

Viikinkiaikaisten pronssikorujen alkuaineanalyysi energiaerotteisella röntgenspektroskopiolla

Pro gradu -tutkielma

Turun yliopisto

Fysiikan laitos

Laatija(t):

Miikka Rae

Ohjaaja(t):

Yliopistotutkija Sari Granroth

Konservaattori Aki Arponen

22.6.2022

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Pro gradu -tutkielma

Oppiaine: Fysikaaliset tieteet

Tekijä(t): Miikka Rae

Otsikko: Viikinkiaikaisten pronssikorujen alkuaineanalyysi energiaerotteisella röntgenspektroskopiolla

Ohjaaja(t): Yliopistotutkija Sari Granroth (Turun yliopisto) ja konservaattori Aki Arponen (Suomen kansallismuseo)

Sivumäärä: 117 sivua

Päivämäärä: 22.6.2022

Viikinkiajalla (800/825–1025/1100) Suomessa oli tapana polttohaudata vainaja mahdollisen irtaimistonsa kanssa. Irtaimistoon kuului esimerkiksi riipukset ja soljet. Näitä solkia ja riipuksia on löydetty jälkeinpäin maasta ja arkeologit ovat tutkineet niitä. Ei kuitenkaan ole täysin selvää, millä tavoin esimerkiksi tulen liekki ja sen lämpö on vaikuttanut löydettyihin näytteisiin ja niiden alkuainejakaumaan.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on selvittää, millainen alkuainejakauma tutkimuksessa käytetyillä näytteillä on. Alkuainejakauman avulla pohditaan, miten liekki ja sen lämpö on mahdollisesti vaikuttanut näytteisiin, sillä muitakin vaikuttavia tekijöitä voi olla. Näytteiden alkuainejakaumien mahdollisia eroavaisuuksia pohditaan. Tavoitteena on saada mahdollisimman kattava katsaus siitä, mitä tutkittavat näytteet sisältävät niiden säilyttyä näin kauan maaperässä. Myös näytteiden pinnan rakennetta tutkitaan ja vertaillaan mahdollisia eroavaisuuksia.

Tutkimuksessa käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM, scanning electron microscope), jonka avulla saadaan tietoa halutun näytteen pinnan rakenteesta sekä alkuainejakaumasta.

Vuorovaikutusmekanismeina tässä tutkimuksessa hyödynnettiin takaisinsironneita elektroneja (backscattered electrons, BSE), sekundääri elektroneja (secondary electrons, SE) ja karakteristisia röntgensäteitä. Tuloksina saatiin kattavia alkuainejakauksia eri osista näytteitä sekä ylä- että alapuolelta. Näytteiden välillä havaittiin eroja alkuainejakauksissa, sekä yksittäisen näytteen eri mittauskohdissa oli eroavaisuuksia.

Tulevaisuudessa tämän tutkimuksen tuloksia voitaisiin hyödyntää arkeologiassa esimerkiksi konservointimenetelmän valinnassa. Lisäksi muitakin jatkotutkimusmahdollisuuksia löytyy varmasti.

Avainsanat: Pyyhkäisyelektronimikroskopia, SEM, takaisinsironneet elektronit, sekundääri elektroneit, karakteristiset röntgensäteet, alkuainejakauma, viikinkiaika, pronssikoru

Erityiskiitokset Museovirastolle tutkimuksen mahdollistamisesta ja näytteiden lainaamisesta. Kiitokset myös Turun yliopistolle, että sain mahdollisuuden suorittaa Pro gradu- tutkielmani heidän SEM-laitteellaan. Erityiskiitokset myös ohjaajalleni Sari Granrothille sekä konservaattori Aki Arposelle ohjaamisesta.

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Arkeologiset näytteet	3
3	Tutkimusmenetelmät	7
3.1	Takaisinsirontakuva	8
3.2	Topografiakuva	10
3.3	Karakteristinen röntgenemissio	12
4	SEM-laitteiston osat ja niiden tehtävät	14
4.1	Elektronitykki	16
4.2	Sähkömagneettiset linssit	18
4.2.1	Ohjaukäämit ja stigmaattori	19
4.2.2	Objektiiv	20
4.3	Apertuurit	20
4.4	Detektorit	20
4.4.1	Everhart-Thornley- detektori	21
4.4.2	Takaisinsirontadetektori	21
4.4.3	Korkean paineen detektori	22
4.5	SEM-laitteiston käytön eri vaiheet	23
5	Esihistoriallinen pronssi	25
5.1.1	Rovion vaikutus esineen koostumukseen	25
6	Tutkimusmenetelmät ja tutkimustulokset	27
6.1	Alkuaineanalyysin tulokset näytteen neljä alapinnalle	31
6.1.1	Alkuaineanalyysi näytteen neljä alapinnan soljen kiinnityskohdasta	33
6.1.2	Alkuaineanalyysi näytteen neljä alapinnan päädystä	37
6.1.3	Alkuaineanalyysit näytteen neljä alapinnan reunasta	40
6.2	Alkuaineanalyysin tulokset näytteen neljä yläpinnalle	43
6.2.1	Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan keskikohdasta	45
6.2.2	Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan vihertävästä kohdasta	49
6.2.3	Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan reunasta	52
6.3	Alkuaineanalyysin tulokset näytteen kahdeksan alapinnalle	55
6.3.1	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan ripustuslenkin alapinnalle	56
6.3.2	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan keskikohdalle	58

6.3.3	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan alapinnan reunalle	61
6.4	Alkuaineanalyysit tulokset näytteen kahdeksan yläpinnalle	65
6.4.1	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan ripustuslenkille	66
6.4.2	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan punertavalle kohdalle	70
6.4.3	Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan vihertävälle kohdalle	72
6.5	Alkuaineanalyysin tulokset näytteen yhdeksän alapinnalle	74
6.5.1	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan ripustuslenkille	75
6.5.2	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan isolle läikälle	78
6.5.3	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan tasaiselle kohdalle	82
6.6	Alkuaineanalyysin tulokset näytteen yhdeksän yläpinnalle	85
6.6.1	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän ripustuslenkin yläpinnalle	86
6.6.2	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän yläpinnan läikkäkohdalle	88
6.6.3	Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän yläpinnan reunakohdalle	90
7	Alkuaineanalyysin tulosten analysointi	93
7.1	Näyte 4	96
7.2	Näyte 8	97
7.3	Näyte 9	97
7.4	Näytteen 4 eroavaisuudet näytteisiin 8 ja 9	98
7.5	Näytteiden 8 ja 9 eroavaisuudet	98
8	Pintarakennekuvien analysointi	100
8.1	Näytteen 4 pintarakennekuvat	100
8.2	Näytteen 8 pintarakennekuvat	102
8.3	Näytteen 9 pintarakennekuvat	104
9	Johtopäätökset	106
	Lähteet	108
	Liitteet	111
	Liite1. Näytteen 4 alapinnan keskikohdasta otettu pintarakennokuva.	111
	Liite 2. Näytteen 4 alapinnan reunakohdasta otettu pintarakennokuva.	112
	Liite 3. Näytteen 4 yläpinnan keskikohdasta otettu pintarakennokuva.	112
	Liite 4. Näytteen 8 ripustuslenkin alapinnasta otettu pintarakennokuva.	113
	Liite 5. Näytteen 8 alapinnan keskikohdasta otettu pintarakennokuva.	113

Liite 6. Näytteen 8 yläpinnan punertavasta kohdasta otettu pintarakennekuva.	114
Liite 7. Näytteen 8 yläpinnan vihertävästä kohdasta otettu pintarakennekuva.	115
Liite 8. Näytteen 9 alapinnan isosta läikkäkohdasta otettu pintarakennekuva.	115
Liite 9. Näytteen 9 alapinnan tasaisesta kohdasta otettu pintarakennekuva.	116
Liite 10. Näytteen 9 yläpinnan reunakohdasta otettu pintarakennekuva.	116
Liite 11. Näytteen 9 ripustuslenkin yläpinnasta otettu pintarakennekuva.	117

1 Johdanto

Elektronimikroskopia/sem (scanning electron microscopy) on erinomainen työkalu, kun halutaan tutkia halutun näytteen pintarakennetta ja koostumusta mikro- tai jopa nanometriä mittakaavassa. Menetelmä perustuu elektronisuihkun ja tutkittavan näytteen väliseen vuorovaikutukseen. Riippuen vuorovaikutuksen tyypistä lopputuloksena saadaan esimerkiksi topografiakuva näytteen pinnasta, materiaalikontrastikartta tai röntgenemissiota mittaavan spektrometrin muodostaman alkuainekartta. SEM-laitteisto soveltuu hyvin tutkimukseeni, sillä se ei vahingoita näytettä.

Tässä työssä tutkittiin elektronimikroskopian avulla arkeologisia riipuksia ja solkia. Näytteet on ajoitettu viikinkiajalle ja jokainen näyte on oletettavasti ollut polttoroviolla. Näin ollen esimerkiksi tulen lämpö on voinut muuttaa näytteen alkuainejakaumaa. Näytteiden materiaaliksi on löytöluettelossa ilmoitettu pronssi.

Arkeologisten näytteiden tutkiminen SEM-laitteistolla on ollut vähäistä Suomessa. Tämän vuoksi tutkimus on erittäin tärkeä, jotta saadaan selville esimerkiksi arkeologisen näytteen metalliseoksen koostumus ja voidaan tutkia näytteen pinnan rakennetta sekä alkuaineiden jakaumaa. Näiden tietojen avulla pyritään selvittämään, miten rovio on mahdollisesti voinut vaikuttaa esineiden koostumukseen ja alkuainejakaumaan.

Gradututkimusta suunniteltaessa esiin nousi monta erilaista tutkimuskysymystä. Kaikki saadut näytteet ovat siis löytyneet rautakauden lopulla olleista kalmistoista, jonne ruumisrovion jäänteet on laitettu polttorovion jälkeen eli näytteet ovat olleet vahvasti vuorovaikutuksessa tulen ja lämmön kanssa. Pronssisten solkien pinnan rakenne ja koostumus on saattanut muuttua voimakkaan lämmön vuoksi ja tutkimuskysymyksenä olisikin, että millä tavoin ja miksi pinnan rakenne ja korun koostumus on mahdollisesti muuttunut.

Suuri osa soljista tuohon aikaan oli tehty pronssista, mutta polttorovion vaikutuksesta niihin on saattanut tarttua muitakin materiaaleja, esimerkiksi hiekkaa tai orgaanisia aineita, kuten tekstiilejä ja jopa luustoa. On tärkeää tietää, mitä materiaaleja korujen valmistuksessa on käytetty, ja mitä koruille on voinut tapahtua niiden altistuessa tulelle ja ollessaan hautautuneena maaperässä.

Opinnäytteen tutkimusaiheiksi valikoituivat korujen pinnanmuotojen sekä alkuainepitoisuuksien määrittäminen. Erityisesti kiinnostaa, mitkä korujen alkuaineista ovat peräisin maaperästä tai jopa ihmisestä, tai onko rövion lämpö muuttanut pronssiseoksen koostumusta ja täten alkuainejakaumaa. Lisäksi teoria ja pohdinta siitä, miksi ja miten alkuaineet ovat tulleet tai vähentyneet/poistuneet näytteistä herättävät mielenkiintoa. Toiseksi tutkimuskohteeksi valitsin pinnan rakenteen tutkimisen. Mielestäni on mielekäästä tutkia ja pohtia, miten tulen liekki ja lämpö ovat mahdollisesti vaikuttaneet pinnan muotoon ja rakenteisiin. On hyvä myös miettiä, ovatko pinnan rakenteen mahdolliset muutokset seurausta tulen lämmöstä ja liekistä vai esimerkiksi käytöstä sekä kalmiston maaperästä tai kaivausten jälkeisestä altistuksesta johtuvaa muutosta. Koruissa on silmin havaittavia erisävyisiä kohtia, joista osa näytteen pinnasta on murtunut tai irronnut kokonaan. Muutkin aiemmin mainitut tutkimuskysymykset ovat erittäin varteenotettavia, mutta nämä kaksi saavat tässä opinnäytteessä suurimman huomion.

Arkeologisia pronssikoruja on tutkittu myös aiemmin Suomessa. Esimerkiksi vuonna 2019 tehdyssä tutkimuksessa selvitettiin eräiden rautakauden korujen metalliseoksen alkuperää. Tutkimuksessa käytettiin samankaltaista menetelmää alkuainejakauman selvittämiseksi kuin tässä työssä. Tämän jälkeen tutkittiin näytteiden lyijyisotooppisuhteita ja niitä verrattiin Suomen, Ruotsin ja Euroopan tunnettuihin kuparimalmeihin. Metallien alkuperä tutkimuksen mukaan ylettyy jopa Kreikan ja Bulgarian alueelle asti. (1)

2 Arkeologiset näytteet

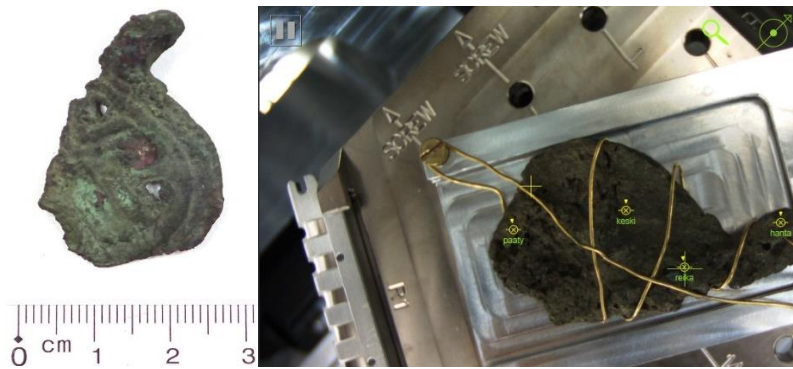
Tutkimuksessa käytetyt pronssiesineet ajoittuvat viikinkiaikaan. Viikinkiajan Suomessa asustusta oli lähes kaikkialla. Elinkeinot kuitenkin vaihtelivat alueellisesti: rannikko- ja vesistöalueilla viljeltiin maata ja harjoitettiin karjanhoitoa, kun taas sisämaassa metsästettiin ja kalastettiin. Viikinkiajan Suomi oli yhteyksissä kristilliseen maailmaan mm. kaupan välityksellä. Tämä vaikutti ajan hautustapoihin ja esineelliseen kulttuuriin. Viikinkiajan alkupuolella suosittiin hautustapoina polttokenttä- ja röykkiökalmistoja kuten edeltävällä merovingiajalla (550/575–800/825). Pidemmälle viikinkiajalle mentäessä polttokenttäkalmistot yleistyivät, kun taas röykkiöhautaukset harvinaistuivat. Viikinkiajan lopulla yleistyivät ruumishautaukset ja polttohautaus harvinaistui. Polttohautauksella tarkoitetaan hautustapaa, jossa vainaja vaatetuksineen ja muine mukaan laitettuine esineineen poltettiin roviolla. Vainajan jäänteet ja esineet kerättiin ja aseteltiin kalmistoon, jota kutsutaan polttokenttäkalmistoksi. (2)

Opinnäytteessä tutkitaan kolmea näytettä eli metallista korua, jotka on pystytty ajoittamaan rautakauden lopulle, viikinkiajalle (800/825–1025/1100). Jokainen näyte on oletettavasti ollut polttoroviolla, joten tuli ja sen lämpö ovat mahdollisesti vaikuttaneet näytteiden rakenteisiin ja alkuainejakaumaan. Tutkimuksessa käytettävät näytteet ovat seuraavat: KM38539:4, soikean kupurasoljen fragmentti (vrt. Kivikoski, 1973, Abb. 1053–1064) sekä KM38535:8, puhkonaisen riipuksen fragmentti ja KM38535:9, puhkonainen riipus (vrt. Kivikoski 1973, Abb.779; ks. kuvat 1–3). Jatkossa näistä käytetään nimityksinä kaksoispisteen jälkeistä numeroa. (3)

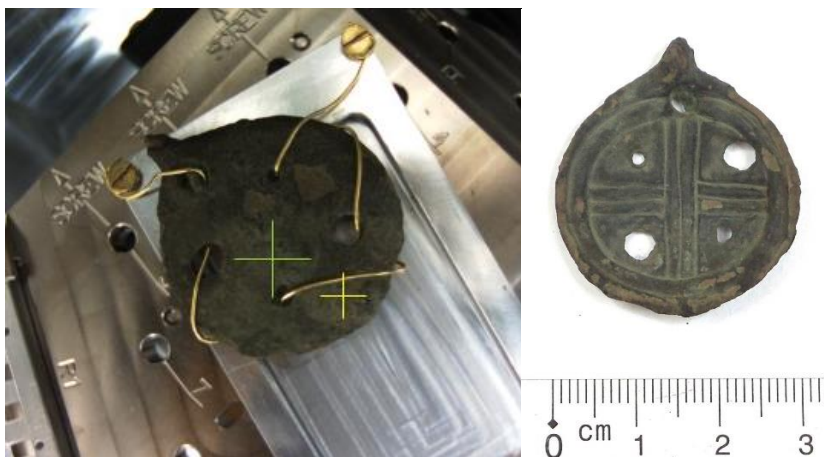
Esineiden muodot ja kuviointi olivat erilaista eri aikakausina. Viikinkiajan yleisimpiä esinemuotoja ovat soljet, etenkin kupurasoljet, joita käytettiin vaatteiden kiinnityksessä. Naiset pitivät myös kaulakoruja, jotka saattoivat koostua helmistä, rahoista ja riipuksista. Tässä tutkimuksessa tutkittavat korut on valmistettu valamalla pronssista eli metalliseoksesta, jonka pääraaka-aine on kupari.



