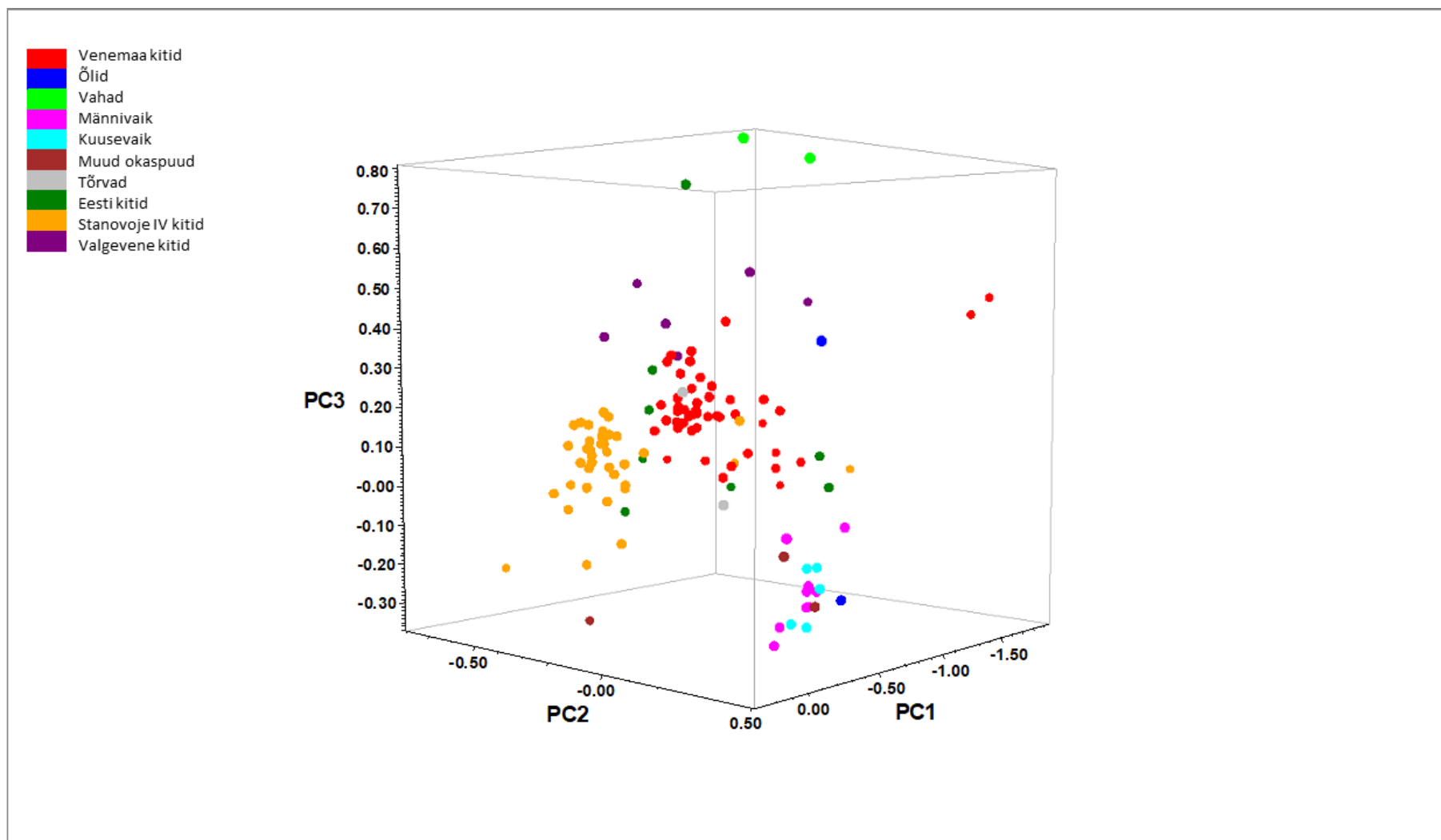


Joonis 24. Stanovoje IV proovi 27 IR spekter, mille puhul on tegemist tundmatu materjaliga ja see vajab veel analüüsimist mõne teise analüüsimetodiga. IR spektris on lai O-H rühma neeldumine lainearvu 3300 cm^{-1} juures ning tugev neeldumine lainearvu 1593 cm^{-1} juures; need viitavad süsivesikutele.

Lisa 9. Kitiproovide klassifitseerimise tulemused.



Joonis 1. Kitiproovide klassifitseerimise tulemused esitatuna kahe peakomponendi järgi.



Joonis 2. Kitiproovide klassifitseerimise tulemused esitatuna kolme peakomponendi järgi.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Taisi Juus,

(sünnikuupäev: 28.09.1983)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose **Mesoliitilised luust liitesemed Eesti arheoloogiakogudes ja infrapunaspektroskoopia (ATR-FT-IR) meetodiga analüüsitud kiviaegsed kitiproovid Eestist, Valgevenest ja Venemaalt**,

mille juhendajad on Aivar Kriiska ja Kristiina Johanson,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 01.06.2020 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 15.05.2018