

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

Marie Anna Blehner

KEEMILISTE EELTÖÖTLUSTE OLULISUS JA MÕJU
ARHEOLOOGILISTE SAVINÕUDE KÕRBEKIHTIDE STABIILSETE
ISOTOOPIDE ANALÜÜSIDELE

Bakalaureusetöö

Juhendaja: PhD, Ester Oras

Tartu 2022

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Materjal	7
1.1. Materjali valiku põhimõtted.....	7
1.2. Ülevaade päritolumuististest	8
2. Meetod.....	11
2.1. Isotoobid	11
2.2. EA-IRMSi tööpõhimõte.....	12
2.3. Süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused ning massisuhted	13
2.4. Eeltötluste rakendused	16
2.5. Proovide ettevalmistus ja analüüs	17
3. Tulemused	22
3.1. Massikaod	22
3.2. Eeltöötlemata kõrbekihtide isotoopanalüüside tulemuste võrdlus	23
3.3. Erinevate töötluste mõju kõrbekihtide isotoopanalüüside tulemustele	25
3.4. Eeltötluste mõju ulatus vastavalt kõrbekihtide päritolule	29
4. Tõlgendus ja arutelu.....	33
4.1. Töötlemata kõrbekihtide analüüside tulemuste põhjused ja järeldused	33
4.2. Eeltötluste tagajärjed ja tõlgendused kõrbekihtide analüüsitulemustele	34
4.3. Analüüsitulemuste ja kõrbekihtide päritolude vahelised seosed.....	37
Kokkuvõte	39
Kasutatud allikad ja kirjandus	41
Käsikirjad.....	41
Publikatsioonid.....	42
Summary	47
Lisad	
Lisa 1. Proovide eeltötluste protokoll	
Lisa 2. Eeltöödeldud kõrbekihtide kaalud ja massikaod	
Lisa 3. Käesoleva töö proovide isotoopanalüüside tulemused	
Lisa 4. Varasemate uuringute isotoopanalüüside tulemused	
Lisa 5. Töö proovide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, N, C ja C/N väärtused ning kõikumised	

Sissejuhatus

Loodusteaduslikud analüüsid on viimastel aastakümnetel hakanud arheoloogias etendama olulist rolli. Tähtsa osa neist moodustavad isotoopanalüüsid, mida rakendatakse enim inimluustike puhul mineviku toitumise, migratsioonide ja päritolu tuvastamiseks. Viimastel kümnenditel on sellele lisandunud savinõude pinnale ladestunud kõrbekihtide analüüsimine, et tuvastada selles valmistatud toidu päritolu. Kuna isotoopanalüüsi on hakatud arheoloogias järjest enam kasutama, siis on aktuaalseks muutunud ka korrektne proovide töötlemine enne analüüsi teostamist (Chesson *et al.* 2021; Roberts *et al.* 2017).

Proovide eeltöötlemine on oluline, et puhastada need võimalikust saastest. Näiteks võib pikaajaline kokkupuude pinnases oleva muu orgaanikaga mõjutada savinõu kõrbekihis olevate elementide protsentuaalseid koostisi ja isotoopväärtusi (Heron, Craig 2015: 711). Samuti on võimalik, et saastumine on toimunud välitöödel või hoiustamisel, näiteks tingituna hallitusest, või konserveerimisel (Segeberg *et al.* 1991: 86). Nende põhjuste tõttu võivad töötlemata proovide tulemused ja nende põhjal tehtud järeldused olla ekslikud.

Teatud materjalide puhul on eeltöötluste olulisust ja mõju juba üsna põhjalikult uuritud ning erinevate töötluste rakendamine on võrdlemisi tavapärane. Sellised materjalid on näiteks söestunud taimejäänused (Brinkkemper *et al.* 2017; Vaiglova *et al.* 2014; Fraser *et al.* 2013), luudest eraldatud kollageen (Fewlass *et al.* 2019; Cersoy *et al.* 2017; Maspero *et al.* 2011) ning hambaemail (Ventresca-Miller *et al.* 2018; Pellegrini, Snoeck 2016; Crowley, Wheatley 2014). Samuti rakendatakse eeltöötluste järjepidevalt savinõude kõrbekihtide radiosüsinikumeetodi abil dateerimisel (Teetaert *et al.* 2017; Yoshida *et al.* 2013; Segeberg *et al.* 1991). Ent kõrbekihtide toidujäänuste tuvastamiseks kasutatavaid stabiilsete isotoopide väärtusi analüüsid eeltöötluste enamasti ei kasutata ja nende olulisust ning mõju erinevat päritolu toidujäänustele pole põhjalikumalt uuritud. Seega on tekkinud vajadus uurida ka antud valdkonda.

Käesolevas bakalaureusetöös uurin erinevate keemiliste eeltöötluste mõju savinõude pinnalt kogutud kõrbekihtide süsiniku ja lämmastiku stabiilsete isotoopide – vastavalt $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) ja $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}$) – väärtustele, nende elementide protsentuaalsele

koostisele ning massisuhetele proovis mõõdetuna element-analüsaator – isotoopsuhte massispektromeetriga (EA-IRMS). Tööl on kolm peamist eesmärki:

1. Võrrelda, kas ja kuidas varieeruvad kõrbekihtide süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused ning nende elementide massisuhted ühe savinõukilli raames, kui võtta proove erinevatest killu osadest. Selle põhjal saab teha üldiseid järeldusi kõrbekihtide koostise homogeensuse kohta, mida on oluline arvesse võtta eeltötluste tulemuste tõlgendamise seisukohast.
2. Tuvastada, kas ja mil määral mõjutavad kolm erinevat töötlusviisi kõrbekihtide süsiniku ning lämmastiku isotoopväärtusi, nende elementide protsentuaalset koostist ja massisuhteid. Eeltötlusteks on proovide menetlemine destilleeritud veega, happega ja ABA ehk *acid-base-acid* ehk hape-alus-hape (edaspidi HAH) meetod.
3. Uurida, kas keemiliste eeltötluste mõju ulatus sõltub kõrbekihina ladestunud toidu päritolust (taimne, veekeskkonnast pärit või loomne). See on oluline, sest erinevate päritoludega kõrbekihid sisaldavad samu põhikomponente, näiteks süsivesikuid ja proteiine, kuid erinevates kogustes.

Lisaks nendele põhieesmärkidele uurin ka eeltötlustega kaasnevaid proovi massikadusid. Töö tulemuste põhjal on võimalik teha järeldusi, kas edaspidi on savinõude kõrbekihte analüüsides vaja rakendada eeltötlusi.

Töö peamiseks allikmaterjaliks on Pada asulakoha, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivikirstkalmete savinõude kõrbekihid. Pada asulakoha (AI 5082) ja Muuksi kivikirstkalmete (AI 4980) materjalid asuvad Tallinna Ülikooli arheoloogia teaduskogudes. Kukruse kalmistu (TÜ 1777) materjali hoiustatakse Tartu Ülikooli arheoloogiakogudes. Pada asulakoha kohta taustinformatsiooni andmiseks kasutan peamiselt Toomas Tamla arheoloogiliste kaevamiste aruandeid (1977; 1979; 1980; 1981; 2011). Kukruse kalmistu tausta selgitamiseks toetun enamasti Mari Tõrva (Lõhmuse), Tõnno Jonuksi ja Martin Malve artiklile sarjas „Arheoloogilised välitööd Eestis“ (2011). Muuksi kivikirstkalmete kohta info andmiseks kasutan põhiliselt Margot Lanemani ja Valter Langi publikatsiooni Muuksi kivikirstkalmete dateerimise kohta (2013). Töö meetodi peatükis toetun mitmetele erinevatele artiklitele ja väljaannetele, neist enim Terry A. ja Keri Browne raamatule biomolekulaararheoloogiast (2011), Zeland Muccio ja Glen P. Jacksoni

publikatsioonile IRMS meetodi kohta (2009) ning Margaret J. Schoeningeri ja Katherine Moore'i artiklile isotoopanalüüsides (1992).

Enamasti ei ole varasemates uuringutes savinõude kõrbekihtide stabiilsete isotoopide väärtuste kohta rakendatud proovide puhul eeltötlusi (Robson *et al.* 2019: 4014; Heron, Craig 2015: 714; Craig *et al.* 2007: 139), kuigi on ka erandeid. Üheks selliseks on Jaapanis läbi viidud analüüsid kõrbekihtidest, mida töödeldi happega (Yoneda *et al.* 2019). Teiseks võib välja tuua Soomes teostatud uuringu, mille puhul rakendasid autorid uuritava materjali peal HAH-meetodit (Mökkönen, Nordqvist 2019). Et aga kummagi teadustöö puhul ei võetud proove töötlemata kõrbekihtidest, mida oleks saanud võrrelda töödeldud proovidega, siis ei anna need artiklid informatsiooni eeltötluse mõju või vajalikkuse kohta. Spetsiifiliselt selle kohta, kas ja kuidas mõjutavad eeltötlused kõrbekihtide stabiilsete isotoopide mõõtmistulemusi, sealhulgas selle mõju varieeruvust olenevalt proovi päritolust, uuringuid tehtud ei ole.

Pada asulakoha, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivikirstkalmete savinõude kõrbekihte on kasutatud ka varasemates uuringutes mineviku toitumise kohta, rakendades nii isotoopkui ka lipiidianalüüsi. Pada asulakoha savinõude kõrbekihtide isotoopanalüüside põhjal uurisin sealset toitumist ise oma proseminaritöös (2021). Ott Kippar kirjutas oma gümnaasiumi uurimistöös keraamika pinnale ladestunud toidujäänuste ja teraviljade võrdleva analüüsi kohta, kus ta kasutas kolme Pada asulakoha potikildu (2020). Lisaks tegeleb Pada asulakoha kõrbekihtide lipiidianalüüsiga oma doktoritöös Shidong Chen (TÜ Keemia Instituut) ja taimejäänuste analüüsiga Kristiina Johanson. Kukruse kalmistult avastatud savinõude ja luude põhjal uuriti sealset toitumist erinevate meetodite abil Ester Orase eestvedamisel (2018). Muuksi kivikirstkalmete savinõude kõrbekihtidele on EA-IRMSi abil analüüsid teinud Shidong Chen ja Sandra Sammler (tulemused on veel publitseerimata) ning Chen on neile kõrbekihtidele teostanud ka detailse lipiidianalüüsi. See taustmaterjal aitab muuhulgas määrata uurimistöös kasutatud kõrbekihtide päritolu.

Mineviku toitumise uuringuid on nii inimluude kui ka savinõude kõrbekihtide isotoopanalüüsiga põhjal Eestis hakatud teostama viimastel kümnenditel. Ülle Agurauja-Lätti on koos Martin Malvega uurinud toitumist keskaegses Tartus Maarja kalmistu varauusaegse kolmikmatuse inimluude põhjal (2014). Lisaks on Agurauja-Lätti analüüsinud koostöös Lembi Lõugasega Põhja-Eesti keskaegseid söömisharjumusi

inimluude stabiilsete isotoopide abil nii linnas kui ka maakohtades (2019). Toitumist keskaegses Tallinnas on uuritud inimluustike põhjal Emma Lightfooti eestvedamisel (2016). Veel on Eesti alade küttide-korilaste toitumist inimluude põhjal käsitlenud oma doktoritöös Mari Tõrv (2016). Savinõude kõrbekihtide põhjal on mineviku toitumisharjumusi Eestis uuritud Ester Orase juhtimisel küttide-korilaste puhul (2017) ja varasemalt mainitud Kukruse kalmistu juures (2018). Lisaks käsitlesid oma bakalaureuse-töödes Pada kalmistu isotoopanalüüse Kristi Ilves (2020) ja Iru tera- ning kaunviljade isotoopanalüüse Sandra Sammler (2020).

Käesolev töö jaguneb neljaks peatükiks. Esimeses peatükis annan ülevaate uurimismaterjalist, selle valikuprintsiipidest ja päritolumuististest (Pada asulakoht, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivikirstkalmed). Teises peatükis keskendun töö metoodikale – selgitan, mis on isotoobid ja EA-IRMS masina tööpõhimõte ning seletan lahti, mida näitavad süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused ning nende omavahelised massisuhted. Samuti tutvustan metoodika peatükis töös kasutatavaid eeltöötluste ja kirjeldan töö raames tehtud proovide töötlemise protsessi. Kolmandas peatükis toon välja töö peamised analüüsitulemused, sealhulgas eeltöötlustega kaasnevad massikaod ning käesoleva ja varasemate uuringute isotoopanalüüside tulemuste omavahelised võrdlused. Töö viimases peatükis toon välja saadud tulemuste põhjal tehtud järeldused ja tõlgendused ning esitan hinnangu kõrbekihtidele tehtavate keemiliste eeltöötluste olulisuse kohta.

Viimaseks soovin tänada oma juhendajat Ester Orast igakülgse toetuse, õpetuse ja konstruktiivse tagasiside eest. Samuti tänan Holar Seppa EA-IRMSi analüüside läbiviimise eest.

1. Materjal

Peatükis keskendun uurimismaterjalist ülevaate andmisele. Esiteks selgitan, mis põhjustel valisin analüüsimiseks just Pada asulakoha, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivikirstkalmete savinõude kõrbekihid. Teiseks kirjeldan põgusalt neid muistiseid ja tutvustan seal läbi viidud arheoloogilisi kaevamisi.

1.1. Materjali valiku põhimõtted

Töö valimiks on seitse savinõu kõrbekihti, mis pärinevad Pada asulakohast, Kukruse kalmistult ja Muuksi kivikirstkalmetest. Valimi koostamisel oli vaja silmas pidada kahte asjaolu: esiteks pidi analüüside läbiviimiseks olema olemas piisav kogus kõrbekihti ja teiseks pidid juba varasemalt kõrbekihtidele olema tehtud analüüsid (kas EA-IRMS või detailsem lipiidianalüüs), et oleks teada, mis päritoluga toitu oli potis valmistatud.

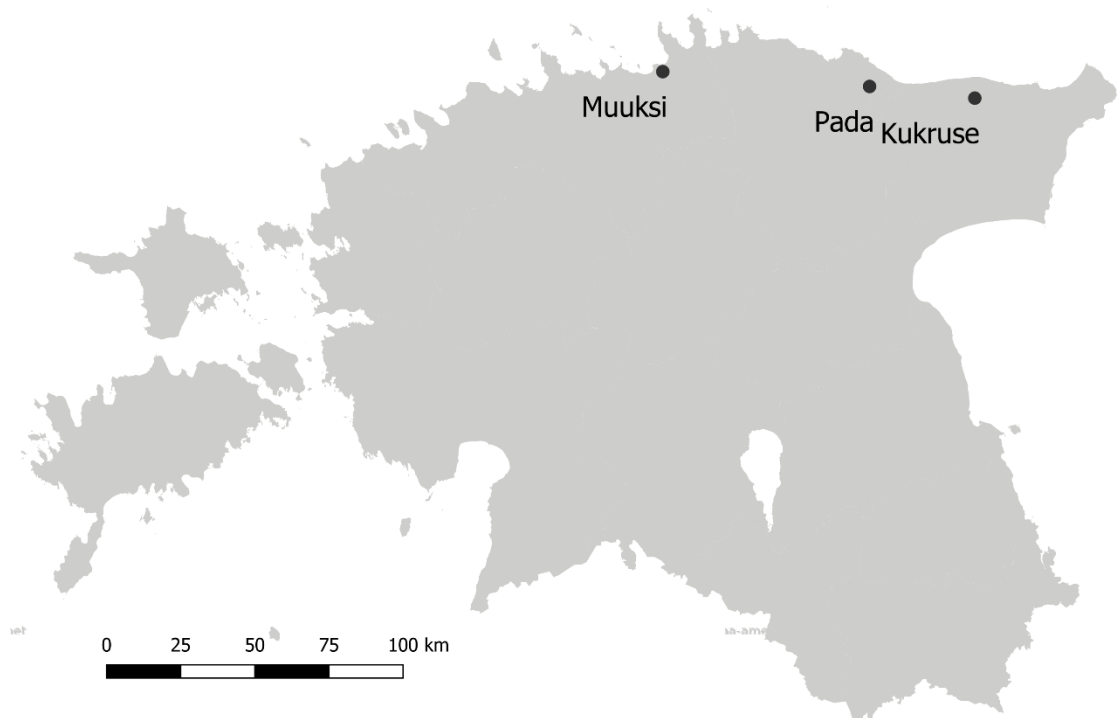
Pada asulakoha savinõud said analüüsimiseks valitud sellepärast, et uurisin neid EA-IRMSi abil ka oma proseminaritöö raames (2021), mistõttu tekkis suurepärane võimalus rakendada juba varasemast pärit teadmisi. Proseminaritöö tulemustest järelalus, et uuritud savinõudes oli võrdlemisi palju valmistatud nii taimse päritoluga ehk süsivesikuterikkaid kui ka loomse päritoluga ehk proteiinirikkaid toite. Taimse päritoluga kõrbekihte oli Pada asulakoha keraamikal säilinud üsna külluslikult, mistõttu valisin uurimiseks kolm kõige rohkema kõrbekihiga kildu.

Kukruse kalmistu savinõud said valimisse hõlmatud seetõttu, et proseminaritöö tulemuste järgi Pada asulakoha savinõudes kõrge proteiiniprotsendiga veekeskkonnast pärit sööki põhimõtteliselt ei tehtudki. Kukruse savinõude puhul oli aga Ester Oras juba varem lipiidide analüüsidega (2018) kindlaks teinud, et nendes on kindlasti valmistatud veekeskkonnast pärit toitu. Kukruse keraamika hulgas oli vaid kaks savipotti, millel oli uurimiseks piisavas koguses veekeskkonnalise päritoluga kõrbekihti, seega said need mõlemad valimisse ka hõlmatud.

Muuksi kivikirstkalmetest leitud keraamika sai uurimiseks valitud, sest Pada asulakoha savinõudel ei olnud loomse päritoluga kõrbekihte analüüside läbiviimiseks piisavalt säilinud. Muuksi keraamika puhul olid Shidong Chen ja Sandra Sammler varasemalt EA-

IRMSi ja lipiidianalüüside kombinatsioonis kindlaks teinud loomse päritoluga kõrbekihtide olemasolu, kuigi saadud tulemused on veel publitseerimata. Muuksi kivistkalmete savinõude hulgast oli mitmel säilinud loomse päritoluga kõrbekihte, millest valisin analüüsimiseks välja kaks.

Valimi koostamisel oli mõjutavaks teguriks ka asjaolu, et uuritavate savinõude päritolumuistised paikneksid geograafiliselt lähedastikku, sest sellisel juhul ei olnud vaja töös arvestada mitme piirkonna erisuguste keskkondade mõjutustega. Pada asulakoht, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivistkalmel asuvad kõik Põhja-Eesti ranniku lähedal (joonis 1). Samuti pidasin silmas, et valitavad savinõud oleksid ajaliselt üksteisele võimalikult lähedal, näiteks jätsin teadlikult valimist välja kiviaja materjali.



Joonis 1. Pada asulakoha, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivistkalmete asukohad. Aluskaart: Maa-amet 2022.

1.2. Ülevaade päritolumuististest

Pada asulakoht kuulub Padaorus asuvate muististe kompleksi, mis hõlmab veel lisaks asulakohale ka kahte linnamäge, maa-alust kalmistut ja teisi muistiseid. Terve kompleks asub Lääne-Viru maakonnas Viru-Nigula vallas Pada-Arukülas. Asulakohta on

arheoloogiliselt uuritud aastatel 1977 ja 1979–1982 Toomas Tamla juhtimisel (Tamla 2008: 229). Kui esimesel kahel aastal jäid arheoloogilised kaevamised tagasihoidlikeks, siis ülejäänud kolmel aastal toimusid Pada asulakohas suuremahulised päästekaevamised (Tamla 1977; 1979; 1980; 1981; 2011).