Kuva 1 Soikean kupurasoljen fragmentin yläpinta (vasemmalla) ja alapinta (oikealla) KM38539:4/Näyte 4. (4)



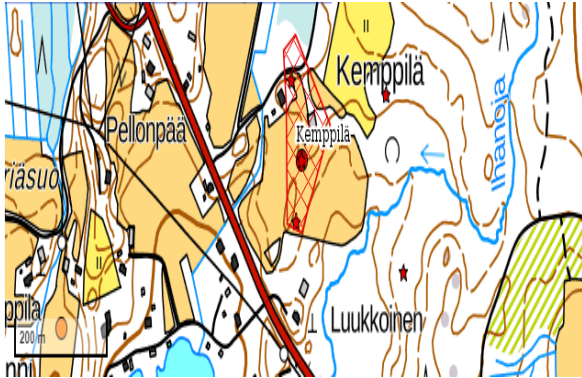
Kuva 2 Riipuksen fragmentin yläpinta (vasemmalla) ja alapinta (oikealla) KM38535:8/Näyte kahdeksan. (4)



Kuva 3 Riipuksen fragmentin alapinta (vasemmalla) ja yläpinta (oikealla) KM38535:9/Näyte yhdeksän. (4)

Kaikki näytteet ovat Ruokolahdelta, Kaakkois-Suomesta (Kuva 6). Näytteet 8 ja 9 ovat löytyneet samalta paikalta: Haloniemenlahden pohjoispuolelta, Kemppilän talon alueelta metallinilmaisimella ja näyte 4 löytyi Mikkelmäen kaakkoispuolelta Kyläjärven rannalta

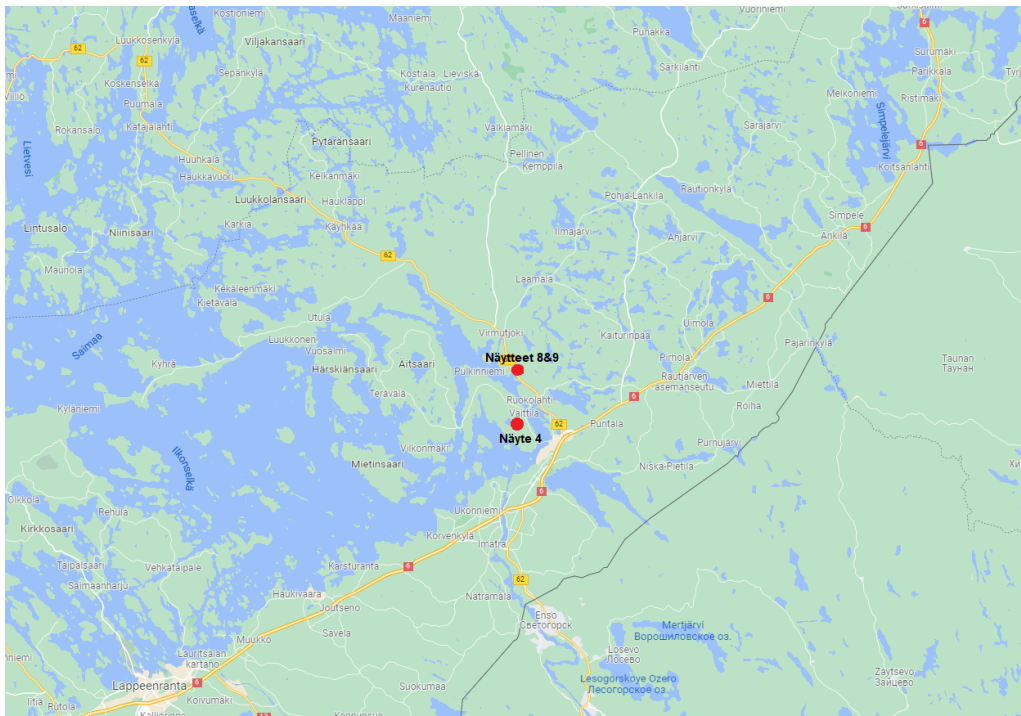
(kuvat 4 ja 5). Näytteiden 8 ja 9 alueelta tehdyt havainnot viittaavat siihen, että kyseinen alue on toiminut polttokenttäkalmistona. Näytteen 4 löytöpaikalta ei kiinteitä muinaisjäännöksiä ole löytynyt. On kuitenkin mahdollista, että esineen löytöpaikalla on kalmisto.. (5,6)



Kuva 4. Karttakuva näytteiden kahdeksan ja yhdeksän löytöpaikoista. (6)



Kuva 5 Karttakuva näytteen neljä löytöpaikasta. (5)



Kuva 6. Karttakuva, jossa näkyy kaikkien tutkittavien näytteiden löytöpaikat. (7)

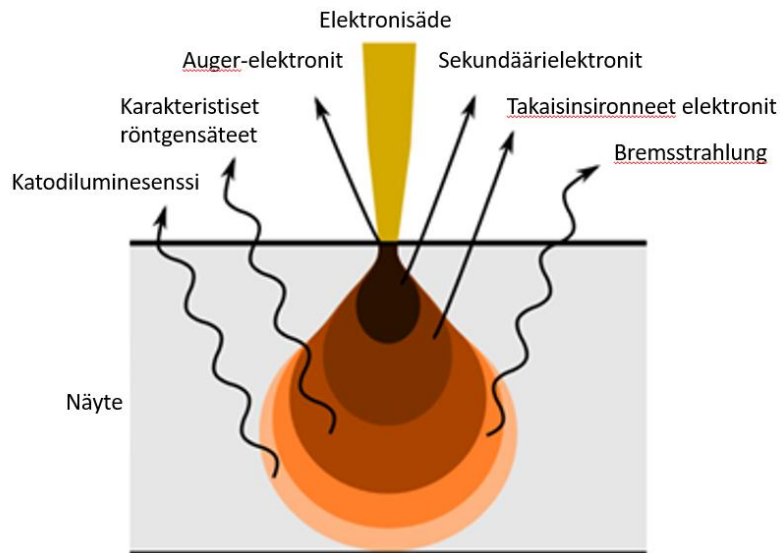
3 Tutkimusmenetelmät

Tutkielman tavoitteena oli saada lisätietoa arkeologisten näytteiden valmistusmateriaaleista sekä havainnollistaa korujen pinnan rakennetta mikrometrikaavassa.

Pyyhkäisyelektronimikroskopia (Scanning Electron Microscopy, SEM) sekä laitteistoon usein liitetty ja tutkielmassakin käytetty energiaerotteinen röntgendetektor (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ovat yleisesti käytettyjä materiaalianalyysimenetelmiä tutkimuslaitoksissa sekä yrityksissä. Tähän tutkielmaan nämä menetelmät soveltuvat seuraavista syistä:

- SEM/EDS- analyysillä saadaan tietoa näytteiden pinnan muodoista, kuten halkeamista, rei'istä ja onkaloista ja niiden sisältämistä alkuaineista sekä pitoisuuksien että jakauman osalta.
- Näytteitä ei tarvitse rikkoa, sillä ne mahtuivat kokonaan mittauskammioon.
- Käytössä olleiden erikoisdetektorien vuoksi näytteitä ei myöskään tarvinnut pinnoittaa johtavalla materiaalilla, mikä saattaa usein olla tarpeellista eristäviä tai huonosti johtavia näytteitä tutkittaessa.

SEM/EDS- laitteistossa analyysit tehdään kohdistamalla haluttuun kohtaan näytettä elektronisuihku sekä keräämällä tietoa elektronisuihkun ja näytteen välisestä vuorovaikutuksesta. Elektronisäteen kohdatessa näytteen, vuorovaikuttavat näytteen atomit elektronien kanssa monin eri tavoin. Mittaus perustuu siis useaan eri vuorovaikutusmenetelmään ja tässä tutkielmassa hyödynnetään niistä kolmea yleisimmin käytettyä: takaisinsironneet elektronit (backscattered electrons, BSE), sekundäärielektronit (secondary electrons, SE) ja karakteristiset röntgensäteet. SEM- kuvantaminen perustuu kahteen ensimmäiseen ja EDS-analyysi kolmanteen vuorovaikutusmekanismiin. Eri vuorovaikutusmekanismien kautta muodostuneet signaalit syntyvät eri syvyyksillä näytteen pinnasta. Tätä havainnollistetaan kuvassa 7 esitetyllä vuorovaikutustilavuudella, jonka koko riippuu tutkittavasta näytteestä sekä primäärielektronien energiasta.



Kuva 7. Vuorovaikutustilavuus eli kuvaus siitä, miltä syvyydeltä mikäkin vuorovaikutusmekanismi tuottaa elektroneja/säteilyä. Kuvassa nähdään muitakin vuorovaikutustapoja esim. katodiluminesenssi. (muokattu lähteestä (8))

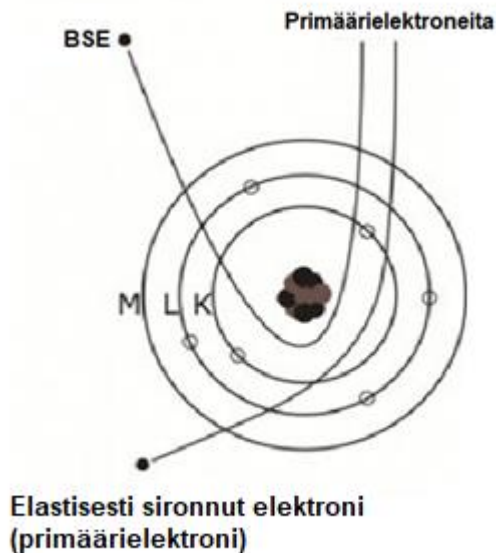
Takaisinsironneiden elektronisuihkun elektronien eli primäärielektronien (PE) aiheuttaman valosähköisen ilmiön seurauksena emittoituneiden sekundäärielektronien (SE) avulla saadaan muodostettua esimerkiksi topografiakuva näytteestä. Takaisinsironneet elektronit (BSE) antavat tietoa näytteen materiaalikонтрастista. Karakterististen röntgensäteiden avulla saadaan selville näytteen sisältämät alkuaineet ja niiden pitoisuudet sekä jakautuminen näytteessä.

SEM- mittauksessa elektronisuihku pyyhkäisee kuvattavan näytealueen ylitse, jolloin jokaisesta pisteestä, johon elektronisuihku pysähtyy, havaitaan emittoituneet ja sironneet elektronit sekä EDS-havaitsimella röntgenemissio. Saavutettu suurennos riippuu kuvattavan näytealueen koosta. Mittausta ja siihen liittyviä parametrejä säädellään ja ohjataan tietokoneen avulla.

3.1 Takaisinsirontakuva

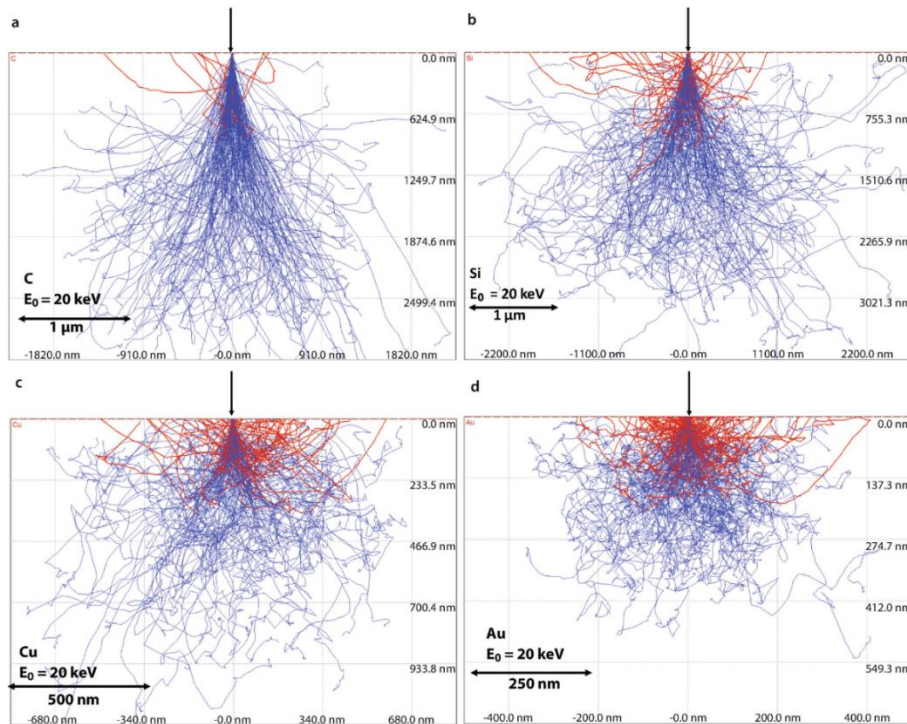
Elektronisuihkun elektronit tunkeutuvat näytteen sisälle ja osa niistä siroaa. Sähköisen vuorovaikutuksen ansiosta primäärielektronit muuttavat suuntaansa atomiytimen lähistöllä ja suuntautuvat kohti näytteen pintaa ja sieltä ulos (kuva 8). Mitä raskaampi näytteen atomin ydin on eli mitä raskaampi alkuaine on kyseessä, sitä enemmän primäärielektronien rata muuttuu positiivisesti varatun ytimen lähellä. Sironneet elektronit kulkeutuvat takaisin kohti pintaa. Raskaampia alkuaineita sisältävistä alueista havaitaan siis enemmän takaisinsironneita elektroneja kuin kevyempiä alkuaineita sisältävistä kohdista. Siltikin vain osa näytteen

pinnasta sironneista elektroneista ohjautuu kohti takaisinsirontadetektoria. Takaisinsironneet elektronit ovat siis elektronisuihkun elektroneja, eivät näytteestä irronneita elektroneja. Havaitsemalla näytteestä takaisinsironneita elektroneja saadaan tietoa näytteen koostumuseroista.



Kuva 8. Takaisinsironneiden elektronien synty näytteessä. (Muokattu lähteestä(9))

Takaisinsirontadetektori havaitsee siihen tulleet elektronit ja laskee ne. Analysoinnin tuloksena saadaan materiaalikontrastikuva, jossa näytteen erimassaiset alkuaineet näkyvät kirkkauseroina. Takaisinsironneiden elektronien määrä on verrannollinen atomin ytimen protonien lukumäärään eli järjestyslukuun. Mitä suurempi on atomin järjestysluku, sitä enemmän se poikkeuttaa elektronin rataa ja sitä todennäköisemmin ne pääsevät kulkeutumaan näytekammiioon ja detektoreille (kuva 9).



Kuva 9. Kuvassa on esitetty havaittavien takaisinsironneiden elektronien lukumäärän muutosta erimassaisissa alkuaineissa. Takaisinsironneet elektronit on kuvattu punaisella ja näytteen sisälle absorboituneet primäärielektronit sinisellä. Mitä suurempi järjestysluku, sitä enemmän takaisinsironneita elektroneita havaitaan detektorilla. (10)

Takaisinsironta- ja sekundäärielektroneita sekä röntgensäteitä voidaan havaita kaikkialla, minne ne yltävät näytteessä. Esimerkiksi sekundäärielektroneja syntyy syvälläkin näytteessä, mutta vain pinnan lähellä emittoituneiden sekundäärielektronien energia riittää kantamaan detektoreille asti. Kuvassa 9 näkyy, millä syvyydellä näytepinnasta takaisinsironneiden elektronien vuorovaikutus voidaan havaita. Sekundäärielektronit emittoituvat mittauskammioon lähempää pintaa kuin takaisinsironneet elektronit. Röntgenemissio havaitaan taas pääasiassa syvemmltä materiaalista. (8,10,11)

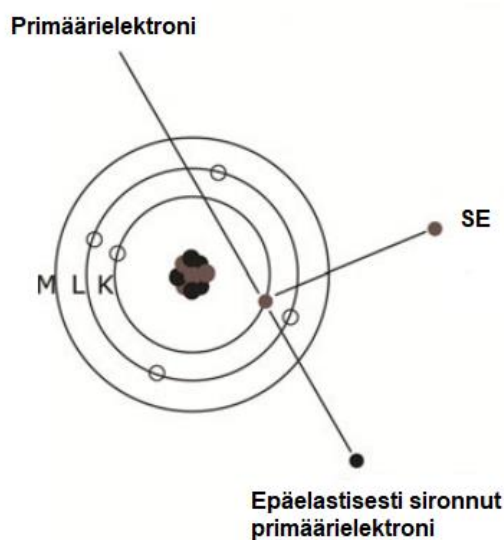
3.2 Topografiakuva

Elektronisäteen kohdatessa näytteen, voi tapahtua valosähköinen ilmiö. Tällöin säteen elektronit luovuttavat energiaa näytteen atomien elektroneille niin paljon, että ionisaatio voi tapahtua ja atomista emittoituu sekundäärielektroni. Jokaisella atomilla on uloimmalla elektronikuorellaan valenssielektroneita. Näiden valenssielektronien sekä muiden elektronikuorten (sisäkuorten) elektronien irrottamiseen tarvitaan tietty määrä energiaa, jota kutsutaan ionisaatioenergiaksi. Primäärielektronien energia on kuitenkin usein paljon suurempi kuin vaadittu ionisaatioenergia, joten atomista emittoituneelle elektronille jää ionisaatioenergian lisäksi liike-energiaa, jonka avulla se pystyy etenemään näytteessä kohti

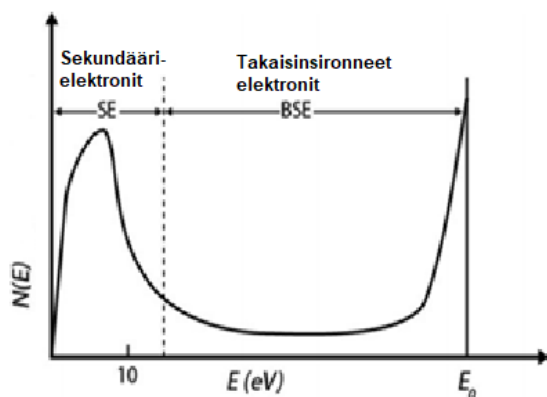
pintaa ja detektoreja. Sekundäärielektroni menettää yhä enemmän kineettistä energiaansa suunnatessaan ulos näytteestä kohti tyhjiötä ja sekundäärielektronidetektoreita.

Primäärielektroni jatkaa matkaansa törmäyksen jälkeen (Kuva 10). Niiden sekundäärielektronien, jotka pääsevät detektorille saakka, avulla muodostetaan topografiakuva.

Molemmissa vuorovaikutustapauksissa, takaisinsironnassa ja sekundäärin emissiossa, näytteestä emittoituu elektroneja. Täytyy siis olla jokin tapa selvittää, mitkä elektronit ovat peräisin takaisinsironnasta ja mitkä ovat sekundäärielektroneja. Sekundäärielektronit ovat niitä, joiden energia on pienempi kuin 50 eV (Kuva 11). (8,9,11)



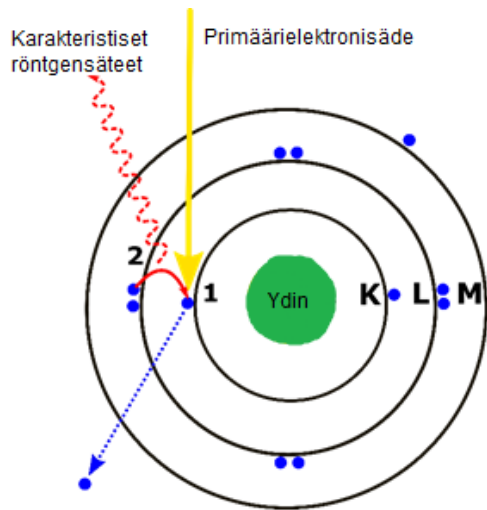
Kuva 10. Kuva siitä, miten sekundäärielektroni syntyy (valosähköinen ilmiö) primäärielektronin luovuttaessa energiaa näyteatomien sisäkuoren elektronille. (Muokattu lähteestä (9))



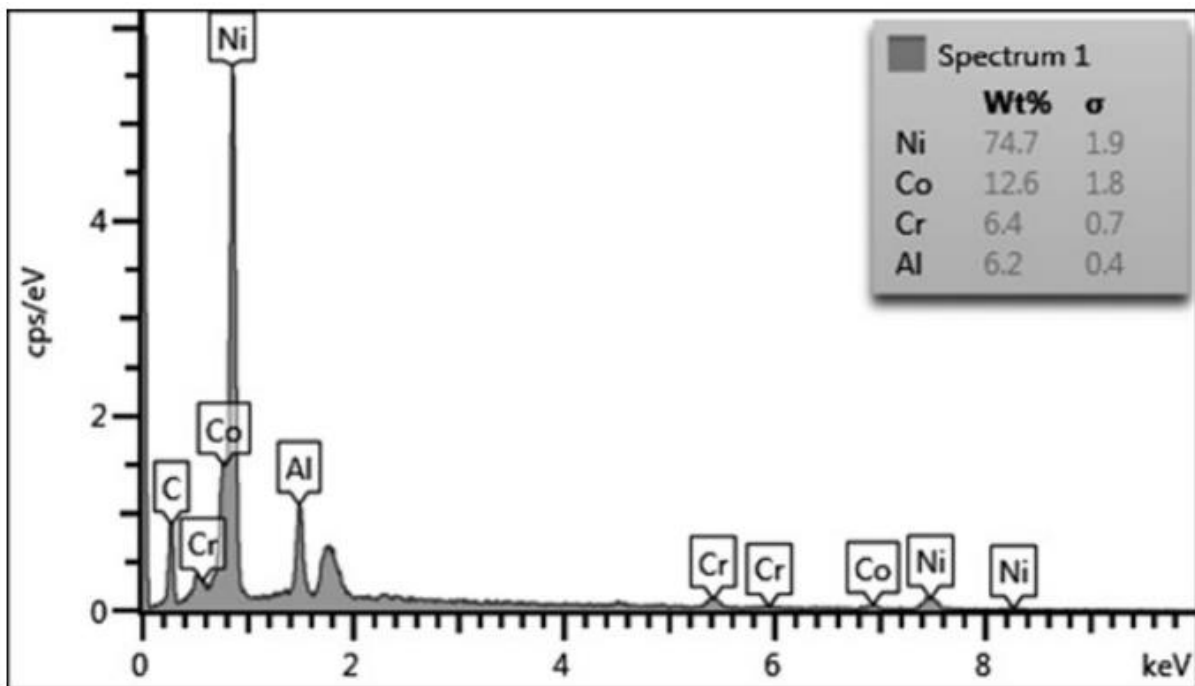
Kuva 11. Energiakuvaaja, jossa x-akselilla on esitetty elektronien liike-energian näytteestä emittoitumisen/siroamisen jälkeen ja y-akselilla elektronien lukumäärä tietyllä energialla $N(E)$. Katkoviivan kohdalla liike-energia on n. 50eV. (Muokattu lähteestä (9))

3.3 Karakteristinen röntgenemissio

Elektronisäteen tunkeutuessa yhä syvemmälle näytteen atomeihin eivät takaisinsironneet tai sekundäärielektronit tavoita enää tyhjiötä ja detektoreita. Kuten näytteen pintaosissakin, elektronisäteen elektronit voivat törmätessään irrottaa elektronin näyteatomin sisäkuorelta. Nyt esimerkiksi K-kuorelle syntyy elektronivaje, ja atomi on tällöin virittyneessä tilassa. Atomi pyrkii kuitenkin tasapainotilaan, joten ulommilta kuorilta (esimerkiksi L- tai M-kuori) siirtyy elektroni K-kuorelle. Elektronisäteen elektronien energian on oltava kuitenkin riittävän suuri irrottamaan elektroni sisäkuorelta eli ionisaatioenergian täytyy ylittyä. Kun ulommilta kuorilta siirtyy elektroni sisemmälle kuorelle, vapautuu energiaa ja emittoituu röntgenkvantti (Kuva 12). Kaikilla atomeilla on elektronikuoria, joilla olevien elektronien sidosenergia on tyypillinen juuri tietylle kuorelle ja tietylle atomille. Täten emittoituneen röntgenkvantin energia on ominainen juuri sille atomille ja vuorovaikutukseen osallistuvien elektronikuorten väliselle energiaerolle. Suurin osa röntgenkvanteista saadaan syvemmältä näytteestä, mutta myös pinnasta. EDS-havaitsimen ja analyysiohjelmiston avulla voidaan muodostaa alkuainekartta, josta voidaan havaita näytteen sisältämät alkuaineet ja niiden määrät mittauskohdan funktiona. EDS-spektri esittää havaittujen röntgenkvanttien lukumäärän niiden energian funktiona. Mitä voimakkaampi alkuainetta vastaava spektriikki on, sitä enemmän näyte sisältää kyseistä alkuainetta. Täytyy kuitenkin huomioida myös laitteisten herkkyys havaita kvantteja ja todennäköisyys, millä kvantti voi emittoitua (Kuva 13). EDS-spektristä saadaan selville, mitä alkuaineita tutkittu näyte sisältää ja miten eri alkuaineet näytteessä jakautuvat. (9,10,12)



Kuva 12. Karakteristisen röntgenkvantin synty. 1. Primäärielektroni luovuttaa energiaa K-kuoren elektronille, joka emittoituu atomista jättäen K-kuorelle elektronivajetta. 2. Ylemmältä kuorelta siirtyy elektroni paikkaamaan elektronivajetta, jolloin vapautuu energiaa ja emittoituu karakteristinen röntgenkvantti. Röntgenkvantin energia vastaa elektronikuorten välistä energiaeroa. (muokattu lähteestä (12))



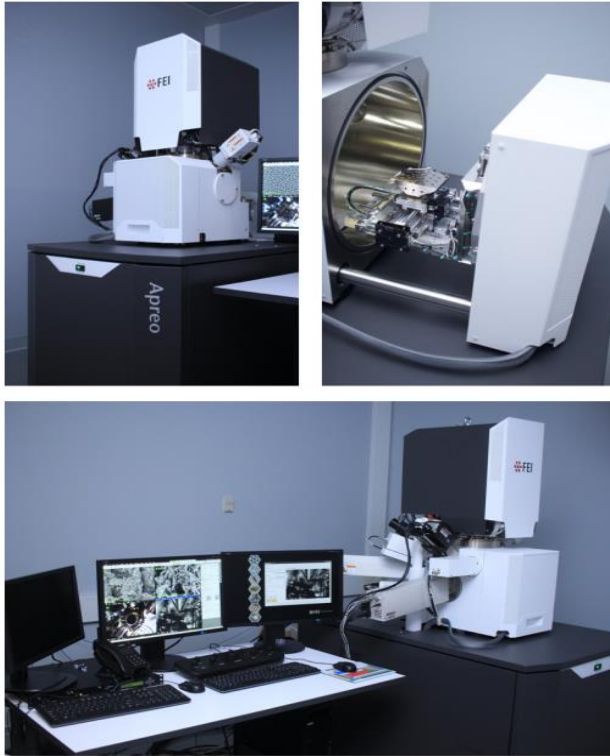
Kuva 13. EDS-spektrit, jossa näkyy näytteen sisältämät alkuaineet ja niiden osuus massaprosentteina. (9)

4 SEM-laitteiston osat ja niiden tehtävät

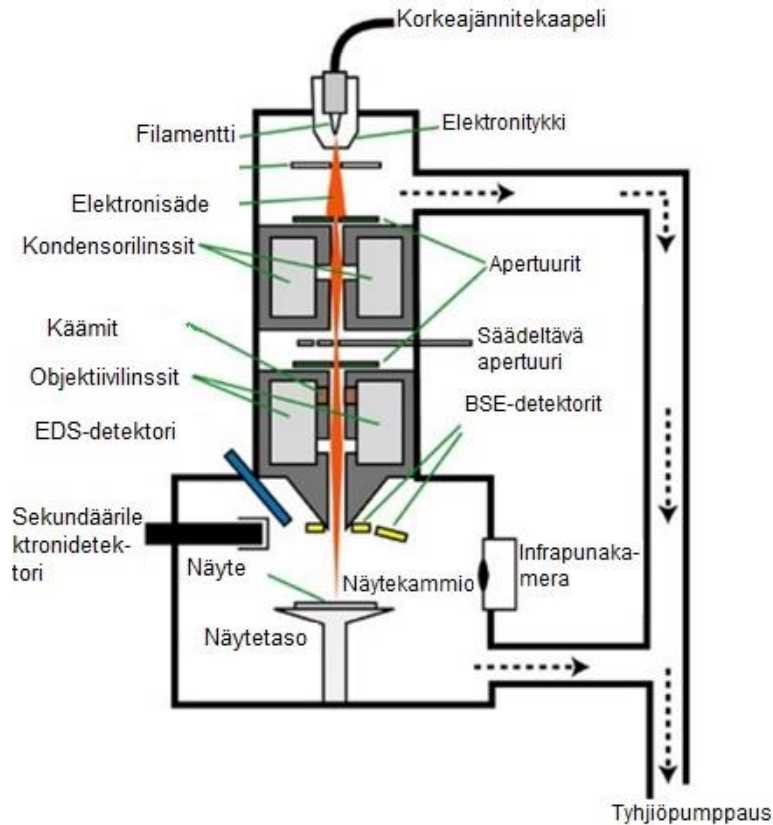
Erilaisia näytteitä on jo satoja vuosia katsottu suurennetusta kuvasta esimerkiksi linssien tai optisen mikroskoopin avulla. SEM-laitteistolla voidaan saavuttaa moninkertaisesti parempi suurennos verrattuna optiseen mikroskooppiin. SEM:n erotuskyky on parhaimmillaan n. 1 nm:n luokkaa, ja optisen mikroskoopin melkein 0,1 μm :n verran. SEM:n rakenne muistuttaa optisen mikroskoopin toimintatapaa. Optiset linssit on korvattu sähkömagneettisilla linsseillä ja näkyvän valon sijaan hyödynnetään elektronisuihkua, koska optisessa mikroskoopissa näkyvän valon aallonpituus rajoittaa saavutettavaa suurennosta. Elektronien avulla saadaan erotettua pienempiä yksityiskohtia ja samalla saavutetaan myös parempi syvyystarkkuus kuin optisella mikroskoopilla. SEM- laitteisto on tyhjiölaitteisto, joten näytteen tulee kestää tyhjiöolosuhteita, toisin kuin optisessa mikroskoopissa.