Kokku uuriti kaevamiste vältel läbi umbes 1800m² suurune ala (Tamla 2008: 229). Söest ja pinnasest võetud proovide radiosüsinikumeetodi abil dateerimisel ning leiumaterjali põhjal pärineb Pada asulakoht 7.–11. sajandist pKr (Tamla 1977; 1979; 1980; 1981; 2011). Kaevamiste käigus avastatud leiud on hoiustatud peanumbrite AI 4961, AI 5037, AI 5082 ja AI 5200 all Tallinna Ülikooli arheoloogia teaduskogudes. Käesoleva töö valimis on kolm Pada asulakoha 1980.–1982. aastate kaevamistelt pärinevat savinõu kildu: AI 5082: 116, AI 5082: 190 ja AI 5082: 241.

Kukruse kalmistu asub Ida-Virumaal Kukruse külas ja kuulub samuti seal asuvasse muististe kompleksi. Lisaks laibakalmistule hõlmab kompleks ka põletusmatustega kalmistut, kahte asulakohta ja ühte kivikalmet. Kuna Kukruse kalmistu avastati Tallinn-Narva maantee ehituse käigus, siis viidi seal läbi päästekaevamised aastatel 2009–2010 Mari Tõrva, Tõnno Jonuksi ja Martin Malve eestvedamisel (Lõhmus *et al.* 2011: 103). Kokku avastati kalmistult nelikümmend üks laibamatust ja kaevati läbi umbes 600m² suurune ala (Jonuks, Lõhmus 2010: 53).

Kukruse kalmistu pärineb 12.–13. sajandist pKr hauapanuste ja kahest matusest tehtud radiosüsinikudateeringu põhjal (Lõhmus *et al.* 2011: 111–112). Kõik kaevamiste käigus avastatud leiud on hoiustatud peanumbri TÜ 1777 all. Kokku leiti kalmistult neliteist savinõud (Lõhmus *et al.* 2011: 108), millest kaks on käesolevas töös uurimise all: TÜ 1777: 2224 ja TÜ 1777: 2844. Esimene savinõu pärineb haudadest XL–XLI, kuhu olid maetud koos kaks 5 aasta (± 16 kuu) vanust last, ja teine leiti hauast XXII, kuhu oli maetud eakas (50+ aastat) naisterahvas (Oras *et al.* 2018: 93).

Muuksi kivikirstkalmed asuvad Harjumaal Muuksi külas Kahala järve ümbruses. Tegemist on rikkaliku muististe piirkonnaga Eestis, kust on teada arvukalt erinevaid muistiselike, muuhulgas 250 kivikalmet (Vedru 2007: 3). Arheoloogiliselt on Muuksi kivikirstkalmetest uuritud umbes kahtkümmet (Laneman, Lang 2013: 89), mida kaebasid Adolf Friedenthal aastatel 1924–1926, Artur Vassar vahemikus 1936–1937, Tanel Moora 1970ndate lõpus ja 1980ndate alguses ning Gurly Vedru aastatel 1996–1997 (Vedru

2007: 4). Kaevatud kalmetest on viis tervenisti läbi uuritud, ülejäänud on kas osaliselt kaevatud või puudub kaevamiste kohta dokumentatsioon (Laneman, Lang 2013: 89–90).

Kui varasemalt on Muuksi kivikirstkalmed dateeritud leiumaterjali põhjal hilisesse pronksiaega ja pigem eelrooma rauaaega (Laneman, Lang 2013: 95–96), siis hiljem on radiosüsinikumeetodi abil kalmed paigutatud pigem just pronksiaega (Laneman, Lang 2013: 118). Kaevamistel avastatud leiud on hoiustatud Tallinna Ülikooli arheoloogia teaduskogudes kuue erineva peanumbri all. Töö valimis on kaks T. Moora kaevamistel leitud savinõu kildu: AI 4980: 58 ja AI 4980: 488. Mõlemad killud pärinevad kivikirstkaldest nr 71, kust leiti kokku umbes tuhat potikildu (Laneman, Lang 2013: 114).

2. Meetod

Peatükis annan ülevaate töös kasutatud loodusteaduslikest meetoditest. Kõigepealt selgitan, mis on isotoobid, tutvustan EA-IRMSi tööpõhimõtet ja kirjeldan, mida näitavad süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused ning nende omavahelised massisuhted. Seejärel tutvustan kolme töös kasutatavat eeltötluse viisi ja kirjeldan töö raames läbi viidud laboritöö peamisi etappe.

2.1. Isotoobid

Kõik keemilised elemendid koosnevad aatomituumas olevatest prootonitest ja neutronitest ning tuuma ümber tiirlevatest elektronidest. Ühel ja samal perioodilisuse tabeli elemendil on kindel arv prootone ja elektrone, ent erineda võib neutronite arv tuumas. Selliseid sama elemendi erineva neutronite arvuga variatsioone nimetatakse isotoopideks. Valdaval osal keemilistel elementidel esineb looduslikult mitu isotoopi (Brown, Brown 2011: 80). Näiteks süsinikul on neid kolm: süsinik-12 (^{12}C), süsinik-13 (^{13}C) ja süsinik-14 (^{14}C), kusjuures igal isotoobil on kuus prootonit ja elektroni, ent neutronite arv varieerub – vastavalt kuus, seitse ja kaheksa.

Vastavalt neutronite arvule erinevad isotoobid üksteisest ka aatomi massiarvu poolest. See määrab ära isotoobi nimetuse, näiteks süsinik-13 massiarv on 13 tingituna kuuest prootonist ja seitsmest neutronist. Samuti muudab erinev massiarv osad isotoobid raskemateks ja teised kergemateks. Enamasti leidub looduses kõige rohkem keemilise elemendi kergeimat isotoopi ja raskemaid isotoope esineb võrdlemisi vähe, näiteks on kõigist looduses esinevatest süsinikuaatomitest ~98,93% ^{12}C isotoop, ~1,07% ^{13}C isotoop ning ^{14}C moodustab ainult ühe aatomi triljonist (Brown, Brown 2011: 80–81).

Ühe keemilise elemendi kõikidel isotoopidel on samasugused üldised keemilised omadused, ent nende isotoopide masside erinevuste tõttu võivad need füüsikalistes või keemilistes protsessides erisuguselt reageerida (Brown, Brown 2011: 81). Selle tulemuseks on isotoopide fraktsioneerumine (Sharp 2017: 6), mis tähendab, et on toimunud muutused erinevate isotoopide proportsioonides enne ja pärast konkreetset protsessi (Brown, Brown 2011: 81). Seda fraktsioneerumise ulatust saab kindlaks määrata massispektromeetriaga (Aguraju 2011: 11).

Looduses esinevaid isotoope saab jaotada kahte rühma: stabiilsed ja radioaktiivsed. Stabiilsed isotoobid püsivad ajas muutumatutena – need ei lagune mõneks muuks madalama massiarvuga keemiliseks elemendiks või isotoobiks – või saab neid lugeda muutumatuteks nende väga pika poolestusaja tõttu. Stabiilsed isotoobid on näiteks ^{12}C ja ^{13}C . Radioaktiivsed isotoobid lagunevad aga teatud aja jooksul mõneks stabiilsemaks elemendiks. Näiteks laguneb radioaktiivne ^{14}C stabiilseks ^{14}N isotoobiks (Katzenberg 2008: 415).

Arheoloogias rakendatakse erinevate valdkondade uurimiseks peamiselt süsiniku, lämmastiku, hapniku ja strontsiumi isotoopide fraksioneerumist. Kui ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N ja ^{15}N isotoopide põhjal uuritakse peamiselt mineviku toitumist, siis ^{16}O , ^{18}O , ^{86}Sr ning ^{87}Sr isotoopide abil saab uurida inimeste migratsioone ja päritolu (Brown, Brown 2011: 85–86). Käesoleva töö teema uurimiseks rakendan ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N ja ^{15}N isotoope.

2.2. EA-IRMSi tööpõhimõte

Töö raames tehtud analüüside teostamiseks kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas asuvat EA-IRMSi. Masina abil saab suure täpsusega mõõta teatud keemiliste elementide isotoopväärtusi proovides (Muccio, Jackson 2009: 213). Käesolevas töös mõõtsin EA-IRMSi abil kõrbekihtide süsiniku ja lämmastiku stabiilsete isotoopide väärtusi ning nende kahe elemendi protsentuaalseid proportsioone proovides. EA-IRMS mõõtmised teostas TÜ geoloogia osakonna IRMS labori spetsialist Holar Sepp.

EA-IRMSi puhul on tegemist masinaga, kus on omavahel ühendatud element-analüsaator (EA) ja isotoopsuhte massispektromeeter (IRMS). Kõigepealt sisestatakse masina element-analüsaatori osasse ühekaupa tihedalt tina- või hõbekapslitesse pakitud proovid (Muccio, Jackson 2009: 215). Seal liiguvad proovid põlemisahju, kus need põletatakse keskmiselt 1000°C juures hapnikurikas keskkonnas, mille tagajärjel muutuvad proovid erinevateks gaasideks (Dunn, Carter 2018: 15). Järgmiseks kannab heeliumivoog gaasid edasi reduktsioonikambrisse, kus toimub lämmastikoksiidide teisendamine N_2 ja üleliigse hapniku eemaldamine (Muccio, Jackson 2009: 215). Seejärel eemaldatakse keemilises lõksus põlemise käigus tekkinud vesi ja gaasikromograafis lahutatakse gaasid üksteisest (Dunn, Carter 2018: 15), pärast mida saab mõõta erinevate keemiliste elementide kaaluprotsendid vastavate gaaside põhjal.

Järgmiseks suunatakse analüüdid edasi masina isotoopsuhte massispektromeetri osasse (Muccio, Jackson 2009: 215). Seal gaaside molekulid ioniseeritakse ja kiirendatakse magnetvälja suunas, mis eraldab ioonid üksteisest massi ja laengu suhte põhjal, sest sealne magnet mõjutab kergemate ionide trajektoore rohkem kui raskemate ionide trajektoore (Dunn, Carter 2018: 11). Eraldatud ionikiirte intensiivsust mõõdetakse kollektoris, kust mõõtmistulemused suunatakse isotoopsuhete kujul edasi arvutisse (Katzenberg 2008: 421). Viimasele järgneb andmete töötlus, mille puhul saadud tulemusi kontrollitakse ja kalibreeritakse.

Analüüsitulemuste leidmiseks, kalibreerimiseks ja kontrollimiseks on vaja kasutada rahvusvaheliselt tunnustatud standardeid, et erinevates laborites saadud tulemused oleksid omavahel võrreldavad (Katzenberg 2008: 422). Samuti on samu standardeid kasutades väiksem võimalus vigadeks ja kõrvalekalleteks mõõtmisprotsessides (Muccio, Jackson 2009: 213). Erinevatel elementidel on erisugused standardid, näiteks süsiniku standardiks on VPDB (*Veinna Pee Dee Belemnite*) ja lämmastiku standardiks on atmosfääri lämmastik (Katzenberg 2008: 423). Süsiniku ja lämmastiku isotoopsuhete ($\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$) väärtuste leidmiseks kasutatakse valemit (McKinney *et al.* 1950: 730):

$$\delta = \left(\frac{R(\text{proof})}{R(\text{standard})} - 1 \right) * 1000\%$$

Muutuja R tähistab valemis keemilise elemendi raskema isotoobi (näiteks ^{13}C või ^{15}N) ja kergema isotoobi (näiteks ^{12}C või ^{14}N) suhet (Muccio, Jackson 2009: 214). Tulemused esitatakse promillides (‰).

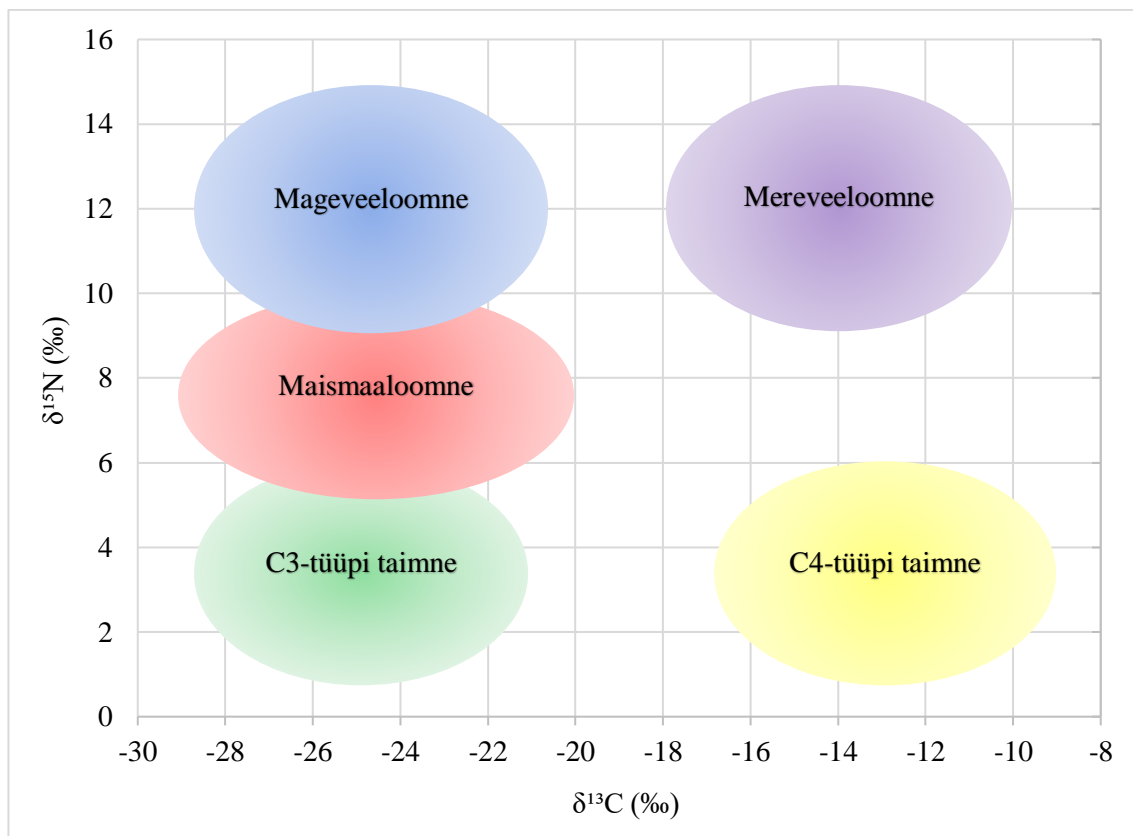
2.3. Süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused ning massisuhted

Süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtuste põhjal on võimalik teha järeldusi mineviku toitumise kohta. Esiteks saab $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste põhjal eristada C3-, C4- ja CAM-tüüpi taimi. Need erinevad üksteisest CO₂ fikseerimise protsessi poolest fotosünteesi ajal: C3-tüüpi taimed kasutavad C3 fotosünteesi, C4-tüüpi taimed C4 fotosünteesi ja CAM-tüüpi taimed võivad vastavalt vajadusele kasutada mõlemat protsessi (Schoeninger, Moore 1992: 255). Sellest tulenevalt on C3-tüüpi taimede, näiteks kartuli ja riisi, $\delta^{13}\text{C}$ väärtused madalamad kui C4-tüüpi taimede, näiteks maisi ja hirsi, omad (Brown, Brown 2011: 82–83). CAM-tüüpi taimed on näiteks osad sukulendid ehk lihaktaimed (Schoeninger, Moore 1992:

255). Lämmastiku isotoopväärtuste põhjal eri taimetüüpe eristada ei saa, sest kõigil maal kasvavatel taimedel on need küllaltki sarnased (Brown, Brown 2011: 84).

Teiseks on nii süsiniku kui ka lämmastiku isotoopväärtuste abil võimalik vahet teha toiduahelate erinevate troofiliste tasemete vahel. Printsiiabis on toiduahela kõige madalamate $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ väärtustega C3-tüüpi taimed, järgmiseks on herbivoorid ehk taimtoidulised loomad ning toiduahela tipus on karnivoorid ehk lihatoidulised loomad, kelle süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused on kõige kõrgemad (Schoeninger, Moore 1992: 258). Kui $\delta^{15}\text{N}$ väärtuste puhul on erinevate troofiliste tasemete vahed +2–6‰ (Heron, Craig 2015: 709), siis $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste vahed on umbes +1‰ juures, seega on neid võimalik eristada vaid kõige kontrollitumates oludes (Schoeninger, Moore 1992: 258). Vahel võivad taimede lämmastiku isotoopväärtused olla tavapärasest kõrgemad, kui neid on väetatud kõrge $\delta^{15}\text{N}$ väärtusega loomasõnnikuga (Fraser *et al.* 2011: 2790–2792).

Põhinedes nendel printsiipidel saab süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtuste põhjal eristada maismaalise, mageveelise ning merelise päritoluga toitused savinõude kõrbe-kihtides ning toitumist inimluude kollageeni ladestunud isotoopväärtuste põhjal. Maismaalise ja mageveelise päritoluga toitute $\delta^{13}\text{C}$ väärtused on omavahel sarnased, ent need on üldjuhul madalamad kui merelise päritoluga toidu süsiniku isotoopväärtused (Heron, Craig 2015: 709). Vastupidiselt on mageveelise ja merelise päritoluga toitute $\delta^{15}\text{N}$ väärtused omavahel eristamatud, aga need on enamasti kõrgemad kui maismaalise päritoluga toidu lämmastiku isotoopväärtused (Brown, Brown 2011: 84). Esitatud põhimõtteid illustreerib joonis 2.



Joonis 2. Savinõudele ladestunud erinevat päritolu kõrbekihtide hinnangulised $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ väärtused. Joonise koostamisel on kasutatud Brown, Brown (2011), Oras et al. (2018) ja Mökkönen, Nordqvist (2019) andmeid.

Süsiniku ja lämmastiku elementide omavaheliste massisuhete abil on samuti võimalik vahet teha taimse ja loomse päritoluga toitudel. C/N suhe osutab süsivesikute ehk karbohüdraatide ja valkude ehk proteiinide kogustele proovis. Kui analüüdi süsiniku ja lämmastiku massisuhe on kõrge, siis on seal rohkem karbohüdraate ja vähem proteiine, mis viitab proovi taimsele päritolule. Kui analüüdi C/N suhe on madal, siis on seal vähem karbohüdraate ja rohkem proteiine, mis viitab proovi loomsele päritolule. Süsiniku ja lämmastiku omavaheliste massisuhete arvutamiseks kasutatakse valemit (Aguraiuja 2011: 37):

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

2.4. Eeltötluste rakendused

Töös kasutan kõrbekihtide menetlemiseks kolme erinevat keemilist eeltötlust: esiteks proovide loputamist destilleeritud veega, teiseks eeltötlust happega ja kolmandaks HAH-meetodit ehk kõrbekihtide töötlemist happe, aluse ja taaskord happega. Need meetodid on uurimiseks valitud, sest neid kasutatakse kõige tavapärasemalt ka söestunud taimejäänuste puhul (Brinkkemper *et al.* 2017; Vaiglova *et al.* 2014; Fraser *et al.* 2013), mis on üheks sarnaseimaks arheoloogiliseks materjaliks kõrbekihtidele. Kasutatava eeltötluse valik võib oleneda mitmest tegurist, näiteks kindlaks määratud saastaja olemasolust, mida on võimalik teatud eeltötlusega eemaldada, proovi materjali rohkusest või ajalistest ja rahalistest võimalustest.