SEM-laitteistoja on erilaisia, mutta kaikissa niissä on oltava tietyt komponentit:

Elektronisäteen lähde eli elektronitykki, sähkömagneettiset linssit, näytealusta, detektorit halutuille signaaleille sekä tietokone. Lisäksi tarvitaan tyhjiöpumput, tärisemätön alusta ja huone, joka on eristetty magneettisilta ja sähköisiltä kentiltä. Ulkoapäin katsottuna laitteistosta erottuu kolme osaa: elektronipylväs, näytekammio ja tietokonelaitteisto (kuva 14). Sisältä laitteesta löytyy kuitenkin paljon eri komponentteja, joiden avulla elektronisuihku muodostetaan, sen kulkua ohjailaan ja eri vuorovaikutusmekanismit havaitaan. (kuva 15). (9)



Kuva 14. SEM-laitteisto ulkoapäin kuvattuna. Oikealla ylhäällä näkyy avattu näytekammio sekä näytealusta, johon näytelevy kiinnitetään. Alimmassa kuvassa näkyy myös tietokoneohjaus. Laitteisto on Turun yliopiston Fysiikan ja tähtitieteen laitoksella käytössä oleva Apreo S Thermo Fischer Scientific, jossa Oxford Ultim Max EDS-detektor.



Kuva 15. Kaaviokuva SEM-laitteistosta, jossa on havainnollistettu elektronisäteen kulku kohti näytettä. (Muokattu lähteestä (13))

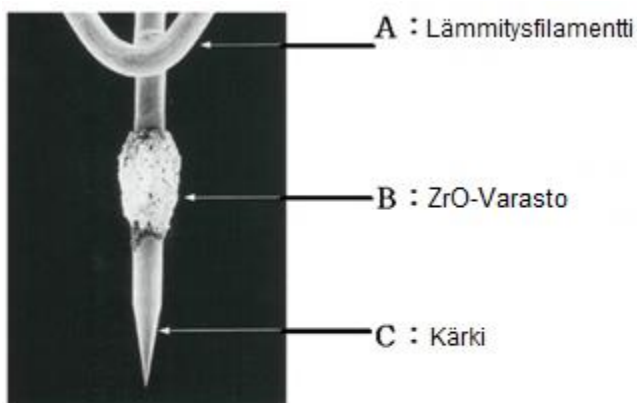
4.1 Elektronitykki

Elektronitykkejä on kolmea eri tyyppiä: wolframilanka, lantaaniheksaboridi (LaB6) ja kenttäemissiolähde. Turun yliopiston SEM-laitteessa on käytössä kenttäemissiolähde, Schottky-tyyppinen elektronitykki. Elektronitykki toimii primäärielektronien lähteenä. Säädeltävä kiihdytysjännite määrittää sen, kuinka suurella nopeudella elektronit sinkoutuvat tykistä kohti näytettä. Kiihdytysjännite on useimmiten 2-30 kV.

Kenttäemissiolähteessä elektronitykin katodi, jolta elektronit emittoituvat, on muotoiltu teräväksi (kuva 16). Tykin kärki on tehty kristallivolframilangasta. Tykki emittoi elektroneita niin, että tuotetaan negatiivinen potentiaali katodin kärkeen. Anodi on sen sijaan maadoitettu ja tämän potentiaalieron johdosta elektronit saadaan kiihtyvään liikkeeseen. Kärjen pienen koon vuoksi sähkökenttä on erittäin keskittynyt kärjen päähän. Tämän vahvan sähkökentän vuoksi ei tarvitse lisätä elektronien liike-energiaa, jotta ne pääsisivät pienestä kärjestä pois. Tätä kutsutaan tunneloitumiseksi, missä elektroni voi läpäistä potentiaalivallin, vaikkei klassisen fysiikan mukaan siihen olisi riittävästi energiaa. Voimakkaan sähkökentän





tuottaminen kuluttaa kärkeä, mutta volframi on valittu kärjeksi sen kestävyys vuoksi. Kenttäemissiossa on sekä hyötyjä että haittoja. Erittäin terävän kärjen vuoksi tykki tuottaa itsessään kapean elektronisäteen, jolloin ei tarvita niin paljon säteen kavennusta muilta laitteen osilta. Kapea elektronisuihku mahdollistaa korkean erotuskyvyn. Kenttäemissiossa on kapean säteen vuoksi mahdollista myös käyttää pienempää apertuuria, jolloin saadaan aikaan parempi syvyystarkkuus. Kenttäemissiotykeissä on paljon pidempi käyttöaika (3000 h) verrattuna lämpöemissiotykkeihin (Taulukko I). Toisaalta kenttäemission kärjet maksavat paljon ja tykki vaatii paljon enemmän ylläpitoa kuin muut. Tyhjiöolosuhteet ovat myös vaativammat, jottei kärkeen tulisi likaa tai se vaurioutuisi.

Pienintä energiaa, jolla elektroni voi emittoitua kärjestä on sidosenergian ja työfunktion summa. Schottky-ilmiössä kärkeä lämmittämällä ja muodostamalla sähkökenttä kärjen ja anodin välille, vähennetään elektronien emissioon vaadittavaa energiaa. Lisäksi kärjen pieni koko ja sen päällystäminen ZrO_x :lla pienentää työfunktia. Kuvassa 16 on taulukoituna erityyppisten elektronilähteiden ominaisuuksia vertailua varten. (9,14)



Kuva 16. Kenttäemissiossa käytettävän katodin kärki, joka on päällystetty zirkoniumilla. (Muokattu lähteestä (14))

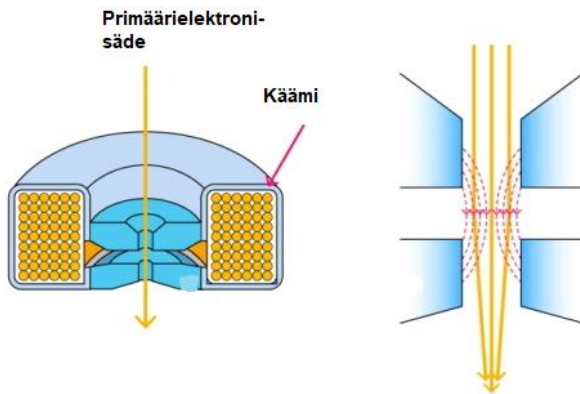
Taulukko I Säteilijätyyppiä ja niiden ominaisuuksia. (9)

Säteilijätyyppi	Terminen	Terminen	Schottky KE	Kylmä KE
Katodimateriaali	W	LaB ₆	ZrO/W (100)	W (310)
Katodityyppi				
Käyttölämpötila [°C]	2500	1600	1500	25
Katodin säde [nm]	60 000	10 000	<1000	<100
Lähteen tehollinen säde [μm]	15	5	0,015 (a)	0,0025(a)
Säteen virrantiheys [A/cm ²]	3	30	5300	17 000
Säteen virta [μA]	200	80	200	5
Normalisoitu kirkkaus [A/cm ²]	1,10 ⁴	1,10 ⁵	1,10 ⁷	2,10 ⁷
Anturin suurin virta [nA]	1000	1000	10	0,2
Säteen virtahäviö [%/h]	0,1	0,2	<0,5	5
Käyttötyhjiö Pa	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁹
Katodin kesto [h]	100	>1000	>3000	>3000
Herkkyys ulkoisille tekijöille	Minimaalinen	Minimaalinen	Pieni	Korkea

4.2 Sähkömagneettiset linssit

Primäärielektronisuihkua ohjataan ja sen halkaisijan muotoa säädellään elektronipylväässä, ennen kuin se kohtaa näytteen. Primäärielektronien rataa voidaan poikkeuttaa sähkömagneettisten linssien (kondensorien) sekä ohjauskäämien avulla. Elektronisuihkuun kohdistuvaa magneettikenttää voidaan säädellä muuttamalla linssissä olevien käämien virtaa (kuva 17). Tykistä elektronisuihku ohjataan anodin kautta kohti kondensoreita. Anodin positiivinen varaus suhteessa katodiin saa elektronit kiihtymään potentiaalieron avulla (kiihdytysjännite). Anodin avulla elektroneja ohjataan tiettyyn suuntaan katodilta. Ilman

anodia vain murto-osa primäärielektroneista pääsisi näytteelle. Kondensoreita on kahdesta kolmeen kappaletta käytössä riippuen siitä, kuinka paljon sädettä halutaan pienentää. Virran muutos vaikuttaa siihen, miten suuri osa säteen elektroneista pääsee seuraavan komponentin, apertuurin, läpi.(9)



Kuva 17. Kuvaus siitä, miten kondensorilinsin käämien muodostaman magneettikentän avulla muokataan elektronisäteen halkaisijaa. (muokattu lähteestä (15))

4.2.1 Ohjaukäämit ja stigmaattori

Ohjaukäämien tehtävänä on poikkeuttaa elektronisuihkua ja muokata suihkun tulokulmaa näytteeseen. Ohjaukäämien avulla saadaan elektronisuihkun elektronit pyyhkäisemään kuvattavan näytealueen ylitse. Sähkömagneettisten linssien lisäksi elektronisuihkun muotoa voidaan muokata stigmaattoreiden muodostaman sähkö- tai magneettikentän avulla.

Stigmaattorit korjaavat kuvausvirhettä aiheuttavaa astigmatisuutta, joka johtuu elektronisuihkun halkaisijan venymisestä eli siitä, ettei suihkun poikkileikkaus ole ympyrän muotoinen. Stigmaattoreiden hyöty tulee käyttöön etenkin suurilla suurennoksilla. (9)



Kuva 18. Kuvassa apertuurin pidin ja itse apertuurilevy, jossa on erikokoisia reikiä. Reikien avulla muokataan elektronisäteen halkaisijaa. (muokattu lähteestä (16))

4.2.2 Objektiivi

Viimeisiä sähkömagneettisia linssejä elektronisäteen matkalla kohti näytettä ovat objektiivit. Niiden tehtävä on kerätä ja ohjata elektronit haluttuun kohtaan näytettä. Objektiivien avulla säädellään elektronisäteen lopullista halkaisijaa ja sitä, mille etäisyydelle elektronisuihku fokusoituu. Tätä etäisyyttä kutsutaan työskentelyetäisyydeksi (working distance), joka määrittää elektronien fokusoitumispisteen eli näytteen optimaalisen etäisyyden objektiivista mittauksen aikana. (9)

4.3 Apertuurit

Apertuuri on molybdeenistä tai iridiumista tehty levy, johon on porattu eri kokoisia aukkoja (kuva 18). Apertuurien valinta vaikuttaa siihen, millaisena elektronisäde pääsee näytteen pinnalle. Aukon kokoa vaihtamalla voidaan rajata elektronisuihkusta pois ne elektronit, jotka ovat liian laajalle hajaantuneet. Apertuuri määrittelee siis elektronien määrän, joka pääsee seuraavaan vaiheeseen eli objektiiveille. Mitä pienempi apertuurireiän koko on, sitä parempi resoluutio on mahdollista saavuttaa. Elektronien määrän pienentyessä myös signaalin voimakkuus heikkenee. (9)

4.4 Detektorit

Objektiivien jälkeen elektronisäde kohdistuu näytteelle. Primäärielektronit reagoivat näytteen atomien kanssa, jolloin näytteestä siroaa (BSE) tai emittoituu (SE) elektroneja eri suuntiin. Osa näistä elektroneista suuntautuu detektoreihin, jolloin nämä elektronit havaitaan. Detektoreita on monia erilaisia, mutta yleisimmin käytettyjä ovat Everhart-Thornley-

detektori, takaisinsironneiden elektronien BSE-detektori ja niin kutsut ”Through-the-lens”-detektorit (TTL). Detektorit sijaitsevat näytekammiossa tai elektronipylväässä.

Näytekammiossa sijaitsee usein myös infrapunakamera, jonka näkymän avulla voidaan ohjata näytealusta haluttuun korkeuteen tai vaihtaa kuvauskohtaa esimerkiksi näytteestä toiseen.

TTL-detektorit sijaitsevat objektiivilinssien yläpuolella elektronipylväässä, ja niillä voidaan näytteen etäisyydestä riippuen muodostaa sekä sekundäärielektroni- että takaisinsirontakuvia.

(9)

4.4.1 Everhart-Thornley- detektori

Everhart-Thornley-detektorilla eli ETD-detektorilla voidaan havaita sekä sekundääri- että takaisinsironneita elektroneja. Useimmiten kuitenkin ETD-detektorilla muodostetaan topografiakuva, jolloin suurin osa saadusta signaalista on sekundäärielektroneja. ETD-detektori on useimmiten käytetty detektori kuvatessa SEM-laitteella. Tämä johtuu detektorin tehokkuudesta kerätä sekundäärielektroneja.

Sekundäärielektroneilla on matala liike-energia (0-50 eV), minkä vuoksi ETD-detektorin ympärillä on Faradayn häkki johon ohjataan $\pm 200-300$ V jännite, joka vetää puoleensa näytteestä lähteviä hitaita elektroneja. Tällä tavoin myös osa niistä elektroneista, jotka lähtevät detektorista poispäin, saadaan ohjattua detektoria kohti. Myös muuttamalla näytelevyn kulmaa kohti detektoria voidaan edesauttaa elektronien päätymistä detektorille. ETD-detektorin hyötyinä pidetään siitä saatavaa hyvää kuvan kontrastia, jossa on selkeät erot tummempien ja kirkkaampien alueiden välillä. (9)

4.4.2 Takaisinsirontadetektori

ETD- detektorilla voidaan havaita sekä takaisinsironneita että sekundäärielektroneja. Todennäköisyys kuitenkin sille, että ETD-detektori havaitsisi tarpeeksi takaisinsironneita elektroneja riittävän onnistuneeseen bse-kuvanmuodostukseen, on pieni. Tämä johtuu ETD-detektorin sijoituspaikasta laitteistossa. Suurin osa takaisinsironneista elektroneista lähtee näytteestä ylöspäin, eikä sivulle kohti ETD-detektoria. Tästä johtuen on hyödyllisempää sijoittaa yksittäinen BSE-detektori näytteen yläpuolelle ja lähelle näytettä. Tällöin todennäköisyys kerätä takaisinsironneita elektroneja kyseiselle detektorille kasvaa.

BSE-detektori on hyvä lisä SEM-laitteeseen sen tuottaman materiaalikontrastin, matalan hinnan ja vähäisen ylläpidon vuoksi. Matalaenergiset takaisinsironneet elektronit (<5 keV)

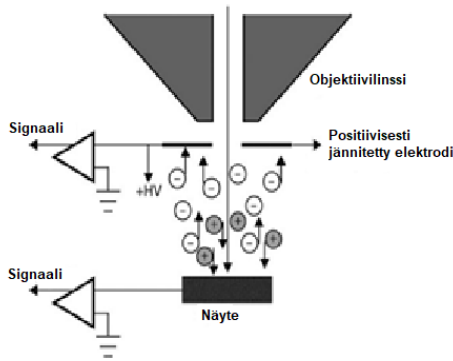
eivät pääse detektorille asti, joten kaikkea informaatiota ei silläkään saada talteen. Toisaalta matalaenergisten takaisinsironneiden elektronien puuttumisen vuoksi saadaan aikaan parempi kontrasti ja resoluutio aikaan SEM-kuvaan. (9)

4.4.3 Korkean paineen detektori

GAD-detektori (Gaseous analysis detector) on suunniteltu korkeassa paineessa tehtäviä mittauksia varten. Joskus näytteet varautuvat pahasti tai eivät kestä edellä kuvattujen detektorien vaatimia tyhjiöolosuhteita. Tällaisissa tapauksissa näytekammioon voidaan päästää vesihöyryä, joka nostaa mittauskammion painetta (enimmillään paine voi olla jopa 500 Pa) ja vähentää näytepinnan varautumista. GAD-detektorissa on hyvin pienen apertuuriaukon ympärille sijoitettu BSE-detektori. Pieni apertuuri mahdollistaa riittävän primäärielektronisuihkun pääsyn näytteelle, mutta säilyttää elektronipylväässä hyvät tyhjiöolosuhteet vesihöyrystä riippumatta. GAD-detektori otettiin tämän työn mittauksissa käyttöön näytteiden varautumisen vuoksi.