Proovide loputamine destilleeritud veega on mainitud kolmest eeltötlusest kõige leebem. Selle töötlemise puhul lisatakse proovidele toatemperatuuriga destilleeritud vett, misjärel asetatakse proovid ultrahelivanni, mis eemaldab proovide pinnalt võimalikud reostusjäägid ultrahelilainete abil. Seejärel eemaldatakse mahutitest jäätmevesi ja lisatakse uuesti destilleeritud vett, et protsessi korrata. Selliselt töödeldakse proove kas kindel arv kordi või kuni lisatud vesi on selge (see ei muutu enam pruuniks). Proovide destilleeritud veega puhastamine on näidanud tulemusi erinevate saastajate eemaldamise osas (Vaiglova *et al.* 2014: 2506). Sellise eeltötluse positiivseks küljeks on enamasti väike massikadu, ent samas ei pruugi destilleeritud vesi saastajaid proovidest täielikult eemaldada.

Proovide puhastamine happega on leebuselt järgmine eeltötlus. Enamasti kasutatakse selleks lahjendatud vesinikkloriidhapet ehk HCl. Töötlemisel lisatakse proovidele hapet kontsentratsiooniga vahemikus 0,1–1M, misjärel pannakse proovid ahju 70–85°C juures 30–60 minutiks. Pärast ahjust väljavõtmist eemaldatakse jäätmevedelik ja proove loputatakse mitu korda destilleeritud veega tavaliselt neutraalse pH tasemeni. Töötlemise eesmärgiks on proovidest eemaldada karbonaadid, mis on lisandunud proovidele pärast mattumisprotsessi (Brinkkemper *et al.* 2017: 251). Karbonaadid on looduslikult mullas esinevad ained, mis võivad mõjutada proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi kuni +2‰ võrra (Vaiglova *et al.* 2014: 2498–2499). Proovide töötlemist happega võib eelistada HAH-meetodile, sest esimese puhul on enamasti väiksem materjali massikadu, ent selline töötlemine ei eemalda proovidest nitraate.

HAH-meetod on töös kasutatavatest eeltööstlustest kõige karmim, sest proove puhastatakse erinevate ainetega kõige rohkem kordi. Meetodi puhul töödeldakse proove happega (tavaliselt HCl kontsentratsiooniga 0,1–1M), seejärel alusega (enamasti naatriumhüdrosiidiga ehk NaOH kontsentratsiooniga 0,1–1M) ja siis taas esimeses etapis kasutatud happega. Pärast iga aine lisamist asetatakse proovid taaskord ahju 30–60 minutiks 70–85°C juures. Väljavõtmise järel eemaldatakse jäätmevedelik ja proove loputatakse destilleeritud veega neutraalse pH tasemeni. Töötuse puhul eemaldab esimene happe-etapp proovidest karbonaadid, aluse-etapp nitraadid ja humiinhapped ning teine happe-etapp eemaldab aluse-etapis proovidele lisandunud CO₂ (Brinkkemper *et al.* 2017: 251). Nitraadid esinevad samuti mullas looduslikult ja nende δ¹⁵N väärtused on -2‰ kuni +8‰, mistõttu võivad need mõjutada proovide δ¹⁵N väärtusi (Vaiglova *et al.* 2014: 2498–2499). HAH-meetodi puhul on massikadu tavaliselt kõige suurem.

2.5. Proovide ettevalmistus ja analüüs

Töös uurin seitset kõrbekihi proovi, mis pärinevad Pada asulakohta, Kukruse kalmistu ja Muuksi kivikirstkalmete savinõudelt (tabel 1). Proovide keemiliste eeltööstluste läbi viimiseks koostasid söestunud taimejäänustele tehtud uuringute põhjal eeltööstluste protokollid, mis on leitavad lisades (lisa 1). Proovide ettevalmistamisel oli kolm peamist etappi, mille viisin läbi TÜ arheoloogia laboris, TÜ analüütilise keemia õppetooli Archemy laboris ja TÜ geoloogia osakonna IRMS laboris.

Tabel 1. Töö kõrbekihi proovide leiukohad, pea- ja alanumbrid ning päritolud.

Päritolumuistis	Proovi number	Kõrbekihi päritolu
Pada asulakoht	AI 5082: 116	Taimne
Pada asulakoht	AI 5082: 190	Taimne
Pada asulakoht	AI 5082: 241	Taimne
Kukruse kalmistu	TÜ 1777: 2224	Veekeskond
Kukruse kalmistu	TÜ 1777: 2844	Veekeskond
Muuksi kivikirstkalmed	AI 4980: 58	Loomne
Muuksi kivikirstkalmed	AI 4980: 488	Loomne

Esimeseks etapiks oli TÜ arheoloogia laboris savinõudelt kõrbekihi proovide võtmine. Kõigepealt alustasin keraamikakildudest piltide tegemisega, et proovide võtmise protsessi dokumenteerida. Kahest killust (AI 5082: 190 ja TÜ 1777: 2224) tegin pildid ka mikroskoobi abil, kuna nendel oli hästi näha kõrbekihtide juures ka pinnast (joonis 3). Just pinnas võib olla üheks tulemuste mõjutajaks töötlemata proovide juures ja selle tõttu võib olla oluline pinnase eemaldamiseks töödelda kõrbekihi proove enne analüüside läbiviimist. Pärast proovide võtmist tegin uuesti igast killust pildid, et dokumenteerida proovistamisjärgne olukord, sealhulgas kui palju ja kust ma kõrbekihti eemaldasin.



Joonis 3. Keraamikakillud AI 5082: 190 ja TÜ 1777: 2224, millel on näha tumedama kõrbekihi peale ladestunud heledamat pinnast.

Töö proovide võtmiseks eemaldasin puhta skalpelliga kildudelt 30–40mg kõrbekihti, mille pakendasin fooliumisse. Fooliumpakid panin plasttopside sisse, et proovid oleksid muljumise eest kaitstud. Selle tõttu ei lagunenu suuremad kõrbekihi tükid väiksemateks, mis oli oluline, sest niimoodi tegutsedes oli massikadu eeltöötuste rakendamisel väiksem. Topsisid panin omakorda minigrip-kottide sisse. Kogu proovide võtmise aja kandsin nitrilist kummikindaid ja pärast iga proovi võtmist puhastasin nii kindaid kui ka skalpelli piiritusega, et vältida proovidevahelist saastumist.

Seejärel jagasin kõik kõrbekihtide proovid neljaks väiksemaks prooviks, mida oleks võimalik eri eeltöötusviisidel menetleda. Selleks eraldasid puhta skalpelli abil 6–16mg suurused proovid, mille pakendasin taaskord fooliumisse. Fooliumpakid panin uuesti plasttopsidesse, mis läksid taaskord minigrip-kottide sisse. Ka seekord kandsin nitrilist kummikindaid, mida puhastasin piiritusega iga proovi jaotamise järel. Selle etapi lõpuks oli mul olemas 28 proovi seitsmest erinevast kõrbekihist, mida sai hakata erinevatel viisidel töötleva.

Järgnevad etapid toimusid TÜ analüütilise keemia õppetooli Archemy laboris. Esiteks pakendasin proovid ümber väikestesse klaaspurkidesse, mis peaksid vastu eeltötlustel kasutatavatele temperatuuridele. Selle kõrvalmõjaks oli ka väike massikadu, mistõttu oli proovid vaja uuesti ära kaaluda. Seejärel alustasin kõrbekihtide töötlemisega. Esimesed seitse erinevatelt keraamikakildudelt võetud proovi jätsin töötlemata – need on kontrollgrupiks töötlustega proovidele.

Järgmist seitset proovi puhastasin destilleeritud veega. Selleks lisasin proovidele 0,5ml Milli-Q vett (spetsiaalse Milli-Q seadmega puhastatud destilleeritud vesi) ja asetasin need 15 minutiks ultrahelivanni. Pärast seda käisid proovid läbi neljaminutilise tsentrifuugi tsükli (3000 pööret minutis), mis oli vajalik, et sadestada kõrbekihid purkide põhja ja oleks võimalik jäätmevedelik välja võtta nii, et enamus kõrbekihte jääksid purkidesse alles. Järgmiseks võtsin steriliseeritud klaaspipeti abil vedeliku purkidest välja. Pärast igat proovi vahetasin pipetti, et ei toimuks saastumist. Seejärel lisasin proovidele taaskord 0,5ml Milli-Q vett ja kordasin protsessi. Kokku loputasin proove niimoodi kolm korda, kuigi algselt oli plaanis töödelda proove seni, kuni lahus ei muutu enam pruuniks. See ei olnud aga võimalik, sest edasistel loputustel oleks kõrbekihte liigselt kaduma läinud.

Järgnevat seitset proovi töötlesin happega. Selleks lisasin proovidele 0,5ml HCl kontsentratsiooniga 0,5M, mille asetasin 30 minutiks ahju 80°C juures. Pärast ahjust väljavõtmist käisid proovid läbi tsentrifuugi, mis kestis samuti neli minutit kiirusel 3000 pööret minutis. Seejärel eemaldasid purkidest jäätmevedeliku ja lisasin 0,5ml Milli-Q vett, et proove happelahusest puhastada ja neutraliseerida. Proove segasin paari sekundi vältel vortekssegajaga. Järgmiseks lasin kõrbekihtidel purkide põhja settida ja siis eemaldasid taaskord purkidest jäätmevedeliku. Seejärel lisasin proovidele taas 0,5ml Milli-Q vett, et loputusprotsessi korrata. Selliselt töötlesin proove veega viis korda, pärast mida oli proovide pH tase neutraalse lähedal.

Ülejäänud seitset proovi töötlesin HAH-meetodil. Selle esimeseks etapiks oli proovide töötlemine happega, mis toimus samamoodi nagu eelmise seitsme proovi happega töötlus. Pärast proovide happelahusest puhastamist Milli-Q veega lisasin proovidele 0,5ml NaOH kontsentratsiooniga 0.1M, mille asetasin ahju üheks tunniks 80°C juures. Pärast ahjust väljavõtmist eemaldasid purkidest jäätmevedeliku ja loputasin proove kolm korda veega, et taaskord proove lahusest puhastada. Selle tagajärjel oli proovide pH tase taas

neutraalne. Seejärel kordasin esimest happega töötamise etappi ja loputasin proove viis korda Milli-Q veega, et need neutraliseerida. Pärast kõikide eeltötluste läbiviimist panin töödeldud proovi ahju kuivama 60°C juures 48 tunniks. Ahjust väljavõtmise järel kaalusin proovid uuesti üle, et teada saada, kui suur oli massikadu eeltötluste rakendamisel.

Järgmine etapp toimus TÜ geoloogia osakonna IRMS laboris, kus kaalusin ja pakkisin proovid analüüsimiseks EA-IRMSiga. Esiteks oli tähtis peenestada proovid homogeenseks uhmri ja –nuia abil, et hiljem saadud analüüsitulemused oleksid representatiivsed kogu proovi suhtes. Teiseks eraldasid igast proovist 0,9–1,0mg väikese tinakapsli sisse, mille pakkisin kokku selliselt, et kapsli sisse ei jäänud õhku. Kõikidest proovidest tegin ka duplikaadi, kuna tulemusi analüüsides on vaja kahte samast proovist võetud duplikaati omavahel võrrelda, et olla kindel tulemuste õigsuses. Mõne proovi puhul ei olnud pärast eeltötluse läbiviimist piisavalt kõrbekihti alles, et saada kaks vähemalt 0,9mg pakitud proovi, mistõttu oli nende puhul ühe duplikaadi kaal teisest väiksem – vahemikus 0,5–0,8mg. Selle tagajärjeks võib olla analüüsi ebaõnnestumine, kuigi minu töö puhul proovide väiksemad kaalud tulemusi ei mõjutanud.

Kõik kokkupakitud kapslid asetasin proovikarpi, kus oli igale proovile olemas eraldatud hoiupaik. Proovide kaalumise ja pakkimise ajal kandsin nitriilist kummikindaid ning pärast samast proovist pärit duplikaatide pakkimist puhastasin tööriistu piiritusega, et vältida saastumist. Samal ajal sisestasin ka pakitud proovide tunnusnumbrid Microsoft Exceli tabelisse. Järgmiseks analüüsi proove EA-IRMSiga. Selle abil mõõdeti iga proovi duplikaatide $\delta^{15}\text{N}$ (‰) ja $\delta^{13}\text{C}$ (‰) väärtused ning N (%) ja C (%) protsentuaalsed osakaalud. Tulemused edastati koos rahvusvaheliste ja laborisiseste kontrollstandardite mõõtmistulemustega Microsoft Exceli tabelis. Kasutades süsiniku ja lämmastiku massiprotsente ning eelmainitud valemit arvutasin välja kõikide duplikaatide süsiniku ja lämmastiku suhted. Seejärel leidsin duplikaatide mõõtmistulemuste aritmeetilised keskmised, sest edaspidises analüüsis on vaja kasutada just neid väärtusi.

Järgmiseks arvutasin välja sama proovi duplikaatide tulemuste omavahelised standardhälbed (STDEV), et saaks olla kindel mõõtmistulemuste täpsuses ja usaldusväärsuses. $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{15}\text{N}$ väärtuste puhul võib ebausaldusväärseteks lugeda proovid, mille duplikaatide hälbed on suuremad kui 1 ning C/N suhte puhul on vastav arv 2,5. Viimase puhul on suurem hälve normaalne, sest seda arvutatakse süsiniku ja lämmastiku massiprotsentide

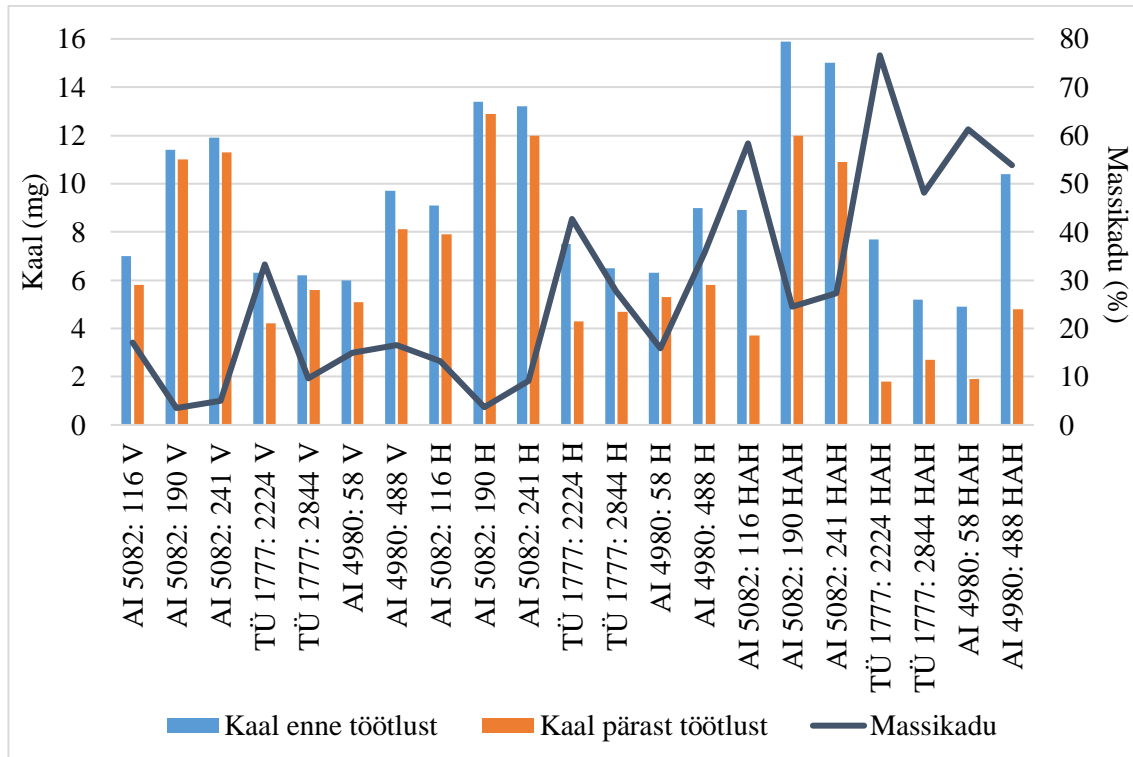
põhjal, mis omakorda kõiguvad sama proovi ulatuses palju enam kui isotoopväärtused. Normaalsest suurem hälve oli vaid happega töödeldud proovil AI 4980: 58, mille duplikaatide $\delta^{15}\text{N}$ hälve oli 1,07 ja C/N hälve oli 4,17 (lisa 3), mistõttu pole antud proovi tulemused usaldusväärsed. Sellele vaatamata otsustasin proovi hilisemasse analüüsi sisse jätta, sest töödeldud kõrbekihti ei olnud piisavalt alles uueks analüüsiks ja ilma seda tulemust arvestamata oleks olnud raske teha järeldusi happega töötamise mõju kohta loomse päritoluga kõrbekihtidele. Selliselt moodustus lõplik andmekogum, mida analüüsida ja mille põhjal teha järeldusi keemiliste eeltöötuste olulisuse kohta.

3. Tulemused

Peatükis esitan analüüsitulemused lähtudes sissejuhatuses välja toodud eesmärkidest. Kõigepealt esitan eeltötluste mõju proovide massikogustele ja võrdlen samadest kõrbekihtidest eri aegadel tehtud isotoopanalüüside tulemusi. Seejärel näitan, kas ja kuidas avaldavad eeltötlused mõju kõrbekihtide isotoopväärtustele, massiprotsentidele ning massisuhetele ja toon välja, kas ja kuidas sõltub eeltötluse mõju kõrbekihi päritolust.

3.1. Massikaod

Kõigi kolme töös kasutatava eeltötluse rakendamise tagajärjel toimus proovides teatud määral massikadu. Kõikide töödeldud proovide kaalud enne ja pärast töötlust ning eeltötluste tulemusel toimunud massikaod on ära toodud lisades (lisa 2) ja joonisel 4. Lihtsuse mõttes on eeltötlused märgitud neile vastava tähega: T tähistab töötlemata proove, V destilleeritud veega loputatud proove, H happega töödeldud proove ja HAH märgistab neid proove, mille peal rakendati HAH-meetodit.



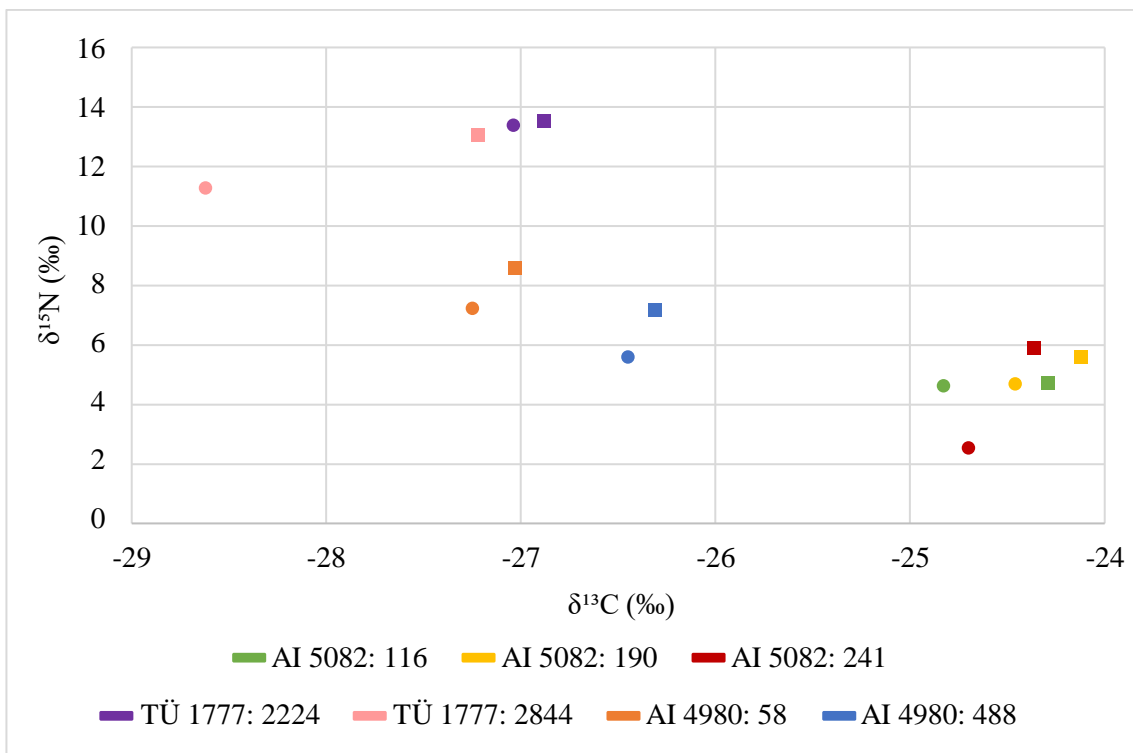
Joonis 4. Töödeldud kõrbekihtide kaalud enne ja pärast töötlust ning neist tulenevad massikaod.

Massikadu oli destilleeritud veega loputamisel keskmiselt umbes 14,3%. Happega töödeldud kõrbekihtide massikadu oli keskmiselt 21,1% ja HAH-meetodil menetletud proovide vastav väärtus oli ligikaudu 50%. Kõikide eeltöötluste puhul oli väikseima massikaoga proov AI 5082: 190, mis kaotas vastavalt töötlusele 3,5%, 3,7% ja 24,5% oma kaalust. Suurima massikaoga proov üle eeltöötluste oli TÜ 1777: 2844, mis kaotas vastavalt 33,3%, 42,7% ja 76,6% oma massist.

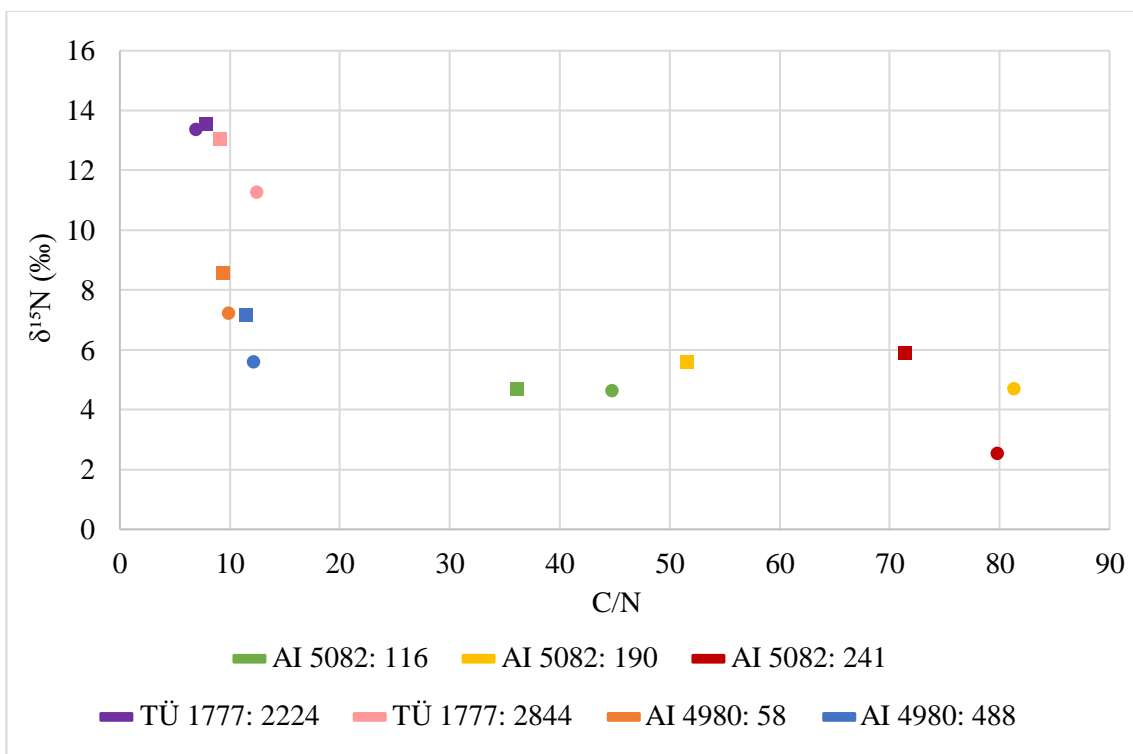
Mainitud korrapärad on arvatavasti seotud ennekõike proovi võtmisega ja selle üldise füüsilise olekuga. Proovi AI 5082: 190 võtmisel sai keraamika küljest eraldada suuri kõrbekihi tükke, mis ei lagunenuvad väiksemateks tükikesteks ja selle tõttu läks vähem materjali kaduma jäätmevedeliku eraldamise faasis. Vastupidiselt sai proovi TÜ 1777: 2844 puhul kõrbekihti eraldada pigem pulbrina ja sellest tulenevalt sai jäätmevedelikuga eraldatud rohkem ka proovi ennast.

3.2. Eeltöötlemata kõrbekihtide isotoopanalüüside tulemuste võrdlus

Käesoleva töö eeltöötlemata kõrbekihtide isotoopanalüüside tulemusi on suurepäraselt võimalik võrrelda eelnevalt samadest kõrbekihtidest tehtud analüüside resultaatidega. Käesoleva töö raames tehtud isotoopanalüüside tulemused on ära toodud lisades (lisa 3) ja ka varasemates uuringutes tehtud isotoopanalüüside tulemused on esitatud seal (lisa 4). Joonistel 5 ja 6 on välja toodud käesoleva ning varasemate uuringute eeltöötlemata kõrbekihtide $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ ja C/N väärtused.



Joonis 5. Eri aegadel eeltöötlemata kõrbekihtidest saadud $\delta^{15}N$ ning $\delta^{13}C$ väärtused. Graafikutel on ruuduga tähistatud varasematest uuringutest pärinevad ja ringidega antud töö tulemused.



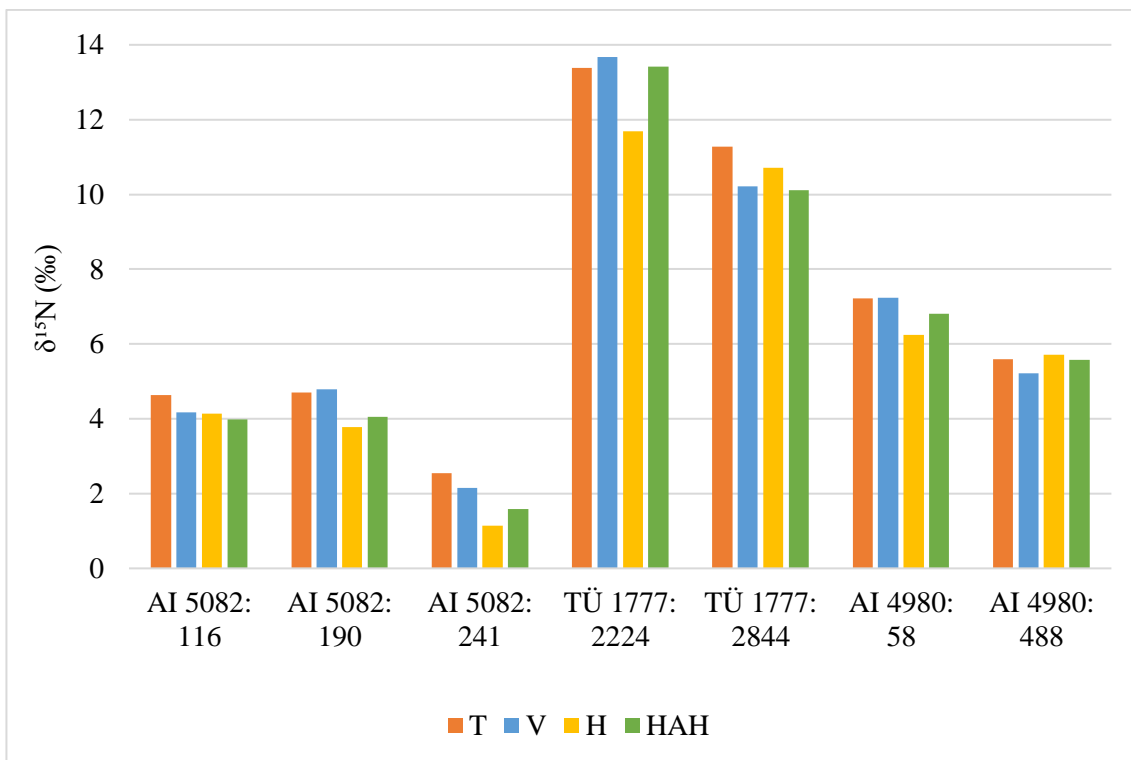
Joonis 6. Eri aegadel eeltöötlemata kõrbekihtidest saadud $\delta^{15}N$ ning C/N väärtused.

Tulemustest järeldub, et erinevatel aegadel mõõdetud samade kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ ja C/N väärtused kõiguvad kõikide proovide puhul vähemal või rohkemal määral. Iga väärtuse kõikumise juures saab välja tuua üldise korrapära. Varasemate analüüside puhul olid nii $\delta^{15}\text{N}$ kui ka $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõrgemad kui käesoleva töö samade kõrbekihtide vastavad väärtused. Vastupidiselt olid C/N väärtused varasemate proovide puhul madalamad kui käesoleva töö analüüsidel, välja arvatud proovi TÕ 1777: 2224 puhul, mille varasemalt saadud süsiniku ja lämmastiku suhe oli kõrgem kui käesoleva töö proovi vastav väärtus.

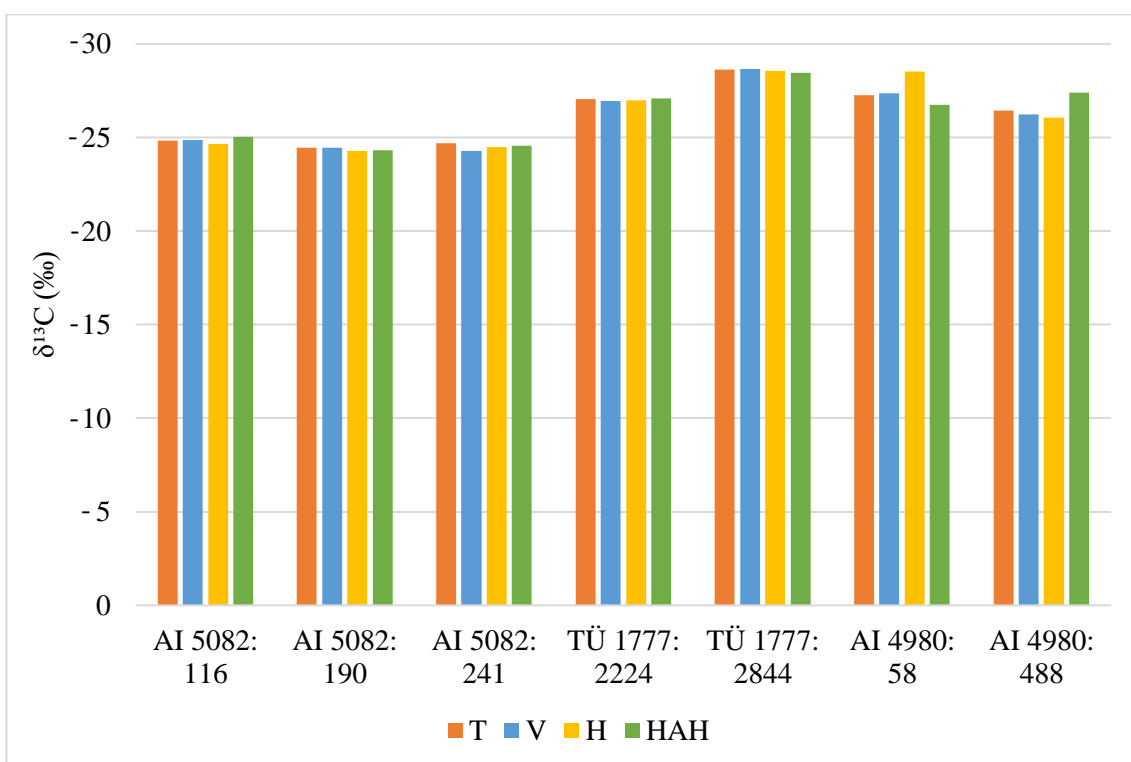
Mainitud kõikumised on kohati minimaalsed, aga mõnikord ka üpris märkimisväärsed. Lämmastiku isotoopväärtused kõikusid 0,08‰ kuni 3,36‰ ulatuses, keskmiselt 1,31‰. Süsiniku isotoopväärtused kõikusid märgatavalt vähem, jäädes 0,14‰ ja 1,4‰ vahele. Keskmiselt kõikusid $\delta^{13}\text{C}$ väärtused 0,49‰ ulatuses. C/N väärtuste juures olid kõikumised kõige suuremad. Need jäid 0,5 ja 29,72 vahele, olles keskmiselt 7,46. Proovide päritolu arvesse võttes kõikusid taimse päritoluga kõrbekihtide C/N väärtused vahemikus 8,41–29,74, aga veekeskkonnalise või loomse päritolude puhul vahemikus 0,5–3,32. $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikusid aga sõltumatult kõrbekihi päritolust üldiselt samades vahemikes.

3.3. Erinevate töötluste mõju kõrbekihtide isotoopanalüüside tulemustele

Uurides erinevate eeltöötluste mõjusid kõrbekihtidele on töödeldud proovide tulemusi vaja võrrelda käesoleva töö töötlemata proovide omadega. Kõikide eeltöödeldud kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, N, C ja C/N väärtused ning nende kõikumised võrreldes töötlemata proovide vastavate väärtustega on esitatud lisades (lisa 5). Need tulemused on kajastatud vastavalt mõõdetavale väärtusele ka joonistel 7–11. Tulemuste põhjal saab järeldada, et peaaegu kõik eeltöötlustused mõjutasid kõrbekihtide süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtuseid, nende elementide massiprotsente ning omavahelisi massisuhteid, kuigi väga erinevatel määradel.



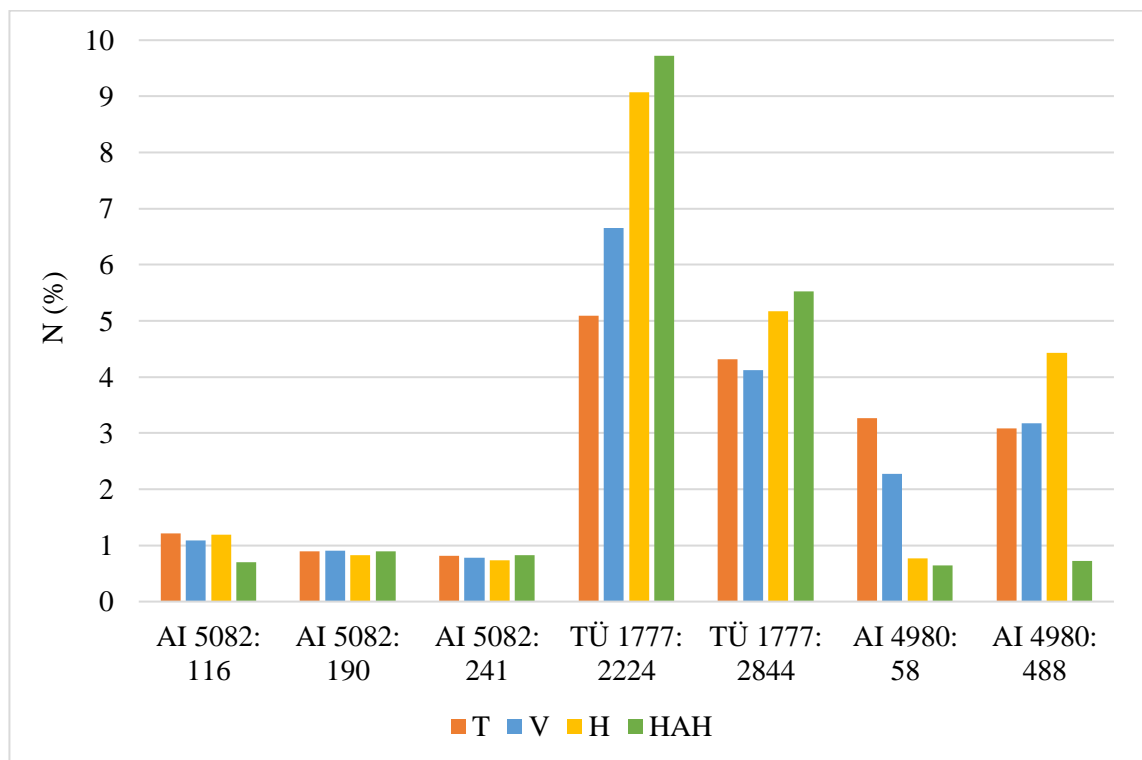
Joonis 7. Käesoleva töö kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$ väärtused pärast erinevaid eeltötlusi.



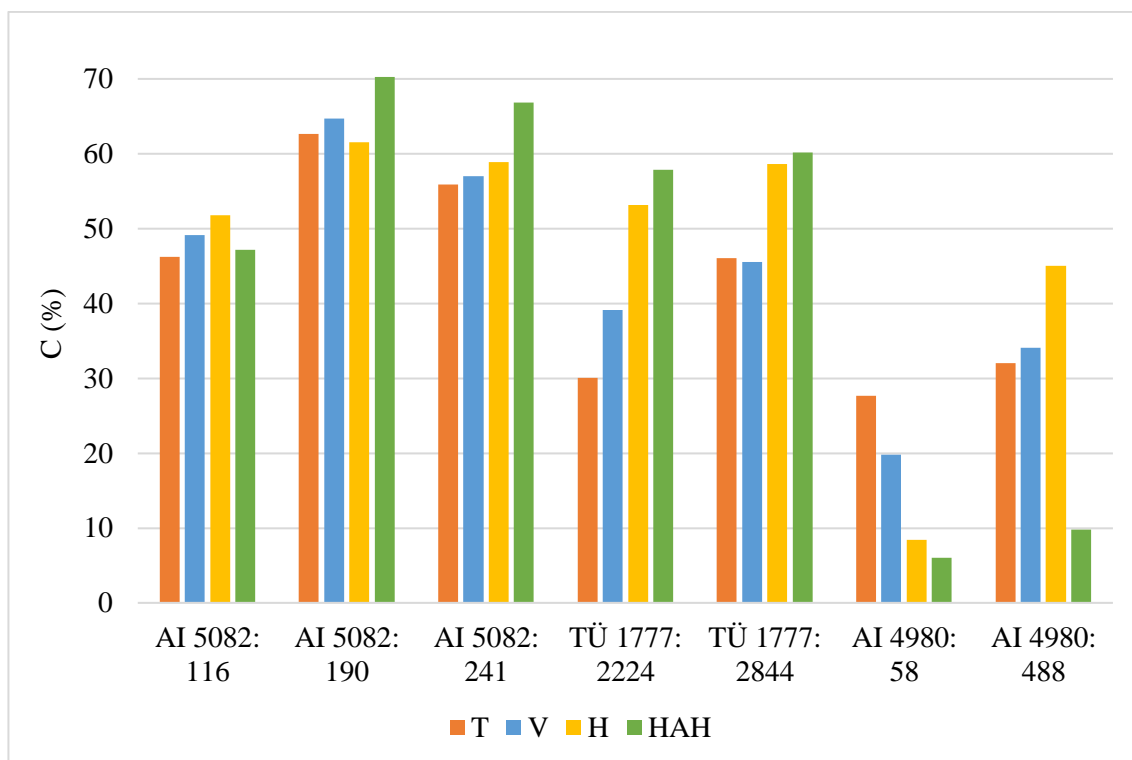
Joonis 8. Käesoleva töö kõrbekihtide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused pärast erinevaid eeltötlusi.