Työssä käytetyssä SEM-laitteessa GAD on erikseen näytekammioon asetettava detektori ja se tulee elektronikolumnin ”jatkeeksi”. Näytekammio suljetaan sen jälkeen, kun detektori on saatu paikoilleen ja varmistettu sen hyvä kiinnitys. Tämän detektorin kanssa käytetään ”low vacuum”-mittaustilaa, jolloin kammioon päästetään vesihöyryä.

GAD-detektori toimii positiivisesti varattuna elektrodina, joka vetää puoleensa pääasiassa takaisinsironneita elektroneja (kuva 19). Vesihöyryn ansiosta signaalin kerääminen voi olla jopa tuhansia kertoja parempi verrattuna normaaliin signaaliin. Positiivinen varaus työntää positiivisesti ionisoituneita vesimolekyylejä kohti näytepintaa, mikä vähentää varautumista näytteessä. Käytön jälkeen detektori otetaan pois paikoiltaan. Detektoria käytettiin mittauksissa näytepinnan kuvantamiseen, erityisesti sopivan EDS-mittauskohdan kuvantamiseen, sekä alkuainekontrastien havaitsemiseen. (9,10)



Kuva 19. GAD-detektorin toimintaperiaate: Elektronit kulkeutuvat kohti detektoria ja positiiviset vesionit kohti näytettä. (9)

Edellä mainittujen lisäksi on olemassa muitakin detektoreita. En kuitenkaan käy läpi kaikkia eri detektorivaihtoehtoja, koska yllämainitut ovat tässä opinnäytetyössä käytetyt.

4.5 SEM-laitteiston käytön eri vaiheet

SEM-laitteen käyttäjän on hyvä olla perillä kuvanmuodostuksen fysikaalisista peruseräkkeistä sekä laitteen käytön eri vaiheista ja noudattaa mittauksia tehdessään tiettyjä toimintatapoja. Täten mahdollistetaan hyvä kuvanlaatu ja toivottu lopputulos.

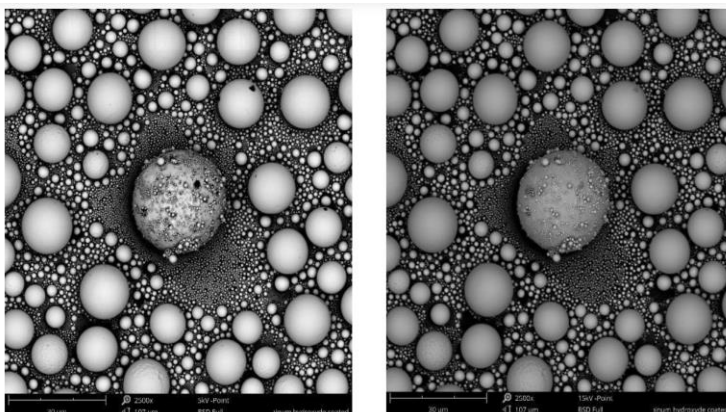
Näytteen tulee johtaa tarpeeksi sähköä tai näyte varautuu ja joudutaan käyttämään esimerkiksi GAD-detektoria varautumisongelman ratkaisemiseksi. Tällöin korkeammassa paineessa tehtävät mittaukset ehkäisevät näytteen pinnan varautumista. Lisäksi voidaan esimerkiksi päällystää eristävää materiaalia oleva näyte jollain johtavalla aineella. Puolijohteet ja johteet voidaan kiinnittää näytealustaan esimerkiksi johtavalla kaksipuolisella teipillä tai esimerkiksi kuparilangalla. Näin estetään se, että näyte ei varautuisi liikaa ja täten hylkisi primäärielektroneita.

Näytteelle tehdyn mahdollisen esikäsittelyn, kuten puhdistus tai pinnoitus johtavalla materiaalilla, jälkeen se kiinnitetään näytelevyyn. Kiinnitysmekanismiin tulee myös johtaa sähköä ja yleensä käytetäänkin kaksipuoleista teippiä, joka on tehty esimerkiksi kuparista tai hiilestä. Tutkimuksessa käytettäviä näytteiden herkkyyden vuoksi teippien sijaan käytettiin metalliklipsejä ja metallilankaa. Näytteitä ei voitu tässä työssä pinnoittaa, koska ne ovat arkeologisia löytöjä. Näytteen kiinnityksen jälkeen näytelevy kiinnitetään SEM-laitteiston näytealustaan, jonka jälkeen näytekammio suljetaan ja sinne pumpataan tyhjiö. Varsinaiseen mittaukseen kuuluu useita laitteiston kalibrointiin ja ohjaukseen vaikuttavia toimenpiteitä. Näitä ovat esimerkiksi primäärielektronisuihkun kiihdytysjännitteen ja virran suuruuden

säätely, näytteen astigmaattisuuden, kirkkauden ja kontrastin korjaus sekä tilanteeseen soveltuvan suurennoksen valinta.

Elektronisuihkun jännitettä ja virtaa voidaan säädellä. Kasvattamalla kiihdytysjännitettä voidaan saada todennäköisemmin ja syvemmältä näytettä informaatiota. Virran muuttaminen vaikuttaa siihen, montako elektronia törmää näytteeseen. Mitä suurempi virta, sitä enemmän elektroneja saadaan näytteen pinnalle. Tarkemmin sanottuna, virran määrä on verrannollinen siihen, montako elektronia törmää näytteeseen sekunnissa. Virran arvot pyörivät varsin pienissä lukemissa: tässä työssä laitteella aloitettiin useimmiten varsin pienellä virralla (25 pA) ja tarvittaessa sitten muutetaan virran suuruutta. Mikäli virtaa nostetaan, on myös elektronisäde suurempi. Tällöin saatavan kuvan resoluutio heikkenee. Liian suuri virta voi aiheuttaa näytteen varautumista, mikä vaikeuttaa huomattavasti mittausten tekemistä. (10)

Jännitteen muutos vaikuttaa vuorovaikutustilavuuteen (kuva 20) eli siihen, kuinka syvältä näytteestä saadaan informaatiota. Mitä suurempaa jännitettä käytetään, sitä syvemmältä näytteestä saadaan tietoa. Suurempia jännitteitä käytettäessä näyte vahingoittuu ja varautuu herkemmin. Mikäli käyttäjä haluaa vain näytteen pintarakenteesta tietoa, käytetään esimerkiksi 2 kV jännitettä. 15 kV jännitteellä saadaan jo selkeästi syvemmältä näytteestä informaatiota. Haluttaessa tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta tai -jakaumasta, havaitaan röntgenkvantteja. Jännitteen muuttaminen vaikuttaa siihen, kuinka paljon näytteestä emittoituu röntgenkvantteja. Suurella jännitteellä saadaan aikaan enemmän röntgenkvantteja. Jännitteen suuruuden valintaan vaikuttaa myös se, mitä alkuaineita ja mitä emissiosignaalia halutaan mitata. (10)



Kuva 20. Kuvassa on tinapalloja hiiliteipin päällä. Vasemmanpuoleisen kuvan ottamiseen on käytetty 5 kV ja oikeanpuoleisen 15 kV kiihdytysjännitettä. Suuremmalla jännitteellä tinapallojen pinnalla olevaa pintakontaminaatiota ei näy enää niin paljon, koska havaitut elektronit tulevat syvemmältä materiaalista. (17)

5 Esihistoriallinen pronssi

Pronssi on metalliseos, jonka pääraaka-aineena toimii kupari. Esihistorialliseen pronssiin sekoitettiin kuparin lisäksi esimerkiksi tinaa, arseenia tai molempia. Näitä molempia sekoituksia kuitenkin sanotaan pronssiksi niiden yleisyyden vuoksi. On siis erittäin todennäköistä, että kuparin lisäksi näytteistä löytyy joko arseenia, tinaa tai molempia näistä. Tinan lisäksi on saatettu lisätä pieni määrä lyijyä, jolloin seosta kutsutaan tina-lyijypronssiksi. Mikäli seokseen lisätään vielä sinkkiä, kutsutaan sitä punametalliksi. (18)

Aikojen kuluessa metalliesineitä on sulatettu ja valettu uudelleen ja taas uudelleen. Tätä kutsutaan metallin kierrätykseksi. Uudelleen valaessa seokseen on saatettu lisätä jotain uutta raaka-ainetta alkuperäiseen seokseen verrattuna. Ei ole siis varmaa, ovatko näytteiden sisältämät seokset alkuperäisiä vai sisältävätkö ne jotain myöhemmin lisättyä alkuainetta. Sulatus- ja valuprosessien yhteydessä seoksiin lisättyjen tai niistä kadonneiden raaka-aineiden lisäksi esineen koostumukseen ovat saattaneet vaikuttaa polttorovion olosuhteet. Polttoroviolla ollut liekki on voinut sulattaa joitain alkuaineita. Maaperä voi myös vaikuttaa kalmistoon haudatun esineen alkuainejakaumaan. Esimerkiksi se, kuinka syvällä esine on ollut maaperässä ja onko esimerkiksi kiviä tai puun juurakkoa ollut lähellä, voi vaikuttaa koostumukseen. Hiekkaa voi tarttua esineeseen niin, että vaikka esine puhdistettaisiin silmin nähden hyvin, jää hiekan jyvistä silti näytteeseen. (1,19,20)

Pronssin korroosio alkaa pinnasta ja etenee kohti esineen ydintä. Ilmassa oleva happi reagoi kuparin kanssa niin, että kuparia sisältävän esineen pinta hapettuu kuparioksidiksi. Tinaa saattaa olla enemmän verrattuna alkuperäiseen seokseen. Tämä johtuu siitä, että kuparioksidi liukenee ympäristöön, kun taas tinaoksidi on liukenematonta. Kuparioksidin päälle kehittyy vielä kuparikloridia, jota imeytyy ympäristöön. Tulen lämpö saattaa vaikuttaa pronssiesineiden kiderakenteen muuttumiseen. Tällöin korroosiossa syntyviä kerroksia ei välttämättä synny ja tämän johdosta esineen alkuperäistä pintaa ei ole enää löydettävissä. (21,22)

5.1.1 Rovion vaikutus esineen koostumukseen

Tutkitut näytteet ovat oletettavasti olleet polttoroviolla, joten on tärkeää pohtia tulen liekin ominaisuuksia sekä niiden mahdollista vaikutusta esineen koostumukseen. Rovio-olosuhteita on kokeellisen arkeologian puolella pyritty uudelleenrakentamaan, jotta saadaan selville liekin lämpötila. Korkeimmillaan liekin lämpötila on liekin keskellä ja lämpötila viilenee reunoilla

mentäessä. Lämpötila voi kohota jopa 1000 Celsius-asteeseen, mutta vaihtelee n. 200-1000°C välillä riippuen siitä, mitä kohtaa roviosta tarkastellaan.

Kupari-tinaseos (75% Cu, 16,5% Sn) sulaa n. 700°C lämpötilassa ja kupari-lyijyseos sulaa n. 900°C lämpötilassa. Kuparin, tinan ja lyijyn lisäksi arkeologisissa metallilöydöksissä havaitaan usein monia muitakin alkuaineita. Yksittäisten alkuaineiden sulamislämpötilat ovat seuraavat: kupari 1085°C, lyijy 327°C, tina 232°C, rauta 1538°C, sinkki 420°C, alumiini 660°C, pii 1414°C ja kalsium 842°C. Puhdas kupari ei siis todennäköisesti sulaisi liekin lämmössä, mutta seoksena sulaminen on mahdollista.

Kupariseokset kestävät hyvin kulutusta ja ovat kovia ja lujia. Tinan kanssa pystytään sulattamaan homogeeniseksi seokseksi useita metalleja, ja tämän johdosta on pystytty valmistamaan paljon erilaatuisia pronssseja. (23–28)

6 Tutkimusmenetelmät ja tutkimustulokset

Ennen varsinaisia mittauksia tuli ottaa huomioon muutama seikka. Näytteet olivat vähän käytössä olevia näytepitimiä isompia, joten niiden kiinnittäminen näytealustaan tuli suunnitella tarkasti. Jotta mittaus onnistuisi, näytteen ja näytealustan välille tulee muodostaa sähköä johtava kontakti. Yleensä näytteen kiinnitykseen käytettävää kaksipuoleista hiili- tai kupariteippiä ei voinut käyttää, koska se olisi voinut irrottaa näytepintaa. Samoin metalliset klipsit olisivat voineet raapaista pintaa, mikäli olisivat lähteneet liukumaan näytettä pitkin. Parhaaksi ratkaisuksi osoittautui johtava metallilanka, joka ruuvien avulla kiristettiin pitämään näyte paikoillaan. Näytteiden kolmiulotteisuus tuli myös ottaa huomioon etenkin mittauksia tehdessä, ettei näyte osuisi mikroskoopin elektronipylvääseen ja vahingoittaisi sitä.

Mittaukset aloitettiin ottamalla topografiakuvia yleisimmin käytetyllä detektorilla eli ETD-detektorilla. Nopeasti kuitenkin huomasi, että näytteet varautuivat voimakkaasti. Tämän johdosta päätimme ohjaajan kanssa käyttää GAD-detektoria, jolloin näytekammiossa on suurempi paine vesihöyryn vuoksi. GAD-detektori sekä vesimolekyylien tuoma varauskompensaatio osoittautuivat oivaksi valinnaksi näytteiden tutkimiseen, sillä näytteet eivät varautuneet läheskään yhtä paljon kuin aiemmassa mittauksessa.

Pohdimme myös konservaattorien käyttämän konservointiaineen eli näytteiden suojausaineen vaikutusta tutkimuksiini. Konservointiaineena toimi Paraloid B72, joka on akryylipolymeeri ja eniten käytetty konservointiaine. Konservointiaineen tiedettiin olevan asetoniliukoista ja upotimme aluksi yhden näytteen hetkeksi asetoniin, jolloin ainakin suurimman osan konservointiaineesta odotettiin irtoavan näytteestä. Kyseessä oli näyte kahdeksan (KM38535:8). Tämä toimenpide ei kuitenkaan auttanut näytteen varautumiseen, ja päädyin käyttämään kaikissa mittauksissa GAD-detektoria sekä matalaa tyhjiötä. (29)

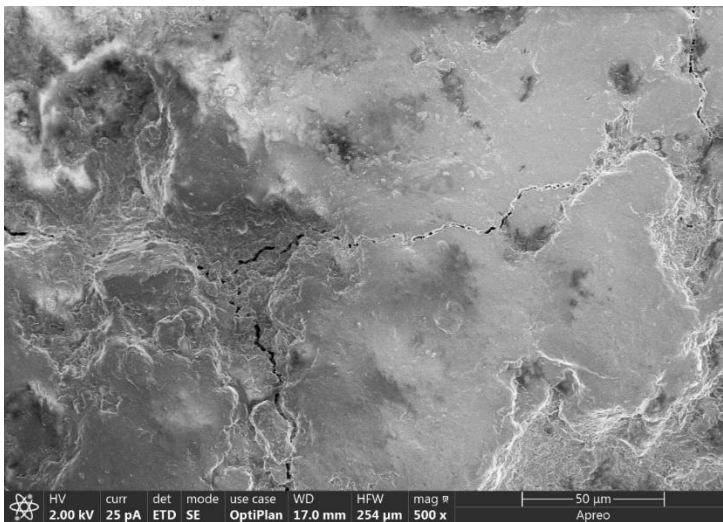
Tutkimuksen tarkoituksena oli ottaa kaikista näytteistä yleiskuvat useammasta eri kohdasta sekä kartoittaa alkuainekoostumusta ja -jakaumaa näytepinnalla. Mittaukset aloitettiin ottamalla jokaisen näytteen ylä- ja alapinnoilta 3x3-kuvasarjat ETD-detektorilla. Materiaalikontrastit sekä alkuainekoostumus ja -jakauma määritettiin GAD-detektorin ja EDS-detektorin avulla. Samoin toimittiin sekä näytteiden ala- että yläpinnoilla.

Näytteiden topografiaa havainnollistavat 3x3-kuvat otettiin niin, että näytepinnalta valittiin kohta, josta halutaan ottaa kuva. Ensimmäisen kuvan otettuani siirryin 80% oikealle kahdesti ja otin kuvat, jonka jälkeen siirryin 80% alaspäin ja otin myös sieltä kuvat. Tätä tehtiin niin

kauan, että koossa oli yhteensä yhdeksän kuvan sarja halutusta kohdasta. Kuvasarjan avulla voidaan esittää samassa kuvassa normaalia suurempi mitta-alue niin, että kuva on edelleen tarkka joka kohdasta. Kuvankäsittelyohjelmalla rakennetaan lopullinen kuva näistä yhdeksästä erillisestä kuvasta. 3x3-kuvat otettiin pienillä jännitteillä ja virroilla ilman, että näytekammiossa oli vesihöyryä. Näiden kuvien tarkoituksena oli kuvata näytteen pinnan topografiaa ja etsiä mahdollisia eroavaisuuksia.

Alkuaineanalyysin tarkoituksena on selvittää, eroavatko tutkittujen näytteiden koostumus ja alkuainepitoisuudet toisistaan ja jos niin millä tavalla. EDS-detektoria ohjataan Aztec-mittaussovelluksella. 3x3-kuvasarjoja sekä alkuaineanalyysijä otettiin vähintään kahdesta kohtaa jokaista näytettä.

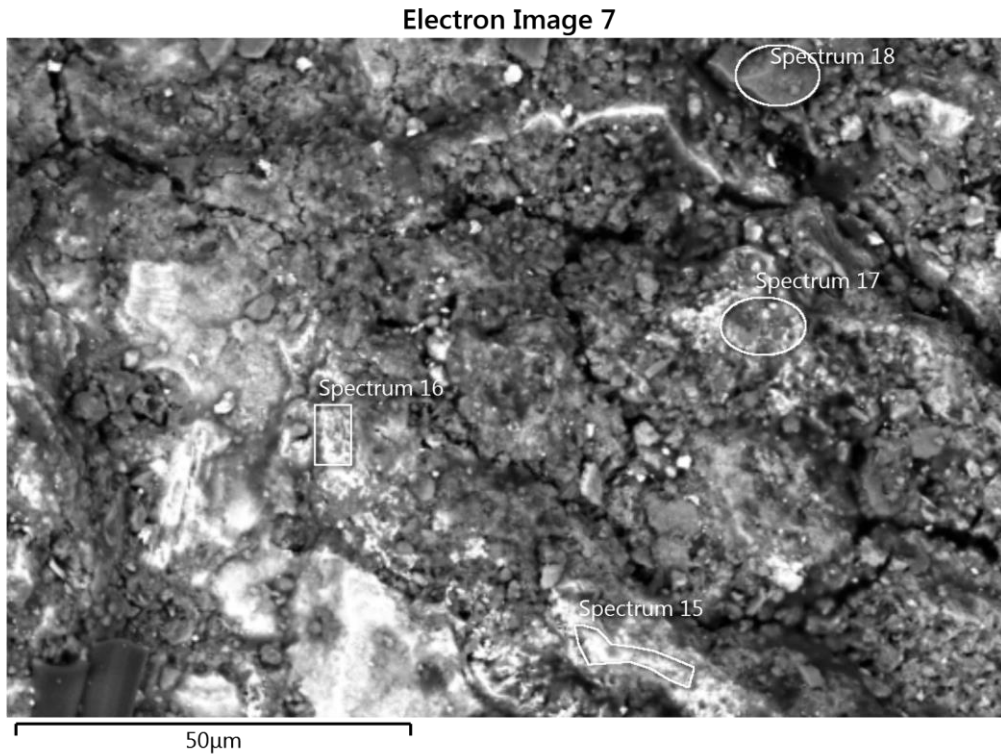
Joissain kuvissa näkyy kuvan alapuolella palkki, jossa on erilaisia kirjainlyhenteitä (kuva 21). Nämä kirjainlyhenteet arvoineen ovat mittaukseen liittyviä parametrejä, jotka kertovat esimerkiksi käytetyn virran (curr) ja kiihdytysjännitteen (HV) tai antavat käsityksen käytetystä suurennoksesta (mag). Pyrin tekemään 3x3-kuvasarjat jokaisesta näytteestä niin, että käytössä olisi aina sama jännite, virta ja suurennos, jotta vertailu keskenään olisi mahdollista. Muutkin parametrit pysyvät vakioina. Ainoastaan työskentelyetäisyys vaihtelee riippuen siitä, kuinka korkealle näytteen korkein kohta kohoaa näytealustasta.



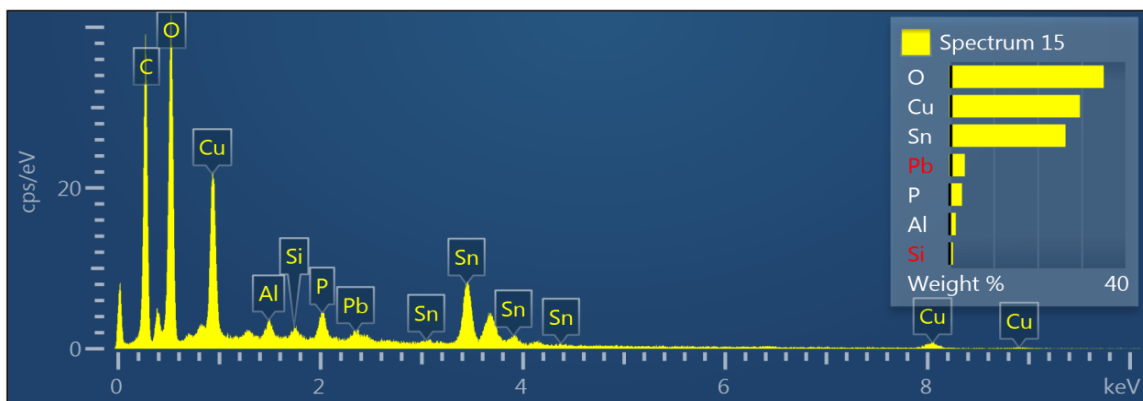
Kuva 21. Esimerkkikuva ETD-detektorilla saadusta kuvasta näytteen 4 alapinnalta keskikohdasta.

Alkuaineanalyysien yhteydessä otetuissa elektronikuvissa näkyy spectrum-tekstejä (kuva 22). Koko kuva-alueen alkuaineanalyysin jälkeen voidaan valita pienempiä alueita, joista saadaan vain valitun alueen alkuainespektri (kuva 23). Nämä erilliset mitta-alueet on merkitty

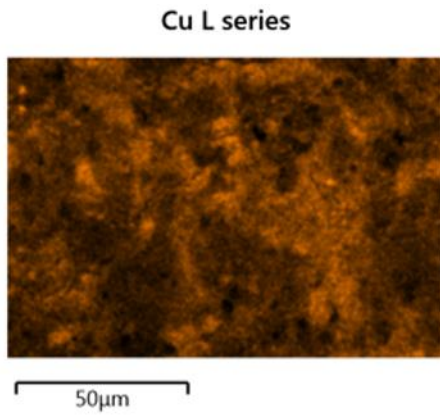
Spectrum-tekstillä sekä mittausaluetta vastaavalla muodolla. Aztec-mittausohjelma antaa siis määrätyle alueille röntgenemissiospektrin, josta nähdään alkuaineiden keskinäiset pitoisuudet kyseisessä kohdassa. Lisäksi ohjelmalla on mahdollista muodostaa jakaumakarttoja, joista nähdään missä kyseistä alkuainetta on ja kuinka paljon. (kuva 24).



Kuva 22. Näytteen 4 alapinnan reunasta otettu alkuaineanalyysi, jonka lisäksi on vielä otettu neljä pienempää aluetta tarkempaan alkuaineanalyysitarkasteluun.



Kuva 23. Röntgenemissiospektri kuvan 22 kohdasta Spectrum 15.



Kuva 24. Alkuaineanalyysi, jossa näkyy pelkän kuparin sijainti mittausalueella.

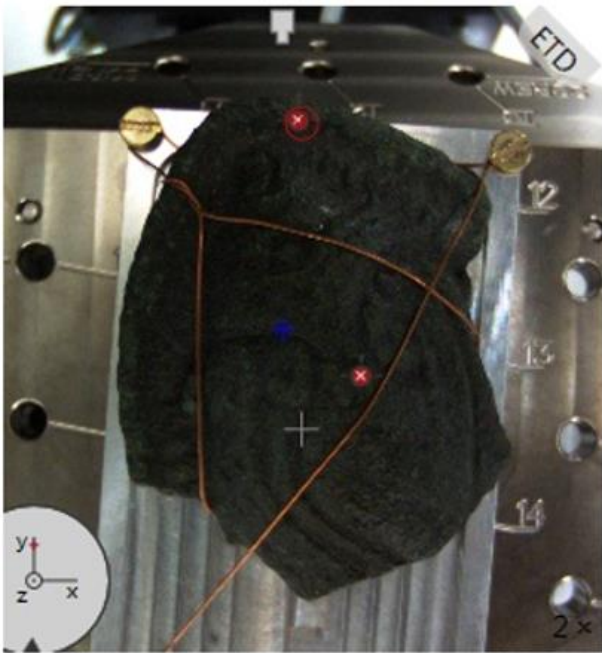
Mittaukset jokaisen näytteen kohdalla noudattivat pitkälti samaa kaavaa. Ensiksi pyrittiin asettamaan näyte tukevasti näytealustaan esimerkiksi kuparilangan avulla. Sitten asetettiin näyte sisään SEM-laitteeseen niin, että ETD-detektori kohdistuisi haluttuihin kuvauskohtiin niin, etteivät esimerkiksi näytteen pinnanmuodot tai metallilanka olisi tiellä. Tämän jälkeen aloitin mittaukset ottamalla 3x3-kuvasarjat halutuista kohdista, jonka jälkeen siirryin SEM-laitteella "low vacuum"-tilaan, jolloin näytekammion sisälle päästettiin vesihöyryä. Paineen tasaannuttua suoritin alkuaineanalyysimittaukset samoille tai lähes samoille kohdille kuin 3x3-kuvasarjoissa. Olisin halunnut tismalleen samoista kohdista myös alkuaineanalyysit, mutta jännitteen ja virran muuttaminen vaikuttivat kuvantamisaikkaan niin, että alkuperäistä paikkaa oli hankala löytää.

Alkuaineanalyyseissä pyrin pitämään jännitteen ja virran arvot vakioina (jännite 15 kV ja virta 1,2 nA). EDS-analyysiä varten tarvitaan korkeampi kiihdytysjännite sekä virta, jotta näytteestä emittoituisi riittävä määrä röntgenkvantteja luotettavan mittauksen suorittamiseksi. Välillä kuitenkin vaihtelin parametrien arvoja ja katsoin, miten ne vaikuttaisivat lopputulokseen.

Aztec-ohjelmalla muokkasin jokaista alkuaineanalyysikuvaa niin, että samoja alkuaineita on kuvattu samoilla väreillä jokaiselle näytteelle. Jakaumakarttojen alkuaineiden vastaavat värit ovat: happi=vihreä, kupari=oranssi, hiili=punainen, lyijy=liila, tina=pinkki, pii=keltainen, alumiini=turkoosi, fosfori=tummansininen ja rauta=tummanpunainen. Muitakin alkuaineita löytyi, mutta edellä mainittuja oli selkeästi eniten ja muut alkuaineet eivät mahdu opinnäytteen sisältämään tarkasteluun. Alkuaineiden erilliskuvista on jätetty pois joitakin alkuaineita (Ag, Cl, K, S, Ti ja Tb) ja työssä näytetään ne, joilla on suurin pitoisuus. Hiiltä esiintyy kaikissa erittäin paljon ja se on jätetty pois erilliskuvista.

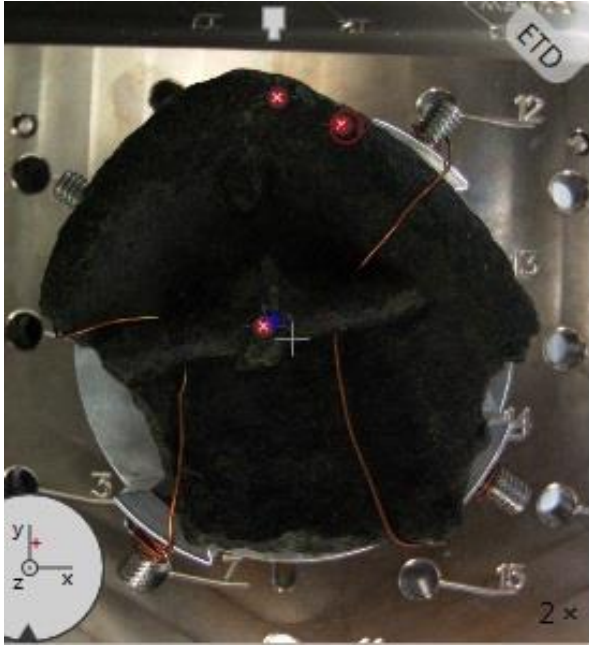
6.1 Alkuaineanalyysin tulokset näytteen neljä alapinnalle

Näytteessä neljä (kuva 25 ja 26) havaitaan silminnähdyn suuria korkeuseroja, jotka vaikuttavat mittauspisteiden valintaan ja näytteen sijoitteluun. Näytteen yläpinnalla keskellä näyttäisi olevan kaksi pyöreähköä muotoa, joiden ympärillä nähdään erimallisia uria. Alapinnalla pystytään havaitsemaan soljen neulan kiinnityskohta. Näyte on kiinnitetty näytealustaan metallilankojen avulla, jotta näytteen varautuminen olisi vähäisempää. Kuvissa olevat punaiset x-merkit ovat tallennettuja kuvauspaikkoja ja sininen +-merkki ilmaisee mittauskohdan kyseisellä hetkellä.