Võrreldes töötlemata proovide $\delta^{15}\text{N}$ väärtustega muutusid destilleeritud veega puhastatud proovide lämmastiku isotoopväärtused nii kõrgemateks kui ka madalamateks. Nende proovide puhul oli väikseim kõikumine $+0,02\%$, suurim $-1,06\%$ ja keskmine $0,38\%$. Happega ja HAH-meetodil töödeldud proovide $\delta^{15}\text{N}$ väärtused enamasti vähenesid võrreldes töötlemata proovide vastavate väärtustega. Happega menetletud proovide puhul oli kõige väiksem kõikumine $+0,12\%$, suurim $-1,69\%$ ja keskmine $0,88\%$. HAH-meetodil töödeldud proovide vastavad kõikumised olid $-0,02\%$, $-1,16\%$ ja $0,55\%$.

Destilleeritud veega ja HAH-meetodil töödeldud proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused nii suurenesid kui ka vähenesid võrreldes töötlemata proovide süsiniku isotoopväärtustega. Destilleeritud veega loputatud proovide puhul oli väikseim kõikumine $+0,01\%$, suurim $+0,41\%$ ja keskmine $0,13\%$. HAH-meetodil töödeldud proovide vastavad kõikumised olid $-0,04\%$, $-0,96\%$ ja $0,31\%$. Happega menetletud proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused enamasti kõrgenesid võrreldes töötlemata proovide vastavate väärtustega. Happega töödeldud proovide puhul oli väikseim kõikumine $+0,05\%$, suurim $-1,26\%$ ja keskmine $0,33\%$.



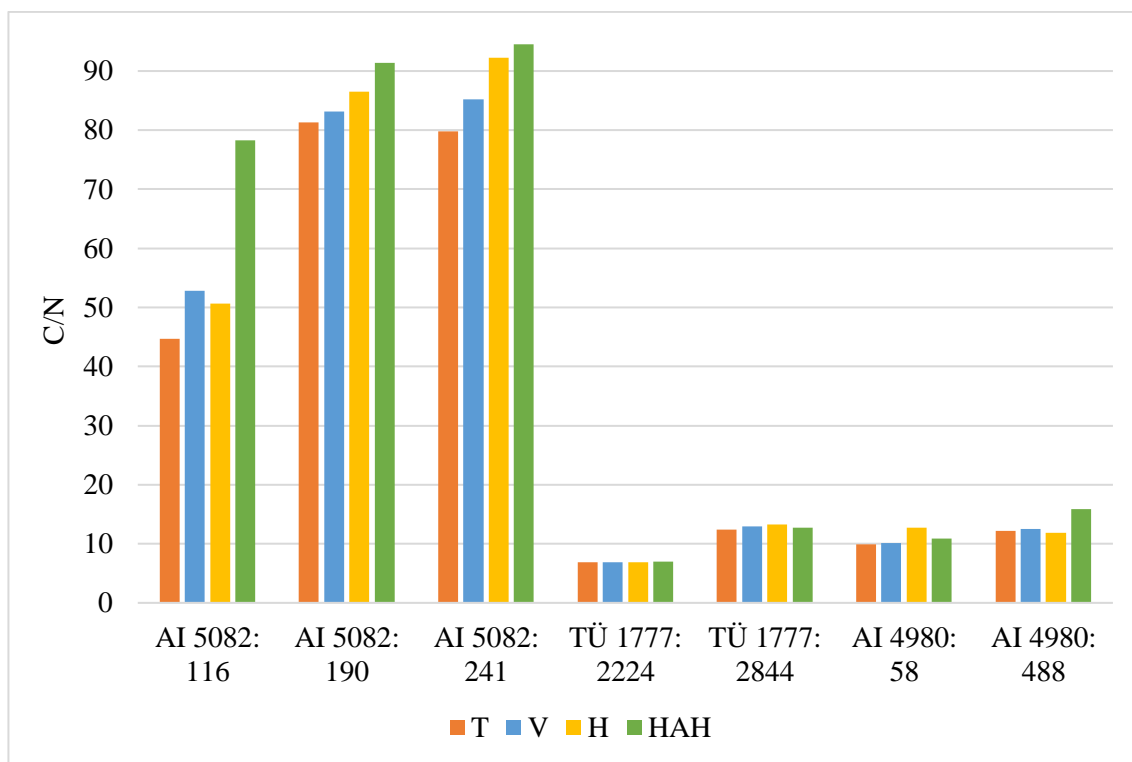
Joonis 9. Käesoleva töö kõrbekihtide N massiprotsendi väärtused pärast erinevaid eeltötlusi.



Joonis 10. Käesoleva töö kõrbekihtide C massiprotsendi väärtused pärast erinevaid eeltötlusi.

Kõikide erinevate eeltötlustega menetletud proovide N massiprotsendi väärtused nii suurenesid kui ka vähenesid võrreldes töötlemata proovide lämmastiku massiprotsentide väärtustega. Destilleeritud veega puhastatud proovide puhul oli kõige väiksem kõikumine +0,01%, suurim +1,57% ja keskmine 0,43%. Happega menetletud proovide vastavad väärtused olid -0,02%, +3,98% ja 1,26%. HAH-meetodil töödeldud proovide puhul oli väikseim kõikumine 0,00%, kõige suurem +4,63% ja keskmine 1,62%.

Ka kõikide eeltööteldud proovide C massiprotsendi väärtused muutusid võrreldes töötlemata proovide süsiniku massiprotsentide väärtustega nii kõrgemateks kui ka madalamateks. Destilleeritud veega puhastatud proovide puhul oli kõige väiksem kõikumine -0,48%, suurim +9,06% ja keskmine 3,64%. Happega menetletud proovide puhul oli väikseim kõikumine -1,12%, kõige suurem +23,08% ja keskmine 11,09%. HAH-meetodil töödeldud proovide vastavad kõikumised olid +0,96%, +27,80% ja 15,05%.



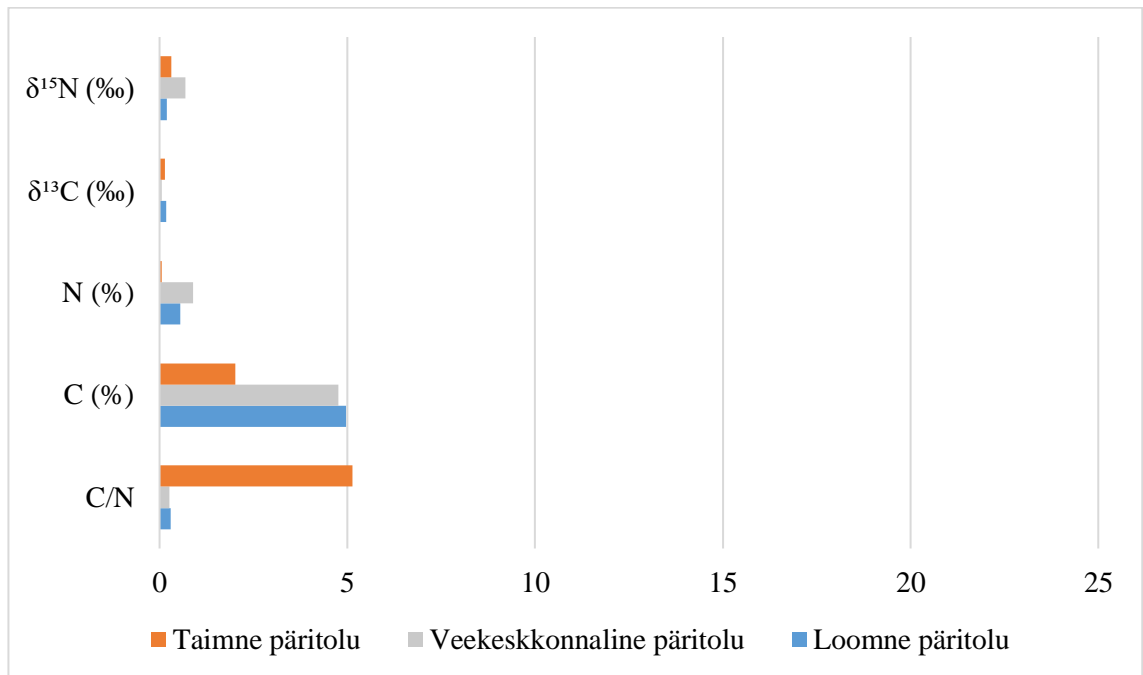
Joonis 11. Käesoleva töö kõrbekihtide C/N massisuhete väärtused pärast erinevaid eeltötlusi.

Võrreldes töötlemata proovide C/N massisuhete väärtustega muutusid destilleeritud veega ja HAH-meetodil töödeldud proovide süsiniku ja lämmastiku massisuhted enamasti kõrgemateks. Destilleeritud veega puhastatud proovide puhul oli kõige väiksem kõikumine -0,04, suurim +8,14 ja keskmine 2,36. HAH-meetodil töödeldud proovide vastavad kõikumised olid +0,05, +33,60 ja 9,07. Happega töödeldud proovide C/N väärtused nii suurenesid kui ka vähenesid võrreldes töötlemata proovide vastavate väärtustega. Happega menetletud proovide puhul oli väikseim kõikumine -0,06, kõige suurem +12,48 ja keskmine 3,95.

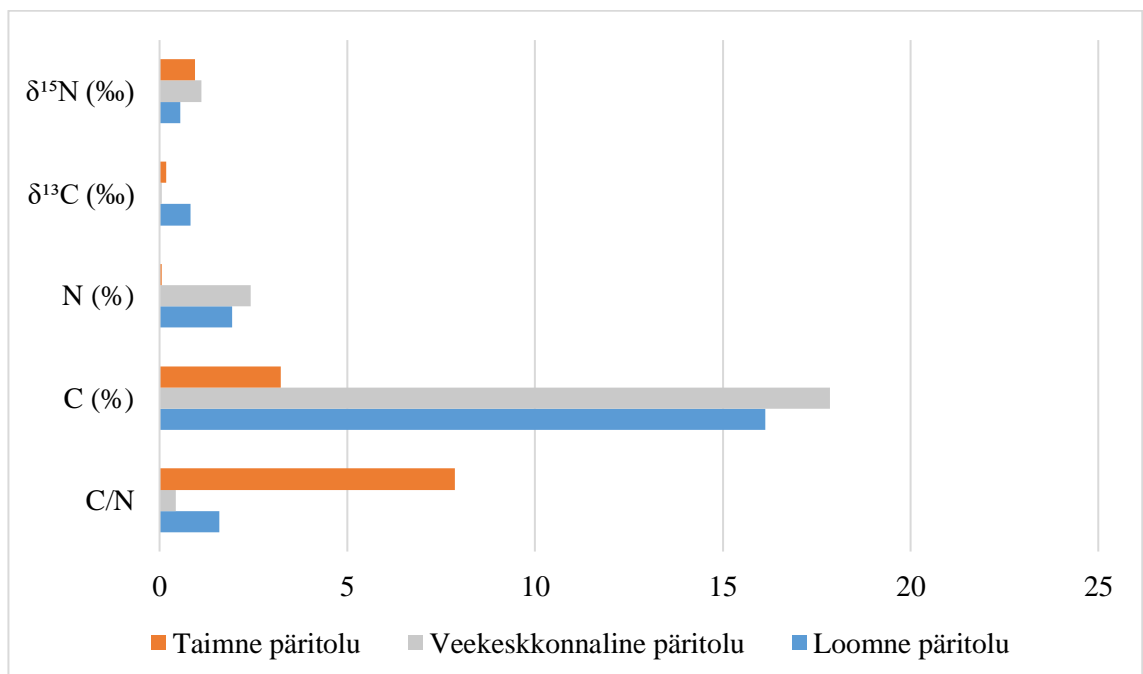
3.4. Eeltötluste mõju ulatus vastavalt kõrbekihtide päritolule

Uurides erinevate päritoludega proovide tulemuste sõltuvust eeltötlustest, on vaja analüüsida nende resultaate kõikumisi töötlemata proovidest. Erisuguste päritoludega kõrbekihtide mõõdetavate väärtuste keskmised erinevused töötlemata proovide vastavatest väärtustest on töötlemise haaval ära toodud joonistel 12–14. Minimaalsed ja maksimaalsed kõikumiste erinevused võib leida lisades (lisa 5). Tulemuste põhjal saab

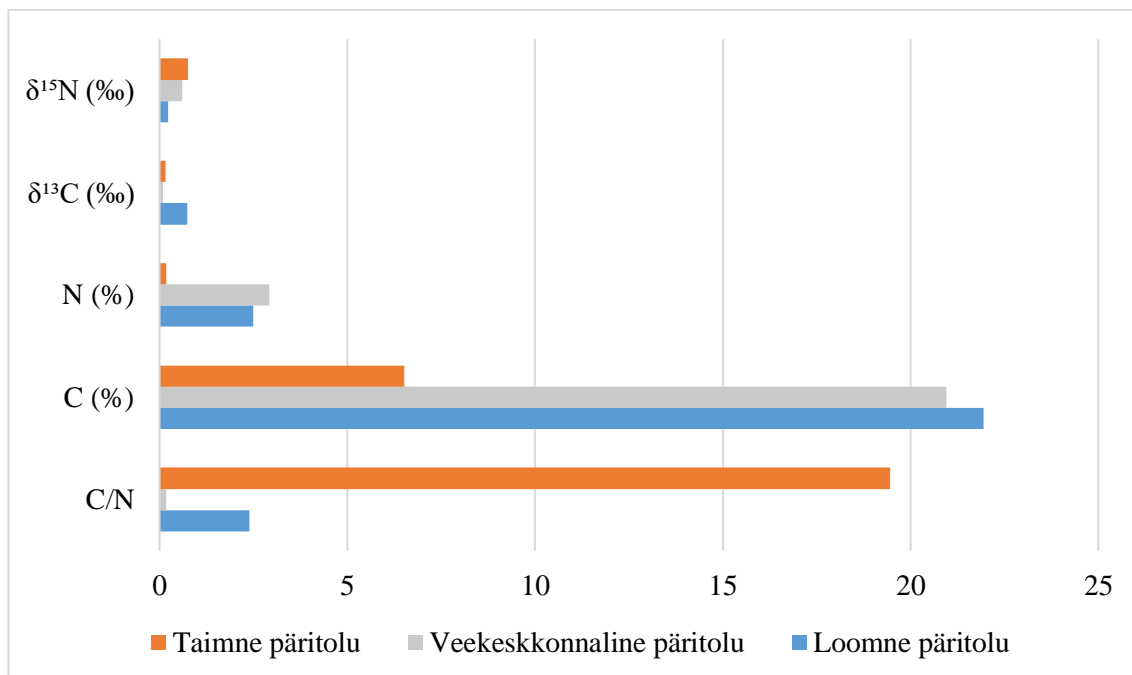
järeldada, et eeltöödeldud kõrbekihi proovide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, N, C ja C/N väärtuste kõikumised on vähemalt teatud määral seotud kõrbekihtide päritoludega.



Joonis 12. Destilleeritud veega töödeldud kõrbekihtide mõõtmistulemuste keskmised kõikumised töötlemata proovidest mõõdetavate väärtuste mõõtühikustes vastavalt päritolule.



Joonis 13. Happega töödeldud kõrbekihtide mõõtmistulemuste keskmised kõikumised töötlemata proovidest mõõdetavate väärtuste mõõtühikustes vastavalt päritolule.



Joonis 14. HAH-meetodiga töödeldud kõrbekihtide mõõtmistulemuste keskmised kõikumised töötlemata proovidest mõõdetavate väärtuste mõõtühikustes vastavalt päritolule.

Taimse päritoluga proovide puhul kõikusid δ¹⁵N väärtused kõikide eeltötluste rakendamisel vähesel määral, kuigi destilleeritud veega puhastatud proovidel vähem (keskmiselt 0,31‰) kui happega ja HAH-meetodil töödeldud proovidel (keskmiselt vastavalt 0,94‰ ja 0,75‰). Samade proovide δ¹³C väärtused kõikusid üle eeltötluste minimaalselt, destilleeritud veega menetluse puhul keskmiselt 0,15‰, happega 0,18‰ ja HAH-meetodiga 0,16‰.

N massiprotsendid kõikusid taimsete kõrbekihtide puhul samuti üle eeltötluste minimaalselt: vastavalt töötlemisele keskmiselt 0,06%, 0,06% ja 0,17%. C massiprotsendid kõikusid aga iga eeltötluse puhul suurel määral, destilleeritud veega ja happega menetletud proovidel vähem (keskmiselt vastavalt 2,02% ja 3,22%) kui HAH-meetodiga (keskmiselt 6,51%). Viimaseks kõikusid nende proovide C/N väärtused üle eeltötluste suhteliselt palju, destilleeritud veega ja happega töödeldud proovidel palju enam (vastavalt keskmiselt 5,13 ja 7,87) kui HAH-meetodiga (keskmiselt 19,45).

Veekeskkonnalise päritoluga kõrbekihtide δ¹⁵N väärtused kõikusid üle eeltötluste pigem vähe, destilleeritud veega ja HAH-meetodil menetletud proovidel vähem (keskmiselt vastavalt 0,68‰ ja 0,6‰) kui happega töödeldud proovidel (keskmiselt

1,12‰). Nende proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikisid kõikide eeltötluste puhul minimaalselt (keskmiselt vastavalt eeltötlusele 0,06‰, 0,05‰ ja 0,10‰).

Veekeskkonnalise päritoluga kõrbekihtide N massiprotsendid kõikisid üle eeltötluste märgataval määral, destilleeritud veega menetletud proovide puhul palju vähem (keskmiselt 0,89%) kui happega või HAH-meetodiga (keskmiselt vastavalt 2,42% ja 2,92%). Samade proovide C massiprotsendid kõikisid üle eeltötluste suurel määral, destilleeritud veega töödeldud proovidel palju vähem (keskmiselt 4,77%) kui happega või HAH-meetodiga (keskmiselt vastavalt 17,85% ja 20,95%). Viimasena kõikisid nende proovide C/N väärtused olenemata tööstlusest minimaalselt: vastavalt tööstlusele keskmiselt 0,26, 0,43 ja 0,17.

Loomse päritoluga proovidel kõikisid $\delta^{15}\text{N}$ väärtused iga eeltötluse puhul vähesel määral, destilleeritud veega ja HAH-meetodil töödeldud proovidel vähem (keskmiselt vastavalt 0,2‰ ja 0,22‰) kui happega (keskmiselt 0,55‰). Samade proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikisid üle eeltötluste vähe, destilleeritud veega menetluse puhul vähem (keskmiselt 0,17‰) kui happega või HAH-meetodiga (vastavalt keskmiselt 0,82‰ ja 0,74‰).

Loomsete proovide N massiprotsendid kõikisid üle eeltötluste märgataval määral, destilleeritud veega töödeldud proovidel palju vähem (keskmiselt 0,55%) kui happega või HAH-meetodiga (keskmiselt vastavalt 1,93% ja 2,50%). Nende proovidel C massiprotsendid kõikisid iga eeltötluse puhul suurel määral, destilleeritud veega töödeldud proovidel palju vähem (keskmiselt 4,96%) kui happega või HAH-meetodiga (keskmiselt vastavalt 16,13% ja 21,95%). Viimaks kõikisid C/N väärtused loomsetel proovidel üle eeltötluste pigem vähe, destilleeritud veega menetletud proovidel vähem (keskmiselt 0,3%) kui happega või HAH-meetodiga (keskmiselt vastavalt 1,59 ja 2,39).