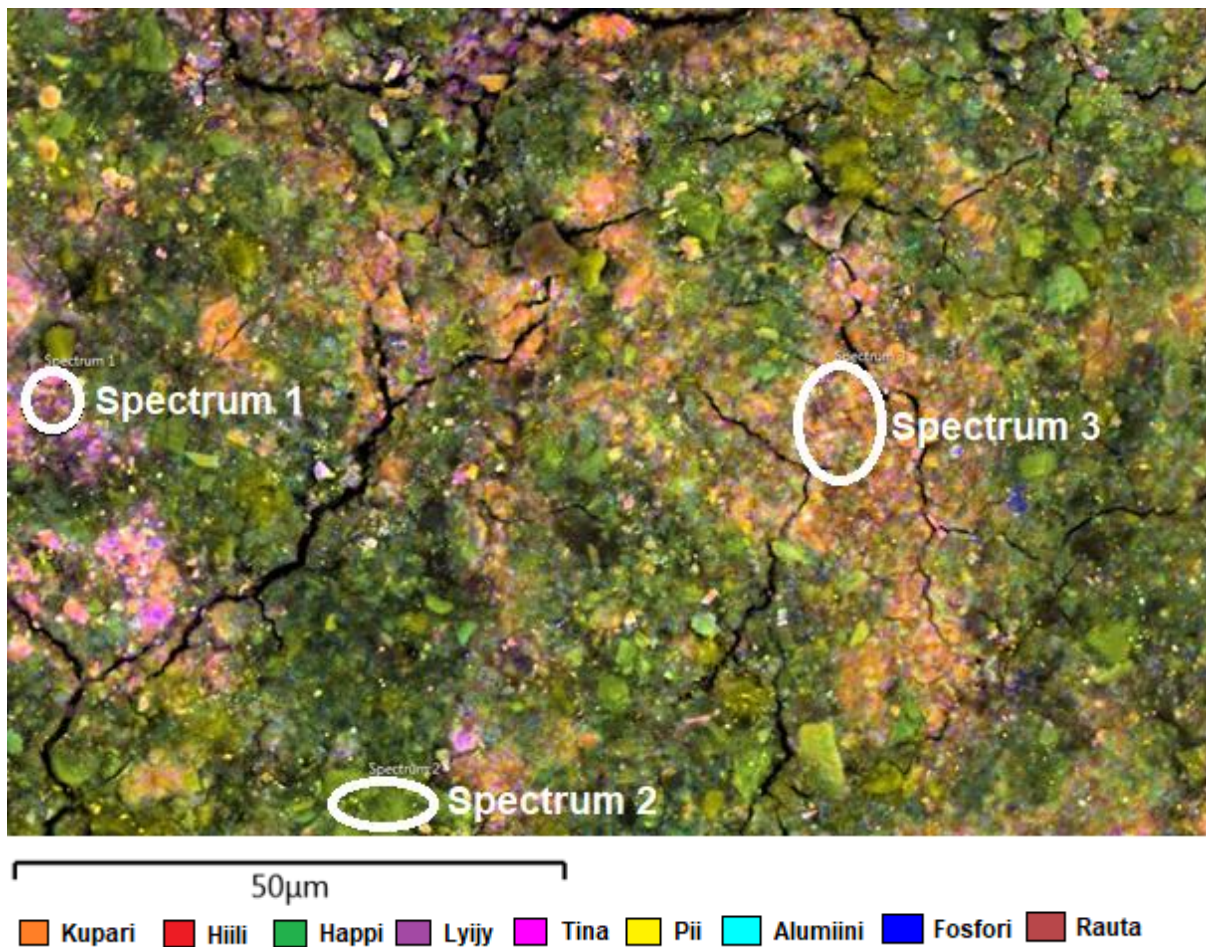
Kuva 25. Näyte neljä yläpinnalta kuvattuna näytekammiossa. Mittauskohtina reuna- sekä keskikohta.

Näytteen neljä soljen alapintaa kuvattiin kolmesta kohtaa (kuva 26). Alkuaineanalyysit otettiin samoista pisteistä eli soljen kiinnityskohdasta, päädystä ja läheltä päätyä näytteen reunasta.



Kuva 26. Yleiskuva näytteen neljä alapinnasta, jossa punaiset ympyrät merkkäavat alkuaineanalyysikohtat.

6.1.1 Alkuaineanalyysi näytteen neljä alapinnan soljen kiinnityskohdasta

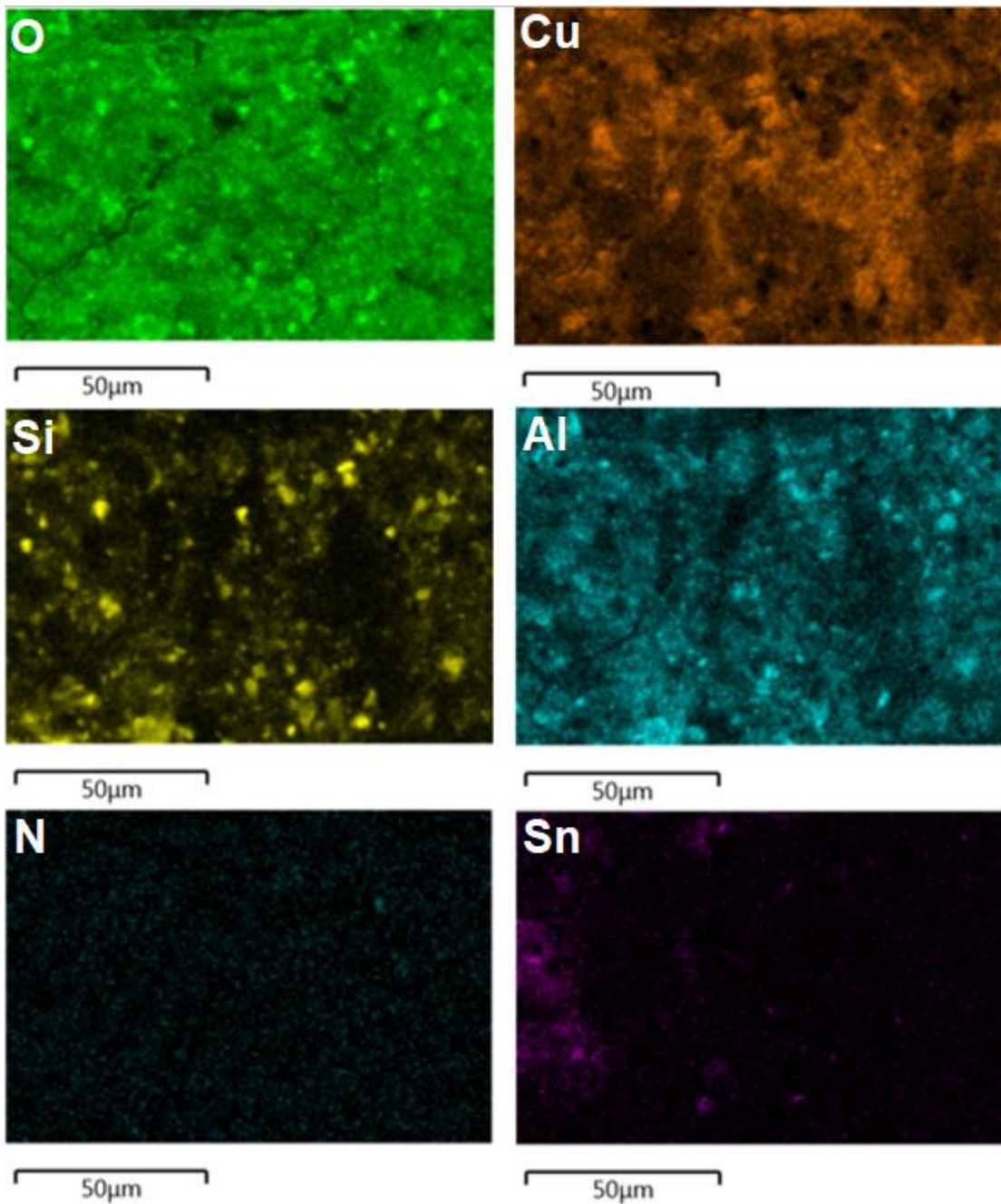


Kuva 27. Alkuaineanalyysi soljen kiinnityskohdasta.

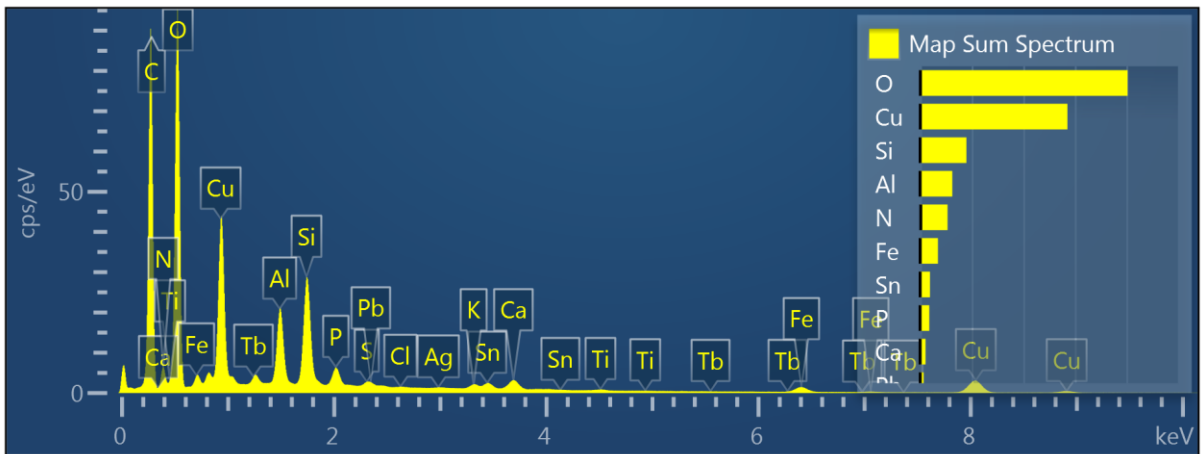
Alkuainekartasta (kuva 27) nähdään, että kuvantamiskohdassa on pääasiassa happea ja kuparia. Happea ja hiiltä kuuluisikin olla runsaasti jokaisessa näytteessä hapettumisen ja konservointiaineen sekä erilaisten epäpuhtauksien (esimerkiksi maaperä ja näytteen säilytys) vuoksi. Kuparia oletettavasti löytyy myös jokaisesta näytteestä, sillä näytteiden oletetaan olevan pronssikoruja tai -solkia. Kuvan 27 mukaisen alkuainekartan lisäksi esitetään usein alkuainekohtaisia jakaumakarttoja, joiden avulla on helpompi hahmottaa materiaalijakaumaa, kun mittauskohdassa havaitaan monia eri alkuaineita.

Piitä esiintyy tässä kohtaa näytettä pistemäisinä kohtina, kuten nähdään erillisestä alkuainekohtaisesta analyysistä (kuva 28). Alumiinia sen sijaan esiintyy lähes samoilla alueilla kuin piitä. Luultavasti koko näytettä peittää maaperästä oleva aines, joka on niiltä kohdin ohuempi, joissa havaitaan kuparia enemmän (kuparioksidia). Tinaa havaitaan pienissä määrin vasemmalla puolella näytteenottoa. Fosforia, kalsiumia ja rautaa on erittäin pieninä pitoisuuksina lähes kaikkialla näytteessä. Lyijyn pitoisuus on niin pieni, että

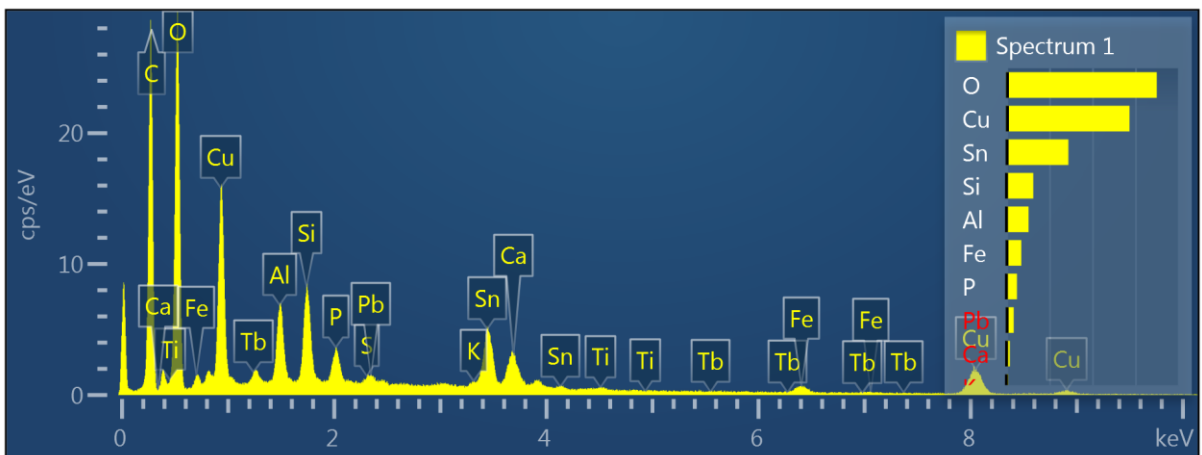
käytännössä voitaisiin sen sanoa olevan olematon tässä kohtaa. Samat lopputulokset havaitaan summaspektrin (kuva 29) kuvasta, johon ei ole mahtunut kaikkien pienimpien pitoisuuksien alkuaineiden nimiä ja pitoisuuksia.



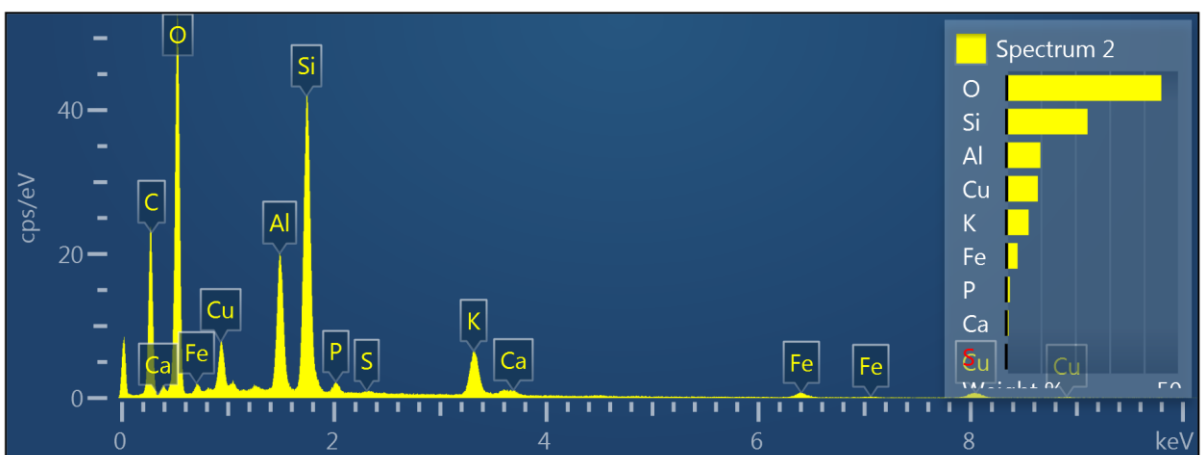
Kuva 28. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 4 alapinnalta, soljen kiinnityskohdasta.



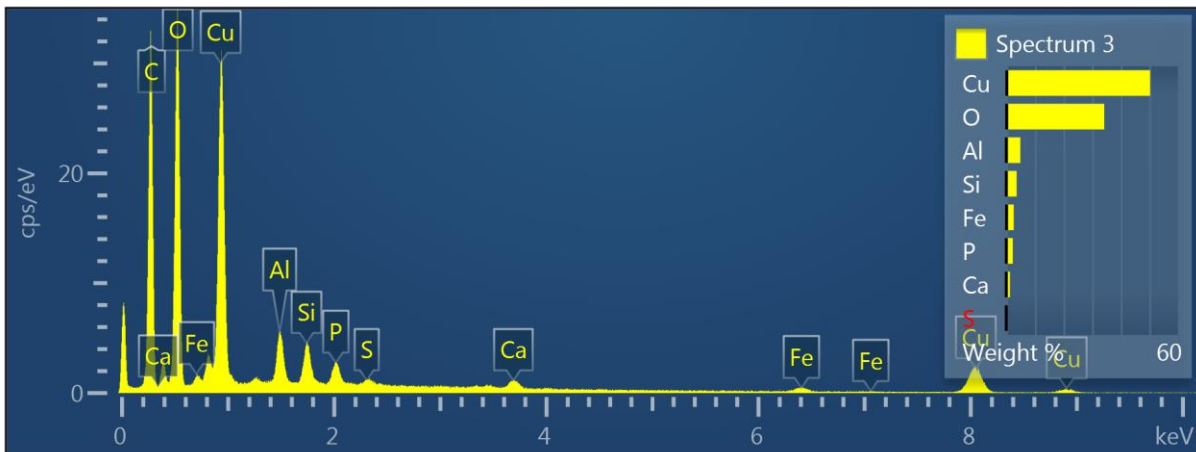
Kuva 29. Alkuaineanalyysin summaspektri soljen kiinnityskohdassa, missä näkyy koko kuvassa 27 esitetyn alueen alkuaineet ja niiden suhteelliset osuudet.