4. Tõlgendus ja arutelu

Peatükis tõlgendan kõrbekihtidele tehtud analüüside tulemusi. Kõigepealt arutlen eri aegadel läbi viidud isotoopanalüüside tulemuste ja nendest tulenevate päritolude määrangute üle. Teiseks toon välja eeltötluste mõju proovide massikogustele ja isotoopanalüüsidele ning käsitlen tötluste olulisust saadud tulemuste põhjal. Viimaseks esitan seosed eeltötluste mõjude ja kõrbekihtide päritolude vahel.

4.1. Töötlemata kõrbekihtide analüüside tulemuste põhjused ja järeldused

Võrreldes eri aegadel samadest eeltöötlemata kõrbekihtidest võetud proovide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ ning C/N väärtusi, järeldus eelnevalt, et need kõikusid vähemal või suuremal määral kõikide proovide puhul ja enamasti kindlate korrapärade alusel (joonised 5–6). Need kõikumised on arvatavasti seotud erinevate põhjustega. Tõenäoliselt kõikusid taimse päritoluga kõrbekihtide C/N väärtused võrreldes teiste proovidega suuremal määral seetõttu, et taimsete kõrbekihtide süsiniku ja lämmastiku massisuhete väärtuste ulatus ongi teiste proovide C/N väärtuste amplituudist suurem (joonis 17), mistõttu on suurem kõikumine nende puhul ka võimalik.

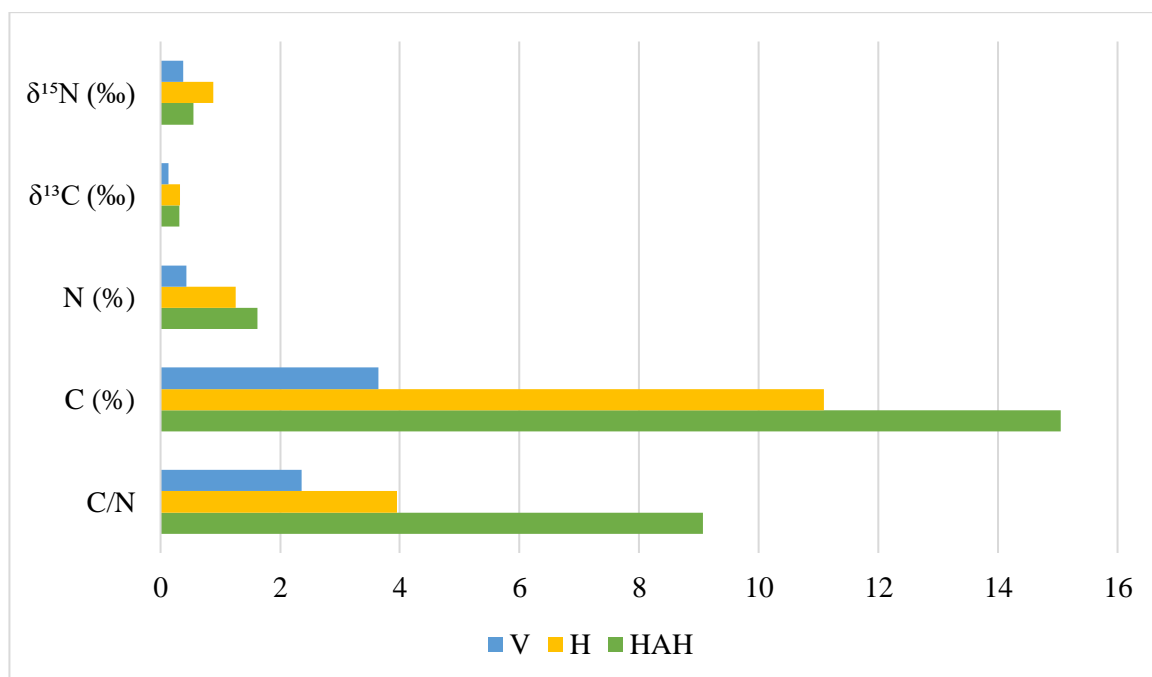
Teised erinevused eri aegadel saadud tulemuste vahel on ilmselt seotud proovide võtmisega sama potikillu erinevatest kohtadest, millel võivadki olla veidi erinevad lämmastiku ja süsiniku isotoopväärtused ning massiprotsendid. Et viimaste põhjal arvutatakse ka C/N massisuhteid, siis järelikult erinevad needki sama põhjuse tõttu. Seega võib saadud tulemuste põhjal järeldada, et kõrbekihid ei olegi täiesti ühtlase koostisega ja konkreetsed toiduosakesed (näiteks süsivesikuterikkad taimeosakesed või proteiini- rikkad lihatükid) ning nende paiknemine proovistataval alal võivad põhjustada teatud varieeruvusi ka mõõtmistulemustes.

Siinkohal on aga kõige olulisem, et saadud tulemused ei erinenud sedavõrd, et muuta kõrbekihtide päritolude lõplikku määrangut, sest nii isotoopväärtuste kui ka massisuhete puhul on võrdluseks just laiemad mõõtmisvahemikud, mitte üksikud konkreetsed punktid, ja varieeruvus ühe toidugrupi piires võib olla märkimisväärne (vt joonis 2). Tulenevalt nendest arusaamadest, soovitaksin edaspidi isotoopanalüüse tehes kõrbe- kihtide proove võtta keraamika eri osadest ja seejärel see peeneks pulbriks uhmerdada, et

saada võimalikult keskmistatud tulemused, mis oleksid representatiivsed kogu kõrbekihi suhtes.

4.2. Eeltötluste tagajärjed ja tõlgendused kõrbekihtide analüüsitulemustele

Töö tulemuste põhjal sai järeldada, et põhimõtteliselt kõik eeltötlused mõjutasid nii kõrbekihtide massikoguseid kui ka isotoopanalüüside tulemusi, kuigi erinevatel määradel sõltuvalt eeltötlusest. Destilleeritud veega puhastatud proovide puhul oli massikadu keskmiselt kõige väiksem ja seda arvatavasti kõige väiksema loputusfaaside arvu tõttu, millega paratamatult eemaldatakse mingil määral ka kõrbekihti ennast. Ootuspäraselt kõikusid destilleeritud veega menetletud kõrbekihtide kõik mõõdetavad väärtused võrreldes teiste eeltötlustega keskmiselt kõige vähem. Töötlusel oli proovide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ ja N massiprotsentide väärtustele keskmiselt väike mõju (vastavalt 0,38‰, 0,13‰ ja 0,43%), ent C massiprotsentide ja C/N suhete väärtustele märgatav, ent siiski pigem väiksemapoolne mõju (vastavalt 3,64% ja 2,36) (joonis 15).



Joonis 15. Töödeldud kõrbekihtide mõõtmistulemuste keskmised kõikumised töötlemata proovidest mõõdetavate väärtuste mõõtühikustes.

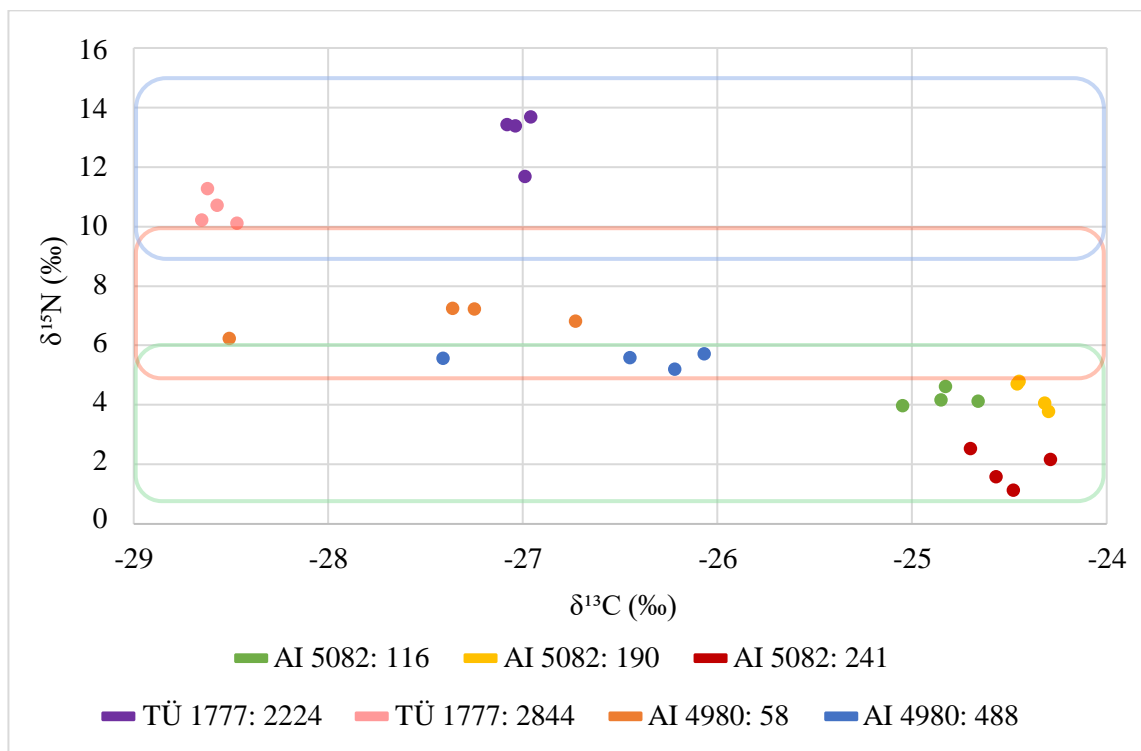
Happega menetletud proovide massikadu oli keskmiselt suurem kui destilleeritud veega loputatud proovidel, aga tunduvalt väiksem kui HAH-meetodi puhul. Proovide $\delta^{15}\text{N}$ ja

$\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikusid keskmiselt kõige rohkem just happega töötamise rakendamisel, kuigi sellele vaatamata oli menetlusel kõrbekihtide nendele väärtustele keskmiselt küllaltki väike mõju (vahemikus 0,33–0,88‰). N massiprotsentide ja C/N väärtustele oli töötlusel märgatav, ent siiski pigem vähene mõju (vastavalt 1,26% ja 3,95), aga proovide C massiprotsentidele üsna suur mõju (11,09%) (joonis 15). Siinkohal on aga oluline mainida, et kuigi happega menetlus peaks proovidest eemaldama ebavajalikud karbenaadid, siis käesoleva töö puhul ei ole selge, mida täpsemalt töötus proovidest eraldas. Sellele küsimusele võiks vastuse anda loputusfaasides eemaldatavate osakeste uurimine ja määramine näiteks mikroskoobi abil.

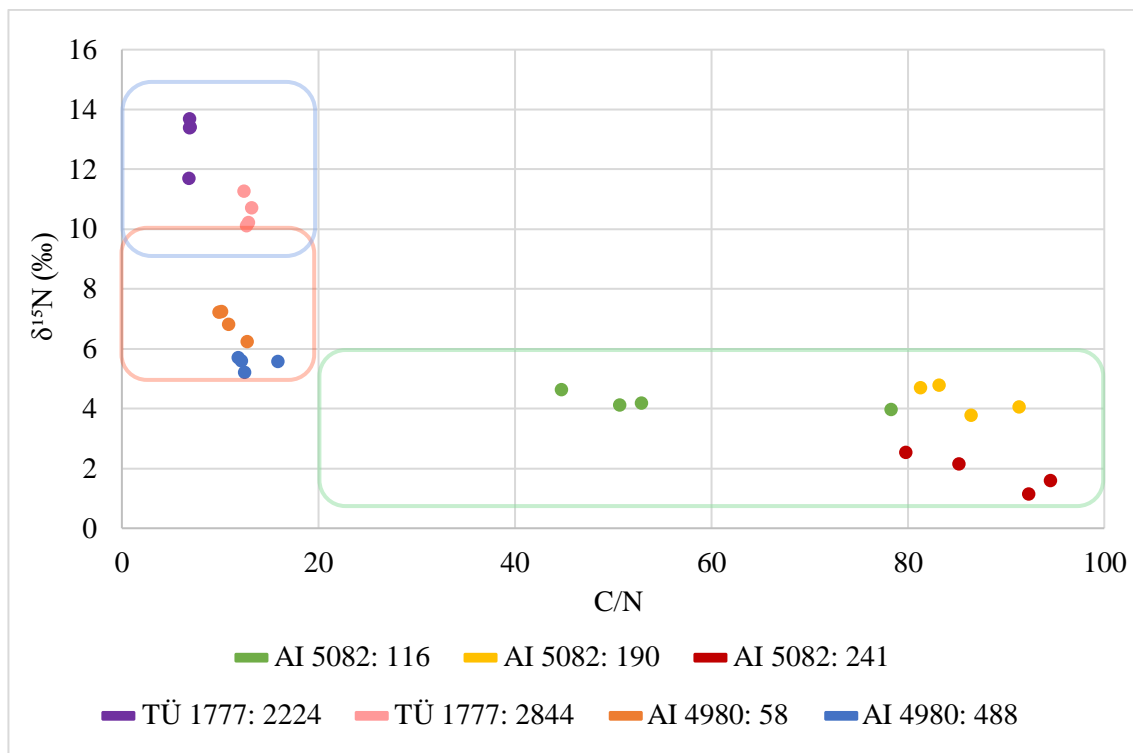
Kõrbekihte HAH-meetodil menetledes oli massikadu keskmiselt suurim, sest töötamise puhul oli enim loputusfaase. Kohati olid need massikaod väga suured ja mitme proovi puhul ei jäänud kõrbekihti piisavalt alles kaheks 1mg duplikaadiks. Kuigi töös õnnestus tulemused saada ka väiksema kaaluga duplikaatidest, siis alati ei pruugi see nii minna ja analüüs võib ebaõnnestuda. Selle vältimiseks võib kasutada suuremaid kõrbekihtide koguseid, aga seda vähem jääb materjali tulevasteks analüüsideks. Kõige rohkem kõikusid proovide N ja C massiprotsentide ning C/N väärtused keskmiselt just HAH-meetodiga. Menetlusel oli proovide $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtustele keskmiselt taas väike mõju (vahemikus 0,31–0,55‰), N massiprotsentide väärtustele märgatav, ent väiksemapoolne mõju (1,62%), kuid C massiprotsentide ja C/N suhete väärtustele küllaltki suur mõju (vastavalt 15,05% ja 9,07) (joonis 15). Siiski ei saa ka HAH-meetodi puhul olla kindel, millest täpsemalt olid sellised kõikumised tingitud.

Kokkuvõtlikult olid töö raames ülestähendatud massikaod ootuspärased ja võrreldavad sarnastes arheoloogilistele taimejäänustele tehtud uuringutes toimunud massikadudega. Esimese puhul töödeldi taimejäänuseid kahel viisil: happe ja HAH-meetodiga ning massikaod olid vastavalt 22,2% ja 50,2% (Brinkkemper *et al.* 2017: 254–255). Need tulemused on väga sarnased käesoleva töö tulemusega (vastavalt 21,1% ja 50%). Teises uuringus, kus taimejäänuseid töödeldi destilleeritud veega ja erinevate hapete ning HAH-meetoditega, olid massikaod märksa suuremad, kusjuures ka seal märgati tendentsi, kus peene pulbri kujul proovi massikadu on kõrgem kui suuremate tükikestega proovi puhul (Vaiglova *et al.* 2014: 2051–2052). Seega võib järeldada, et töös toimunud massikaod on representatiivsed ja pigem võib neid lugeda madalamateks kui kõrgemateks.

Kõige olulisem on aga analüüsi juures asjaolu, et vaatamata kohati suurtele mõõtmistulemuste kõikumistele ei mõjutanud ükski eeltöötlus ühegi proovi päritolu lõplikku määrangut, vaid kõik tulemused kinnitasid juba eelnevates uuringutes tehtud määranguid. Olukorda illustreerivad hästi joonised 16–17, kus on näha, et enamasti koonduvad kõik sama kõrbekihi proovid kokku. Eeltöötluste mõju põhjal järeldusi tehes tuleb arvesse võtta ka eelnevalt tehtud järeldusega, et kõrbekihtide koostis ei ole homogeenne. Seetõttu on olemas võimalus, et eeltöödeldud proovide tulemuste kõikumised peegeldavad mõneta kõrbekihtide koostise loomulikku varieeruvust. Võttes arvesse ka töötluste rakendamisel toimuvaid lisa materjali-, töö- ja ajakulusid, võib järeldada, et kõrbekihtide stabiilsete isotoopide väärtusi analüüsides ei ole vajalik rakendada nende puhul keemilisi eeltötlusi.



Joonis 16. Käesoleva töö kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtused. Graafikutel on suurte ringidega märgitud kõrbekihtide päritolude väärtuste võimalikud ulatused: rohelisega taimne, sinisega veekeskkonnaline ja punasega loomne.



Joonis 17. Käesoleva töö kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$ ja C/N väärtused.

4.3. Analüüsitulemuste ja kõrbekihtide päritolude vahelised seosed

Töö tulemustest järeldus, et töödeldud kõrbekihtide mõõdetavate väärtuste kõikumised töötlemata proovidest on osaliselt seotud kõrbekihtide päritoludega. Üldistades võib öelda, et kõikide proovide $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikusid olenemata päritolust ja eeltötlusest enamasti vähesel määral. N massiprotsendid kõikusid taimsete päritolude puhul kõikide eeltötluste juures vähe, veekeskkonnalistel ja loomsetel proovidel destilleeritud veega menetlusel samuti vähe, ent happe ja HAH-meetodi puhul märgatavalt. C massiprotsendid kõikusid taimsetel kõrbekihtidel üle eeltötluste märgatavalt, teiste päritolude puhul destilleeritud veega loputamisel samuti märgatavalt, aga happe ja HAH-meetodiga suurel määral. Viimaseks kõikusid C/N väärtused üle eeltötluste taimsetel kõrbekihtidel märgataval või suurel määral, teiste päritolude puhul aga pigem vähe (joonised 12–14).

Seega võib järeldada, et kuigi kõrbekihtide mõõdetavate väärtuste kõikumised olenevad eeltötlustest, siis N ja C massiprotsentide ning vastavalt ka C/N väärtuste kõikumised on mingil määral seotud ka proovide päritoludega. Selle põhjuseks võib olla erinevate

päritoludega kõrbekihtide samade põhikomponentide erisugune sisaldus. Süsivesikute-rikastes taimse päritoluga proovides on lämmastikku palju vähem võrreldes veekeskkonjaliste ja loomsete kõrbekihtide proovidega, sest viimased sisaldavad palju rohkem proteiini ehk lämmastiku üht peamist komponenti. Sellest tulenevalt on taimsete päritoludega proovide lämmastiku massiprotsendi väiksem kõikumine võrreldes teiste proovidega ootuspärane. Protsendipõhiselt sisaldavad kõik proovid süsinikku suuremal määral kui lämmastikku, seega on esimese väärtuse suurem kõikumine ka loogiline.

Kuna süsiniku ja lämmastiku massisuhteid arvutatakse C ja N massiprotsentide põhjal, siis on ka nende suurem kõikumine taimsetel proovidel arusaadav. Esiteks on selle taga asjaolu, et taimsete kõrbekihtide C/N väärtuste amplituut on teiste proovide vastavast ulatusest suurem. Teiseks kõikusid taimsete kõrbekihtide puhul suuremal määral vaid ühe teguri väärtused – C massiprotsendid –, sest N massiprotsendid kõikusid vähe. Järelikult muutus märgatavalt C/N arvutamise juures vaid üks tegur ja sellest tulenevalt ongi tulemuste kõikumised suuremad. Veekeskkonjaliste ja loomsete päritoludega proovide puhul kõikusid aga nii N kui ka C massiprotsendid märgatavalt ning sellised sarnasemad muutused vähendasid mõju ka C/N tulemuste kõikumisele. Siiski on siinkohal tähtis meeles pidada, et erinevate päritoludega kõrbekihtide valim oli töös väike, mistõttu ei pruugi saadud tulemused olla täielikult representatiivsed.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uurisin keemiliste eeltötluste olulisust ja mõju savinõudel olevate erinevate päritoludega kõrbekihtide stabiilsete isotoopide analüüsidele. Selleks kasutasin seitset Pada asulakohast, Kukruse kalmistult ja Muuksi kivistkalmete juurest leitud savinõu kõrbekihti, mis olid varasemate analüüside põhjal määratud vastavalt taimseks, veekeskkonnaliseks ning loomseks. Kõrbekihi proove töötlesin destilleeritud veega, happega ja HAH-meetodil ning seejärel analüüsisin EA-IRMS masinaga, et teada saada proovide süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused, nende elementide massiprotsendid ning massisuhted. Kõrbekihtide eeltötluste olulisusele hinnangu andmiseks oli vaja arvestada erinevate aspektidega.

Esiteks võrdlesin omavahel eri aegadel samadest eeltöötlemata kõrbekihtidest tehtud isotoopanalüüside tulemusi, et teada saada, kuivõrd sarnased need on. Võrdlusest järeldus, et samade kõrbekihtide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ ja C/N väärtused kõikusid iga proovi puhul, kohati suuremal, mõnikord aga väiksemal määral. Selline tulemus on ilmselt seotud asjaoluga, et kõrbekihi proove võeti savinõu erinevatest piirkondadest, millel ongi erisugused süsiniku ja lämmastiku isotoopväärtused, nende elementide massiprotsendid ja massisuhted. See tähendab, et analüüsitud kõrbekihid ei olegi täiesti homogeense koostisega. Siiski on oluline märkida, et vaatamata tulemuste erinevustele ei muutunud kõrbekihtide päritolude lõplikud määrangud ja mõõtmistulemused jäid vastava toidugrupi referentsväärtuste piiridesse.

Teiseks uurisin eeltötluste mõju kõrbekihtide isotoopanalüüsidele ja massikogustele. Tulemustest järeldus, et kõik eeltötlused mõjutasid proovide $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi, N ja C massiprotsente ning C/N suhteid, kuigi taaskord väga erinevatel määradel enamasti olenevalt menetlusviisist. Destilleeritud veega puhastamisel oli mainitud väärtustele valdavalt väiksemapoolne mõju ja töötluste puhul toimusid ka keskmiselt väikseimad massikaod. Happel ja HAH-meetodil olid $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtusele väikesed, N massiprotsentidele märgatavad ning C massiprotsentidele ja C/N väärtustele pigem suuremapoolsed mõjud. Massikaod olid keskmiselt suurimad HAH-meetodi puhul. Taaskord ei muutnud aga üksi eeltötlus kõrbekihtide päritolude lõplikku määrangut, vaid saadud tulemused kinnitasid varasemast pärit teadmisi.

Kolmandaks tuvastasin, et on olemas mõningad seosed töödeldud proovide mõõdetavate väärtuste kõikumiste ja kõrbekihtide päritolude vahel. $\delta^{15}\text{N}$ ja $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kõikusid iga päritolu ja eeltöötuse puhul enamasti vähe. Üldiselt kõikusid N ja C massiprotsendid üle eeltöötuste taimsete päritoludega proovidel vähem kui veekeskkonnalistel ja loomsetel proovidel, välja arvatud viimaste päritolude puhul destilleeritud veega loputatud kõrbekihtidel, mille tulemused sarnanesid taimsete proovide kõikumistega. Vastupidiselt kõikusid C/N suhted kõikide eeltöötuste juures taimse päritoluga proovidel palju rohkem kui teiste päritoludega kõrbekihtidel. Need erinevused on ilmselt seotud samade põhikomponentide erinevate kogustega proovides vastavalt kõrbekihtide päritoludele ja C/N puhul selle arvutamise protsessiga.

Kokkuvõtlikult võib töö tulemuste põhjal järeldada, et kõrbekihtide toidujäänuste stabiilsete isotoopide analüüsil ei ole vajalik rakendada nende puhul keemilisi eeltöölusi, kuna need ei mõjuta kõrbekihtide päritolude määrangut, aga tekitavad lisa materjali-, töö- ja ajakulusid. Samuti on oluline arvestada töös varem tehtud järeldusega, et kõrbekihtide koostis ei ole täiesti homogeenne, mistõttu võivad eeltöödeldud proovide tulemuste kõikumised peegeldada mingil määral ka kõrbekihtide koostise naturaalselt varieeruvust. Selle teadmise valguses ei peakski ehk kõrbekihtide puhul panema niivõrd rõhku saadud täpsetele numbrilistele tulemustele, vaid hoopis laiematele päritolude määrangutele. Samuti oleks edaspidi isotoopanalüüsi tehes mõistlik võtta kõrbekihtide proove terve kõrbekihi pinnalt, seda siis kindlasti uhmerdada peeneks pulbriks, et saada võimalikult representatiivne ja keskmistatud tulemus kõrbekihi suhtes.

Kuigi töös esitatud uurimisküsimused said vastatud, siis on antud teemaga seotud mitu edasist uurimisvõimalust. Esiteks jäi käesoleva töö käigus uurimata, mida täpsemalt eemaldata kõrbekihi proovidest töötluste jäätmevedeliku eraldamise faasides. Seda teemat oleks huvitav uurida näiteks mikroskoobi abil, et teada saada, kuidas täpsemalt eeltöötused proovidele mõjuvad. Teiseks oleks võimalik analüüsida sama savinõu kõrbekihti erinevatest anuma piirkondadest, näiteks poti välis- ja siseküljelt ning selle põhja pealt ja ülemiselt servalt. Niimoodi oleks võimalik paremini mõista kõrbekihtide koostiste varieeruvust ja selle ulatust ühe savinõu piires.

Kasutatud allikad ja kirjandus

Käsikirjad

Agurauja, Ü. 2011. Stabiilsed isotoobid paleoökoloogia indikaatoritena Hollandi paleozooloogilise materjali põhjal. Tartu Ülikool, magistritöö. (Käsikiri TÜ arheoloogia raamatukogus, PDF: http://www.arheo.ut.ee/docs/Agurauja_MA_2011.pdf)

Blehner, M. A. 2021. Isotoopanalüüsid Pada asulakoha savinõude kõrbekihtidest. Tartu Ülikool, proseminaritöö.

Ilves, K. 2020. Pada maa-aluse kalmistu savinõude kõrbekihtide isotoopanalüüsid. Tartu Ülikool, bakalaureusetöö. (Käsikiri TÜ arheoloogia raamatukogus, PDF: <http://www.arheo.ut.ee/docs/BA-Kristi-Ilves.pdf>)

Jonuks, T., Lõhmus, M. 2010. Arheoloogilised uuringud Ida-Virumaal, Kohtla vallas, Kukruse külas (Jõhvi khk) Tallinn-Narva mnt-l: 12.–13. sajandi laibakalmistu, põletusmatustega kalmistu, uusaegne teesillutis. Tartu. (Käsikiri TÜ arheoloogia arhiivis)

Kippar, O. 2020. Keraamika pinnale ladestunud toidujäänuste tuvastamine ja teraviljade võrdlev analüüs. Tapa Gümnaasium, uurimistöö.

Sammler, S. 2020. Iru linnamäe kaun- ja teraviljade isotoopanalüüsid. Tartu Ülikool, bakalaureusetöö. (Käsikiri TÜ arheoloogia raamatukogus, PDF: <http://www.arheo.ut.ee/docs/BA-Sandra-Sammler.pdf>)

Tamla, T. 1977. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest rauaaja asulakohal Rakvere rajoonis Viru-Nigula kolhoosis (Viru-Nigula khk. Pada as.) 1977.a. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Tamla, T. 1979. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Pada I asulakohal Rakvere rajoonis Viru-Nigula kolhoosis (Viru-Nigula khk. Pada as.) 3.07.–28.08.1979.a. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Tamla, T. 1980. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Pada I asulakohal Rakvere rajoonis Viru-Nigula kolhoosis (Viru-Nigula khk. Pada as.) 1980.a. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Tamla, T. 1981. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Pada I asulakohal Rakvere rajoonis Viru-Nigula kolhoosis (Viru-Nigula khk. Pada as.) 1981.a. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Tamla, T. 2011. Aruanne arheoloogilistest kaevamistest Pada I asulakohal Rakvere rajoonis Viru-Nigula kolhoosis (Viru-Nigula khk. Pada as. Tänapäeval Viru-Nigula vald, Pada küla) 1982.a. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Tõrv, M. 2016. Persistent Practices: a Multi-Disciplinary Study of Hunter-Gatherer Mortuary Remains from c. 6500–2600 cal. BC, Estonia. Tartu Ülikool, doktoritöö. (Käsikiri TÜ arheoloogia raamatukogus, PDF: http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/51352/torv_mari.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Vedru, G. 2007. Eksperthinnang Kahala järve ümbruse tähtsus arheoloogiapärandi seisukohalt. Tallinn. (Käsikirja koopia TÜ arheoloogia arhiivis, originaal TLÜ arheoloogia teaduskogu arhiivis)

Publikatsioonid

Agurauja-Lätti, Ü., Lõugas, L. 2019. Stable isotope evidence for medieval diet in urban and rural northern Estonia. – *Journal of Archaeological Science* 26, 1–11. [https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101901]

Brinkkemper, O., Braadbaart, F., van Os, B., van Hoesel, A., van Brussel, A. A. N., Fernandes, R. 2017. Effectiveness of different pre-treatments in recovering pre-burial isotopic ratios of charred plants. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32 (3), 251–261. [https://doi.org/10.1002/rcm.8033]

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

Cersoy, S., Zazzo, A., Lebon, M., Rofes, J., Zirah, S. 2017. Collagen Extraction and Stable Isotope Analysis of Small Vertebrate Bones: A Comparative Approach. – *Radiocarbon* 59 (3), 679–694. [https://doi.org/10.1017/RDC.2016.82]

- Chesson, L. A., Beasley, M. M., Bartelink, E. J., Jans, M. M. E., Berg, G. E. 2021.** Using bone bioapatite yield for quality control in stable isotope analysis applications. – *Journal of Archaeological Science* 35, 1–7. [<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102749>]
- Craig, O. E., Forster, M., Andersen, S. H., Koch, E., Crombe, P., Milner, N. J., Stern, B., Bailey, G. N., Heron, C. P. 2007.** Molecular and Isotopic Demonstration of the Processing of Aquatic Products in Northern European Prehistoric Pottery. – *Archaeometry* 49 (1), 135–152. [<https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00292.x>]
- Crowley, B. E., Wheatley, P. V. 2014.** To bleach or not to bleach? Comparing treatment methods for isolating biogenic carbonate. – *Chemical Geology* 381, 234–242. [<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.006>]
- Dunn, P. J. H., Carter, J. F. 2018.** Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry (*2nd ed.*). The FIRMS Network.
- Fewlass, H., Tuna, T., Fagault, Y., Hublin, J. J., Kromer, B., Bard, E., Talamo, S. 2019.** Pretreatment and gaseous radiocarbon dating of 40–100mg archaeological bone. – *Scientific Reports* 9 (1), 1–11. [<https://doi.org/10.1038/s41598-019-41557-8>]
- Fraser, R. A., Bogaard, A., Heaton, T., Charles, M., Jones, G., Christensen, B. T., Halstead, P., Merbach, I., Poulton, P. R., Sparkes, D., Styring, A. K. 2011.** Manuring and stable nitrogen isotope ratios in cereals and pulses: towards a new archaeobotanical approach to the inference of land use and dietary practices. – *Journal of Archaeological Science* 38, 2790–2804. [<https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.06.024>]
- Fraser, R. A., Bogaard, A., Charles, M., Styring, A. K., Wallace, M., Jones, G., Ditchfield, P., Heaton, T. H. E. 2013.** Assessing natural variation and the effects of charring, burial and pre-treatment on the stable carbon and nitrogen isotope values of archaeobotanical cereals and pulses. – *Journal of Archaeological Science* 40 (12), 4754–4766. [<https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.01.032>]
- Heron, C., Craig, O. E. 2015.** Aquatic Resources in Foodcrusts: Identification and Implication. – *Radiocarbon* 57 (4), 707–719. [https://doi.org/10.2458/azu_rc.57.18454]

- Katzenberg, M. A. 2008.** Stable isotope analysis: a tool for studying past diet, demography, and life history. – *Biological Anthropology of the Human Skeleton*. Toim. M. A. Katzenberg ja S. R. Saunders. Hoboken, 413–441.
- Laneman, M., Lang, V. 2013.** New radiocarbon dates for two stone-cist graves at Muuksi, Northern Estonia. – *Estonian Journal of Archaeology* 17 (2), 89–122. [<https://doi.org/10.3176/arch.2013.2.01>]
- Lightfoot, E., Naum, M., Kadakas, V., Russow, E. 2016.** The influence of social status and ethnicity on diet in medieval Tallinn as seen through stable isotope analysis. – *Estonian Journal of Archaeology* 20 (1), 81–107. [<https://doi.org/10.3176/arch.2016.1.04>]
- Lõhmus, M., Jonuks, T., Malve, M. 2011.** Archaeological salvage excavations at Kukruse: a modern age road, cremation field and 12th–13th century inhumation cemetery. Preliminary results. – *Archaeological Fieldwork in Estonia* 10, 103–114.
- Malve, M., Aguraiuja, Ü. 2014.** Millest kõnelevad isotoobid? Tartu Maarja kalmistu varauusaegne kolmikmatus uute analüüsitulemuste valguses. – *Tutulus*, 9–12.
- Maspero, F., Sala, S., Fedi, M. E., Martini, M., Papagni, A. 2011.** A new procedure for extraction of collagen from modern and archaeological bones for C14 dating. – *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401 (6), 2019–2023. [<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5252-4>]
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., Urey, H. C. 1950.** Improvements in mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios. – *Review of Scientific Instruments* 21 (8), 724–730. [<https://doi.org/10.1063/1.1745698>]
- Muccio, Z., Jackson, G. P. 2009.** Isotope ratio mass spectrometry. – *Analyst* 134, 213–222. [<https://doi.org/10.1039/b808232d>]
- Mökkönen, T., Nordqvist, K. 2019.** Bulk Stable Isotope Analyses of C14 Dated Carbonized Crusts on the Earliest Potteries of Northeastern Europe. – *Radiocarbon* 61 (3), 817–830. [<https://doi.org/10.1017/RDC.2019.18>]

Oras, E., Lucquin, A., Lõugas, L., Tõrv, M., Kriiska, A., Craig, O. E. 2017. The adoption of pottery by north-east European hunter-gatherers: Evidence from lipid residue analysis. – *Journal of Archaeological Science* 78, 112–119. [https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.11.010]

Oras, E., Tõrv, M., Jonuks, T., Malve, M., Radini, A., Isaksson, S., Gledhill, A., Kekišev, O., Vahur, S., Leito, I. 2018. Social food here and hereafter: Multiproxy analysis of gender-specific food consumption in conversion period inhumation cemetery at Kukruse, NE-Estonia. – *Journal of Archaeological Science* 97, 90–101. [https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.07.001]

Pellegrini, M., Snoeck, C. 2016. Comparing bioapatite carbonate pre-treatments for isotopic measurements: Part 2 – Impact on carbon and oxygen isotope compositions. – *Chemical Geology* 420, 88–96. [https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.038]

Roberts, P., Fernandes, R., Craig, O. E., Larsen, T., Lucquin, A., Swift, J., Zech, J. 2017. Calling all archaeologists: guidelines for terminology, methodology, data handling, and reporting when undertaking and reviewing stable isotope applications in archaeology. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32 (5), 361–372. [https://doi.org/10.1002/rcm.8044]

Robson, H. K., Skipityte, R., Piličiauskiene, G., Lucquin, A., Heron, C., Craig, O. E., Piličiauskas, G. 2019. Diet, cuisine and consumption practices of the first farmers in the southeastern Baltic. – *Archaeological and Anthropological Sciences* 11, 4011–4024. [https://doi.org/10.1007/s12520-019-00804-9]

Schoeninger, M. J., Moore, K. 1992. Bone Stable Isotope Studies in Archaeology. – *Journal of World Prehistory* 6 (2), 247–296. [https://doi.org/10.1007/BF00975551]

Segerberg, A., Possnert, G., Arrhenius, B., Liden, K. 1991. Ceramic Chronology in View of C14 Datings. – *Laborativ Arkeologi* 5, 83–91.

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

Tamla, T. 2008. Pada II linnamägi. – *Eesti muinaslinnad. Toim. E. Tõnisson, A. Mäesalu ja H. Valk. Muinasaja teadus, 20*. Tallinn-Tartu, 228–229.

Teetaert, D., Boudin, M., Saverwyns, S., Crombe, P. 2017. Food and Soot: Organic Residues On Outer Pottery Surfaces. – *Radiocarbon* 59 (5), 1609–1621. [<https://doi.org/10.1017/RDC.2017.25>]

Vaiglova, P., Snoeck, C., Nitsch, E., Bogaard, A., Lee-Thorp, J. 2014. Impact of contamination and pre-treatment on stable carbon and nitrogen isotopic composition of charred plant remains. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 28 (23), 2497–2510. [<https://doi.org/10.1002/rcm.7044>]

Ventresca-Miller, A., Fernandes, R., Janzen, A., Nayak, A., Swift, J., Zech, J., Boivin, N., Roberts, P. 2018. Sampling and pretreatment of tooth enamel carbonate for stable carbon and oxygen isotope analysis. – *Journal of Visualized Experiments* 138, 1–15. [<https://doi.org/10.3791/58002>]

Yoneda, M., Kisida, K., Gakuhari, T., Omori, T., Abe, Y. 2019. Interpretation of bulk nitrogen and carbon isotopes in archaeological foodcrusts on potsherds. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 33 (12), 1097–1106. [<https://doi.org/10.1002/rcm.8446>]

Yoshida, K., Kunikita, D., Miyazaki, Y., Nishida, Y., Miyao, T., Matsuzaki, H. 2013. Dating and Stable Isotope Analysis of Charred Residues on the Incipient Jomon Pottery (Japan). – *Radiocarbon* 55 (2–3), 1322–1333. [<https://doi.org/10.1017/S0033822200048232P>]

Summary

The importance and effects of chemical pretreatments on bulk stable isotope analyses of archaeological pottery foodcrusts

Over the last decades bulk stable isotope analyses have become an important tool to study a variety of different areas in archaeology. Although stable isotope analyses are most commonly carried out on human bones, it has also become prevalent to utilize this method on pottery foodcrusts to identify the origin of the foodstuff, whether plant-based, aquatic or animal-based. In recent years it has also become relevant to refine archaeological material from contaminants, for example mold or other organic material that may alter the result of the isotope analyses. The importance of this treatment has already been studied on many different archaeological materials, for example charred plant remains and even foodcrusts when they are used for radiocarbon dating. However, thus far there has been no research concerning the necessity of pretreatments of pottery foodcrust when carrying out bulk stable isotope analyses. This study was undertaken to fill this gap.

This bachelor's thesis has three main aims. Firstly, to compare the results from two different isotope analyses carried out on the same untreated pottery foodcrusts in order to understand how homogeneous the foodcrusts are. This is important to take into consideration when drawing conclusions about the effects of the pretreatments. The second aim is to determine the effects of the three pretreatments employed in this study on the pottery foodcrusts. The third aim is to determine whether the extent of the effects from the pretreatments vary according to the origin of the foodcrust. This is important due to all foodcrusts consisting of the same components, for example proteins and carbohydrates, but in different amounts. In addition, the weight losses of the different pretreatments are also studied and considered to determine the full effects of the treatments.

For this research, seven pottery foodcrusts were chosen from the Pada settlement site, the Kukruse cemetery and the Muuksi cist graves, which had previously been analysed and determined to be plant-based, aquatic and animal-based, respectively. It was important to choose already analysed foodcrusts in order to understand the effects of the pretreatments on foodcrusts with different origins. In this study three separate pretreatments were used.

Firstly the samples were rinsed with distilled water, secondly the foodcrusts were treated with acid (diluted hydrogen chloride) and thirdly the ABA or acid-base-acid (diluted hydrogen chloride and sodium hydroxide) method was utilized. Next, the samples were analysed using the EA-IRMS machine to determine the amounts of $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, N%, C% and C/N in the samples. Based on these results it is possible to determine if pretreatments are necessary when carrying out bulk stable isotope analyses on pottery foodcrusts.

Firstly, it was possible to compare the results of two different isotope analyses carried out on the same untreated pottery foodcrusts in order to ascertain how similar the results are. It was apparent from the comparison that the values of $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ and C/N acquired from the same foodcrusts varied with each sample. The $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ results of the earlier studies were always higher than the respective results from this study. Conversely, the C/N results of this study were almost always higher than the respective results of the earlier studies. The amplitude of these fluctuations varied significantly. The reason for these fluctuations was most likely that the samples were taken from different parts of the pottery shards which have different carbon and nitrogen isotope values, weight percentages and mass ratios. This also means that the analysed foodcrusts are not homogenous. However, the differences between the results were not high enough to change the final determination of the origin of the foodcrusts.

Secondly, the effects of the pretreatments on the isotope analyses and weight losses were studied. It could be concluded that all of the pretreatments had some sort of effect on the foodcrusts' isotope values, weight percentages and mass ratios. The extent of these effects depended on the treatment. Rinsing the foodcrusts with distilled water had on average the least effects on the results of the isotope analyses as well as the weight of the samples (loss of 14,3%). Acid treatment increased the average weight loss (21,1%), although the ABA treatment had the highest weight losses (50%). All of the treatments had on average small effects on the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values. Rinsing with distilled water had also small effects on the N weight percentages but noticeable effects on the C weight percentages and C/N ratios. The acid and ABA treatments had noticeable effects on the N weight percentages and large effects on the C weight percentages and C/N ratios. Importantly, however, none of the treatments changed the final determination of the foodcrusts' origin.

Thirdly, it could be concluded from the results that there was a partial connection between the fluctuations of the treated foodcrusts' isotope values, weight percentages and mass ratios and the origins of that sample. Overall, the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values fluctuated scantily when taking into consideration all the different pretreatments and origins. Generally, the N and C weight percentages fluctuated less when considering differently pretreated plant-based samples than aquatic and animal-based samples, with the exception of aquatic and animal-based foodcrusts that had been rinsed with distilled water, which results fluctuated similarly to the plant-based samples. Conversely, the C/N ratios fluctuated more when considering differently pretreated plant-based foodcrusts than aquatic and animal-based samples. These differences are most likely connected to the fact that foodcrusts with different origins have different amounts of the same main components in them. The fluctuations of the C/N ratios are also probably connected to their calculation processes.

Finally, it can be concluded that it is not necessary to use pretreatments when carrying out bulk stable isotope analyses on pottery foodcrusts. This is due to many factors, the most important of them being that these pretreatments do not change the final determination of the origin of the foodcrusts but utilizing them creates more time, material and work costs. Furthermore, it is also important to take into consideration the fact that the foodcrusts are not homogeneous, which means that the fluctuations of the treated foodcrusts' isotope values, weight percentages and mass ratios might reflect to some extent the natural variation of the foodcrusts' composition. Due to this, it is not reasonable to put much emphasis on the numerical values of the results but rather the overall determination of the foodcrusts' origin. In addition, henceforth samples should be collected from different parts of the pottery shards and crushed into very small particles for the results to be representative of the whole foodcrust.

Further research could be undertaken concerning this topic. Firstly, it would be interesting to study more precisely what the pretreatments remove from the samples. This could be analysed, for example, by studying the particles which were removed during the treatment process using a microscope. Secondly, samples of foodcrusts could be taken from different parts of a larger ceramic, for example the rim, the bottom, the outside and the inside of a pot. This study would give us a better understanding of the natural variation of the foodcrusts' composition and its extent.

Lisad

Lisa 1. Proovide eeltötluste protokoll (koostatud Brinkkemper *et al.* 2017: 252; Vaiglova *et al.* 2014: 2500 ja Fraser *et al.* 2013: 4758–4759 põhjal).

	Destilleeritud vesi	Hape	HAH-meetod
1. etapp	Loputus toatemperatuuril 0,5ml Milli-Q veega 3x	0,5ml 0,5M HCl 80°C 30min	0,5ml 0,5M HCl 80°C 30min
2. etapp	Kuivatus ahjus 60°C 48h	Loputus 0,5ml Milli-Q veega 5x	Loputus 0,5ml Milli- Q veega 5x
3. etapp		Kuivatus ahjus 60°C 48h	0,5ml 0,1M NaOH 80°C 1h
4. etapp			Loputus 0,5ml Milli- Q veega 3x
5. etapp			0,5ml 0,5M HCl 80°C 30min
6. etapp			Loputus 0,5ml Milli- Q veega 5x
7. etapp			Kuivatus ahjus 60°C 48h

Lisa 2. Eeltöödeldud kõrbekihtide kaalud ja massikaod.

Proovi number	Kaal enne (mg)	Kaal pärast (mg)	Massikadu (%)
AI 5082: 116 V	7,0	5,8	17,1
AI 5082: 190 V	11,4	11,0	3,5
AI 5082: 241 V	11,9	11,3	5,0
TÜ 1777: 2224 V	6,3	4,2	33,3
TÜ 1777: 2844 V	6,2	5,6	9,7
AI 4980: 58 V	6,0	5,1	15,0
AI 4980: 488 V	9,7	8,1	16,5
AI 5082: 116 H	9,1	7,9	13,2
AI 5082: 190 H	13,4	12,9	3,7
AI 5082: 241 H	13,2	12,0	9,1
TÜ 1777: 2224 H	7,5	4,3	42,7
TÜ 1777: 2844 H	6,5	4,7	27,7
AI 4980: 58 H	6,3	5,3	15,9
AI 4980: 488 H	9,0	5,8	35,6
AI 5082: 116 HAH	8,9	3,7	58,4
AI 5082: 190 HAH	15,9	12,0	24,5
AI 5082: 241 HAH	15,0	10,9	27,3
TÜ 1777: 2224 HAH	7,7	1,8	76,6
TÜ 1777: 2844 HAH	5,2	2,7	48,1
AI 4980: 58 HAH	4,9	1,9	61,2
AI 4980: 488 HAH	10,4	4,8	53,8

Lisa 3. Käesoleva töö proovide isotoopanalüüside tulemused.

Proovi number		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	N (%)	C (%)	C/N
AI 5082: 116 T		4,57	-24,80	1,19	46,42	45,39
		4,69	-24,87	1,22	46,03	44,07
	Average	4,63	-24,83	1,21	46,22	44,72
	STVD	0,09	0,05	0,02	0,28	0,93
AI 5082: 190 T		4,64	-24,43	0,90	62,70	81,40
		4,75	-24,49	0,90	62,55	81,23
	Average	4,70	-24,46	0,90	62,63	81,31
	STVD	0,08	0,04	0,00	0,10	0,12
AI 5082: 241 T		2,90	-24,68	0,84	56,84	79,06
		2,18	-24,71	0,80	55,01	80,59
	Average	2,54	-24,70	0,82	55,93	79,81
	STVD	0,51	0,02	0,03	1,29	1,08
TÜ 1777: 2224 T		13,41	-27,01	5,19	30,59	6,88
		13,35	-27,07	4,99	29,57	6,92
	Average	13,38	-27,04	5,09	30,08	6,90
	STVD	0,04	0,04	0,14	0,72	0,03
TÜ 1777: 2844 T		11,27	-28,64	4,28	45,39	12,38
		11,26	-28,60	4,37	46,69	12,47
	Average	11,27	-28,62	4,32	46,04	12,43
	STVD	0,01	0,03	0,06	0,92	0,06
AI 4980: 58 T		7,26	-27,27	3,31	27,94	9,83
		7,18	-27,23	3,22	27,45	9,93
	Average	7,22	-27,25	3,27	27,69	9,88
	STVD	0,06	0,03	0,06	0,35	0,07
AI 4980: 488 T		5,49	-26,42	3,11	32,47	12,18
		5,69	-26,49	3,04	31,55	12,09
	Average	5,59	-26,45	3,08	32,01	12,14
	STVD	0,14	0,05	0,05	0,65	0,06

AI 5082: 116 V		4,27	-24,77	1,24	55,46	52,39
		4,09	-24,94	0,94	42,87	53,48
	Average	4,18	-24,85	1,09	49,16	52,86
	STVD	0,13	0,12	0,21	8,90	0,77
AI 5082: 190 V		4,70	-24,42	0,91	64,83	83,21
		4,87	-24,48	0,91	64,55	83,11
	Average	4,79	-24,45	0,91	64,69	83,16
	STVD	0,12	0,04	0,00	0,20	0,07
AI 5082: 241 V		2,53	-23,91	0,78	56,59	85,14
		1,80	-24,67	0,78	57,37	85,29
	Average	2,16	-24,29	0,78	56,98	85,21
	STVD	0,52	0,54	0,01	0,56	0,10
TÜ 1777: 2224 V		13,80	-26,93	7,02	40,73	6,77
		13,57	-26,98	6,29	37,56	6,96
	Average	13,68	-26,96	6,66	39,14	6,86
	STVD	0,17	0,03	0,52	2,24	0,14
TÜ 1777: 2844 V		10,31	-28,68	4,08	45,32	12,97
		10,11	-28,61	4,16	45,80	12,85
	Average	10,21	-28,65	4,12	45,56	12,91
	STVD	0,14	0,06	0,06	0,34	0,08
AI 4980: 58 V		7,09	-27,28	3,09	26,26	9,91
		7,39	-27,44	1,48	13,41	10,60
	Average	7,24	-27,36	2,28	19,83	10,13
	STVD	0,21	0,12	1,14	9,08	0,49
AI 4980: 488 V		5,15	-26,21	3,18	34,26	12,55
		5,26	-26,22	3,18	33,87	12,44
	Average	5,21	-26,22	3,18	34,07	12,49
	STVD	0,07	0,01	0,01	0,27	0,08
AI 5082: 116 H		4,18	-24,68	1,20	51,60	50,38
		4,08	-24,64	1,19	52,03	50,98
	Average	4,13	-24,66	1,19	51,82	50,68
	STVD	0,07	0,03	0,00	0,30	0,43

AI 5082: 190 H		4,09	-24,27	0,85	63,11	86,27
		3,47	-24,33	0,81	59,91	86,69
	Average	3,78	-24,30	0,83	61,51	86,47
	STVD	0,44	0,04	0,03	2,27	0,30
AI 5082: 241 H		1,04	-24,47	0,76	58,97	90,75
		1,23	-24,49	0,73	58,78	93,90
	Average	1,14	-24,48	0,74	58,87	92,29
	STVD	0,14	0,02	0,02	0,14	2,22
TÛ 1777: 2224 H		11,65	-27,03	8,95	52,50	6,85
		11,72	-26,96	9,20	53,83	6,83
	Average	11,69	-26,99	9,07	53,16	6,84
	STVD	0,05	0,05	0,18	0,94	0,01
TÛ 1777: 2844 H		10,75	-28,64	5,15	58,65	13,28
		10,69	-28,49	5,19	58,65	13,17
	Average	10,72	-28,57	5,17	58,65	13,23
	STVD	0,04	0,11	0,03	0,00	0,07
AI 4980: 58 H		7,00	-27,89	1,16	11,28	11,33
		5,48	-29,13	0,38	5,55	17,22
	Average	6,24	-28,51	0,77	8,42	12,77
	STVD	1,07	0,88	0,56	4,05	4,17
AI 4980: 488 H		5,68	-26,14	3,96	40,32	11,86
		5,74	-25,99	4,89	49,69	11,85
	Average	5,71	-26,07	4,43	45,00	11,86
	STVD	0,04	0,11	0,66	6,63	0,01
AI 5082: 116 HAH		3,90	-25,02	0,79	52,17	76,99
		4,06	-25,08	0,61	42,19	80,03
	Average	3,98	-25,05	0,70	47,18	78,32
	STVD	0,11	0,04	0,12	7,06	2,15
AI 5082: 190 HAH		4,21	-24,31	0,91	70,02	90,06
		3,92	-24,32	0,89	70,56	92,63
	Average	4,06	-24,32	0,90	70,29	91,34
	STVD	0,20	0,01	0,01	0,38	1,82

AI 5082: 241 HAH		1,55	-24,55	0,83	67,73	94,70
		1,64	-24,58	0,82	65,97	94,35
	Average	1,59	-24,57	0,83	66,85	94,53
	STVD	0,06	0,02	0,01	1,25	0,25
TÛ 1777: 2224 HAH		13,38	-26,94	9,94	58,90	6,91
		13,47	-27,22	9,50	56,86	6,98
	Average	13,42	-27,08	9,72	57,88	6,95
	STVD	0,06	0,20	0,31	1,45	0,05
TÛ 1777: 2844 HAH		10,36	-28,53	5,38	57,82	12,54
		9,86	-28,42	5,65	62,44	12,88
	Average	10,11	-28,47	5,52	60,13	12,72
	STVD	0,35	0,08	0,19	3,26	0,24
AI 4980: 58 HAH		6,74	-26,96	0,74	6,75	10,68
		6,87	-26,50	0,55	5,24	11,17
	Average	6,81	-26,73	0,64	5,99	10,89
	STVD	0,09	0,33	0,13	1,07	0,35
AI 4980: 488 HAH		5,86	-27,18	0,44	6,10	16,33
		5,28	-27,65	1,00	13,53	15,72
	Average	5,57	-27,41	0,72	9,81	15,90
	STVD	0,41	0,33	0,40	5,25	0,43

Lisa 4. Varasemate uuringute isotoopanalüüside tulemused (koostatud Blehner 2021: Lisa 1; Oras *et al.* 2018: Appendix B ja Cheni ning Sammleri publitseerimata tulemuste järgi).

Proovi number		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	N (%)	C (%)	C/N
AI 5082: 116		4,63	-24,19	1,46	45,64	36,52
		4,79	-24,39	1,53	46,52	35,59
	Average	4,71	-24,29	1,49	46,08	36,05
	STVD	0,11	0,14	0,05	0,62	0,66
AI 5082: 190		5,36	-24,13	1,12	49,07	50,98
		5,83	-24,11	1,11	49,58	52,16
	Average	5,60	-24,12	1,12	49,33	51,57
	STVD	0,33	0,02	0,01	0,36	0,83
AI 5082: 241		5,83	-24,37	0,95	57,68	71,14
		5,97	-24,35	0,91	55,96	71,67
	Average	5,90	-24,36	0,93	56,82	71,40
	STVD	0,10	0,02	0,02	1,22	0,37
TÜ 1777: 2224	Single measurement	13,53	-26,88	6,23	41,78	7,82
TÜ 1777: 2844	Single measurement	13,05	-27,22	5,10	39,79	9,11
AI 4980: 58		8,58	-27,08	3,12	25,28	9,45
		8,58	-26,98	3,37	26,90	9,32
	Average	8,58	-27,03	3,24	26,09	9,38
	STVD	0,00	0,07	0,17	1,14	0,09
AI 4980: 488		7,15	-26,34	3,04	29,72	11,42
		7,16	-26,27	2,95	29,24	11,56
	Average	7,16	-26,31	2,99	29,48	11,49
	STVD	0,01	0,05	0,06	0,34	0,10

Lisa 5. Töö proovide $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, N, C ja C/N väärtused ning kõikumised.

Proov	Töötlus	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	N (%)	C (%)	C/N
AI 5082: 116	T	4,63	-24,83	1,21	46,22	44,72
	V	4,18 (-0,45)	-24,85 (-0,02)	1,09 (-0,12)	49,16 (+2,94)	52,86 (+8,14)
	H	4,13 (-0,50)	-24,66 (+0,17)	1,19 (-0,02)	51,82 (+5,60)	50,68 (+5,96)
	HAH	3,98 (-0,65)	-25,05 (-0,22)	0,70 (-0,51)	47,18 (+0,96)	78,32 (+33,60)
AI 5082: 190	T	4,70	-24,46	0,90	62,63	81,31
	V	4,79 (+0,09)	-24,45 (+0,01)	0,91 (+0,01)	64,69 (+2,06)	83,16 (+1,85)
	H	3,78 (-0,92)	-24,30 (+0,16)	0,83 (-0,07)	61,51 (-1,12)	86,47 (+5,16)
	HAH	4,06 (-0,64)	-24,32 (+0,14)	0,90 (+0,00)	70,29 (+7,66)	91,34 (+10,03)
AI 5082: 241	T	2,54	-24,70	0,82	55,93	79,81
	V	2,16 (-0,38)	-24,29 (+0,41)	0,78 (-0,04)	56,98 (+1,05)	85,21 (+5,40)
	H	1,14 (-1,40)	-24,48 (+0,22)	0,74 (-0,08)	58,87 (+2,94)	92,29 (+12,48)
	HAH	1,59 (-0,95)	-24,57 (+0,13)	0,83 (+0,01)	66,85 (+10,92)	94,53 (+14,72)
TÜ 1777: 2224	T	13,38	-27,04	5,09	30,08	6,90
	V	13,68 (+0,30)	-26,96 (+0,08)	6,66 (+1,57)	39,14 (+9,06)	6,86 (-0,04)
	H	11,69 (-1,69)	-26,99 (+0,05)	9,07 (+3,98)	53,16 (+23,08)	6,84 (-0,06)
	HAH	13,42 (+0,04)	-27,08 (-0,04)	9,72 (+4,63)	57,88 (+27,80)	6,95 (+0,05)
TÜ 1777: 2844	T	11,27	-28,62	4,32	46,04	12,43
	V	10,21 (-1,06)	-28,65 (-0,03)	4,12 (-0,20)	45,56 (-0,48)	12,91 (+0,48)

	H	10,72 (-0,55)	-28,57 (+0,05)	5,17 (+0,85)	58,65 (+12,61)	13,23 (+0,80)
	HAH	10,11 (-1,16)	-28,47 (+0,15)	5,52 (+1,20)	60,13 (+14,09)	12,72 (+0,29)
AI 4980: 58	T	7,22	-27,25	3,27	27,69	9,88
	V	7,24 (+0,02)	-27,36 (-0,11)	2,28 (-0,99)	19,83 (-7,86)	10,13 (+0,25)
	H	6,24 (-0,98)	-28,51 (-1,26)	0,77 (-2,50)	8,42 (-19,27)	12,77 (+2,89)
	HAH	6,81 (-0,41)	-26,73 (+0,52)	0,64 (-2,63)	5,99 (-21,70)	10,89 (+1,01)
AI 4980: 488	T	5,59	-26,45	3,08	32,01	12,14
	V	5,21 (-0,38)	-26,22 (+0,23)	3,18 (+0,10)	34,07 (+2,06)	12,49 (+0,35)
	H	5,71 (+0,12)	-26,07 (+0,38)	4,43 (+1,35)	45,00 (+12,99)	11,86 (-0,28)
	HAH	5,57 (-0,02)	-27,41 (-0,96)	0,72 (-2,36)	9,81 (-22,20)	15,90 (+3,76)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Marie Anna Blehner,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “Keemiliste eeltöötluste olulisus ja mõju arheoloogiliste savinõude kõrbekihtide stabiilsete isotoopide analüüsidele”, mille juhendaja on Ester Oras, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Marie Anna Blehner

16.05.2022