Kuva 30. Röntgenemissiospektri kuvan 27 kohdasta Spectrum 1.



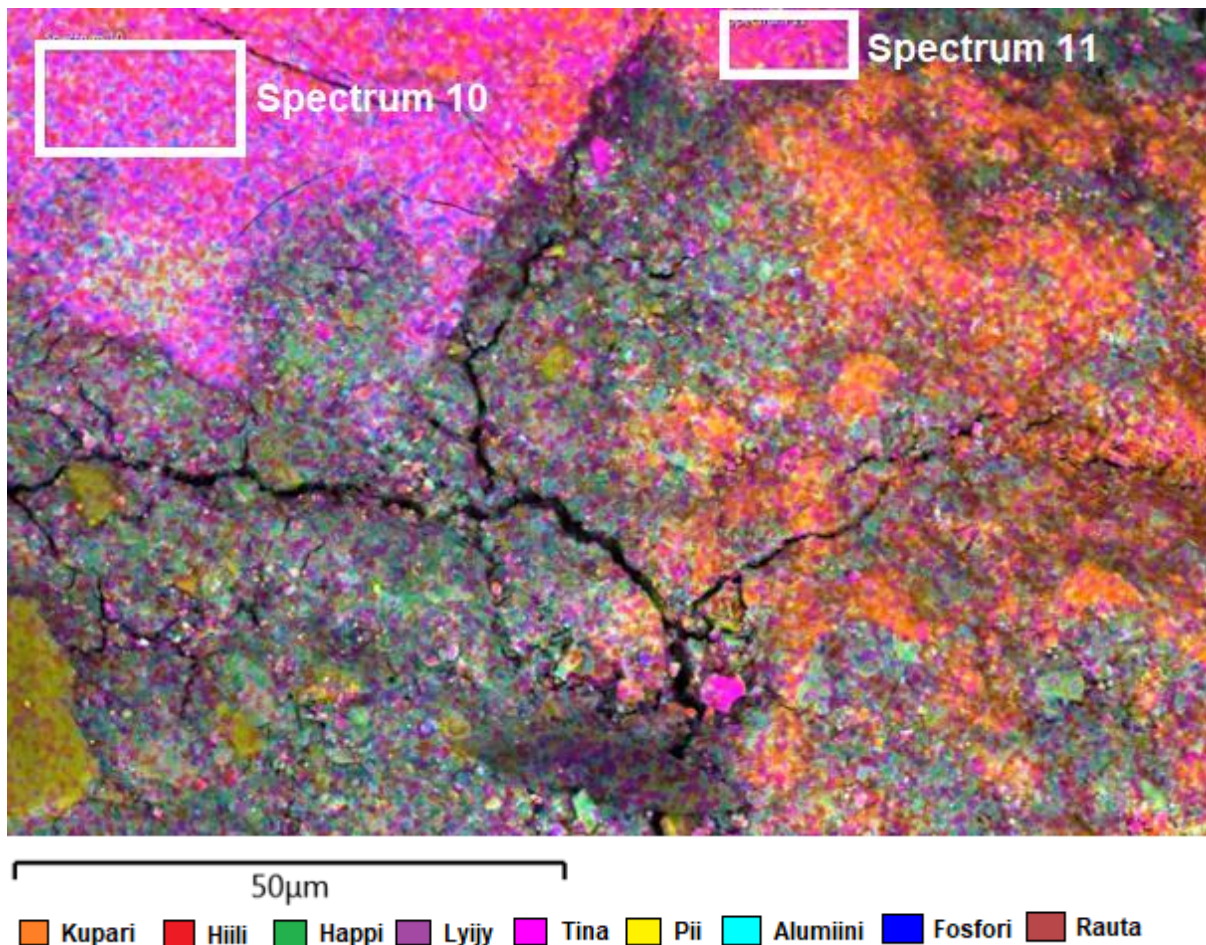
Kuva 31. Röntgenemissiospektri kuvan 27 kohdasta Spectrum 2.



Kuva 32. Röntgenemissiospektri kuvan 27 kohdasta Spectrum 3.

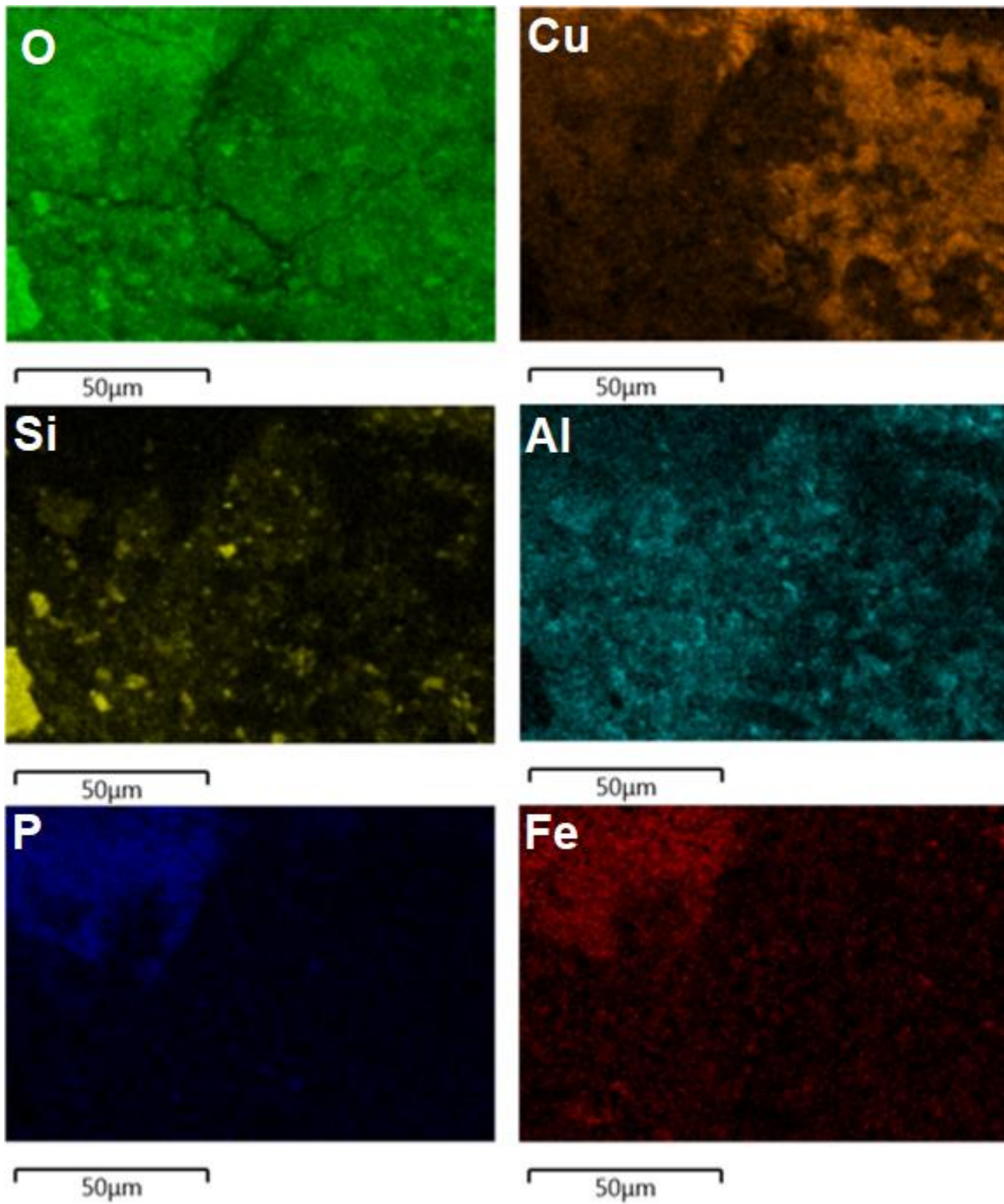
Ensimmäisen spektrin (kuva 30) paikan valitsin sen mukaan, missä tinaa esiintyi selkeästi eniten. Spektrin pitoisuusjakaumasta huomataankin, että tinaa esiintyy tässä kohtaa kolmanneksi eniten verrattuna muihin alkuaineisiin tässä kohtaa näytettä. Toisessa spektrissä (kuva 31) oli selkeästi piikeskittymä, ja sitä esiintyy toiseksi eniten kyseisessä kohdassa. Huomattavaa on myös kuparin vähäisyys tässä kohtaa, sillä sitä on vasta neljänneksi eniten. Kolmannen spektrin (kuva 32) otin kohdasta, jossa oli yleiskuvassa selkeästi vaaleampi alue. Tässä kohtaa olikin kuparikeskittymä, sillä kuparia ja happea on selkeästi eniten. Muita alkuaineita esiintyy myös, mutta erittäin pieninä määrinä.

6.1.2 Alkuaineanalyysi näytteen neljä alapinnan päädystä

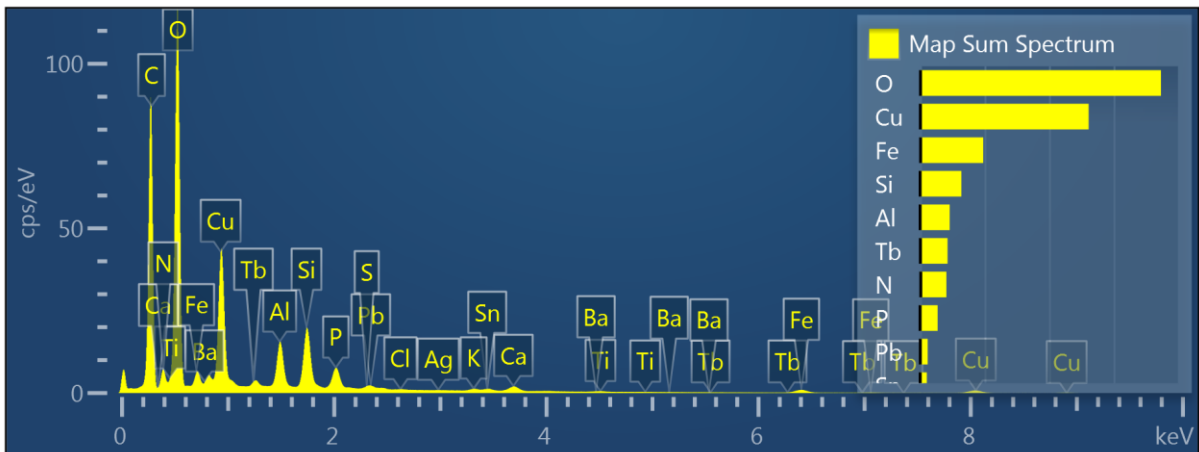


Kuva 33. Alkuaineanalyysi soljen alapinnan päädystä.

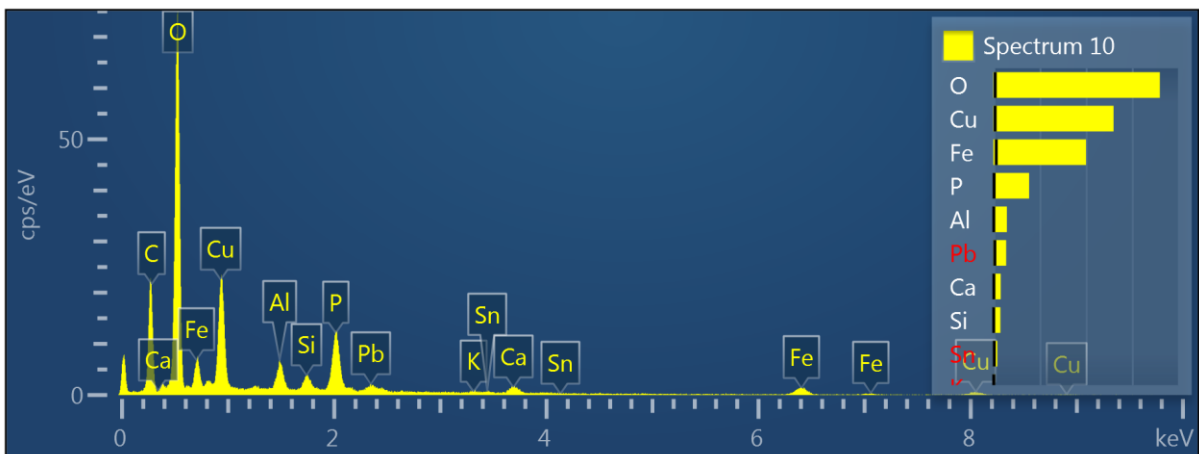
Kuvasta 33 huomataan selkeästi kolme eri aluetta. Vasemmalla ylhäällä on pinkin liilahtava alue, josta on myös otettu spektrikuva erikseen. Vasemmalta alhaalta keskelle ylettyvä alue on sinertävän vihreä ja oikealla on punertavan oranssi alue. Tinaa esiintyy vähäisesti kuvan yläreunassa keskellä. Alkuaineiden erilliskuvista (kuva 34) nähdään hapen, hiilen ja kuparin runsas läsnäolo. Piitä esiintyy pistemäisinä kohtina sekä vasemmalla alhaalla selkeästi isompi piikeskittymä. Alumiinia löytyy lähes kaikkialta, kun taas fosfori ja rauta ovat selkeästi runsaasti havaittavissa vasemmalla ylhäällä. Oikealla havaitaan eniten kuparia ja hiiltä. Lyijyä ei ole juuri ollenkaan. Summaspektristä (kuva 35) nähdään, että rautaa on kolmanneksi eniten.



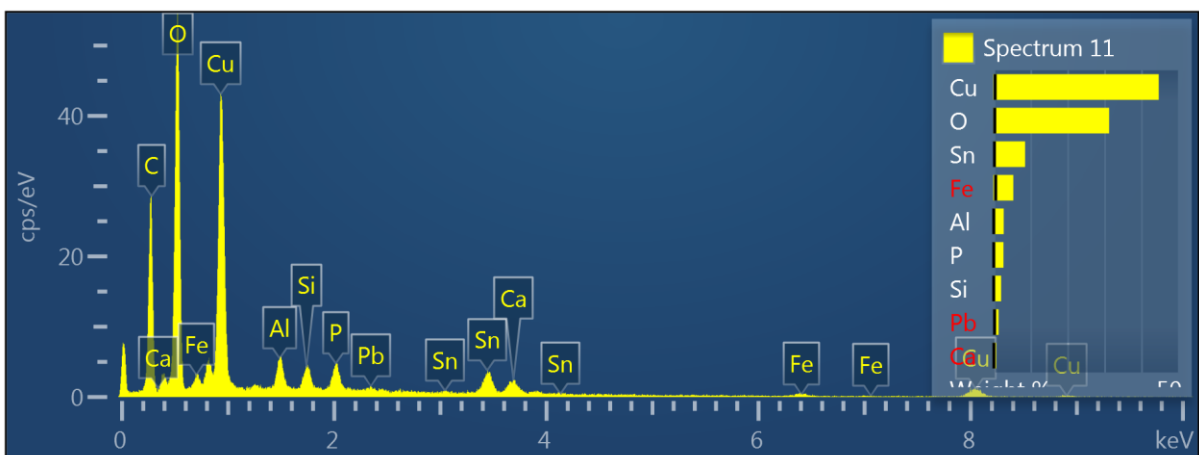
Kuva 34. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 4 alapinnalta, soljen päädystä.



Kuva 35. Summaspektri alapinnan reunan päädyistä.



Kuva 36. Röntgenemissiospektri kuvan 33 kohdasta Spectrum 10.

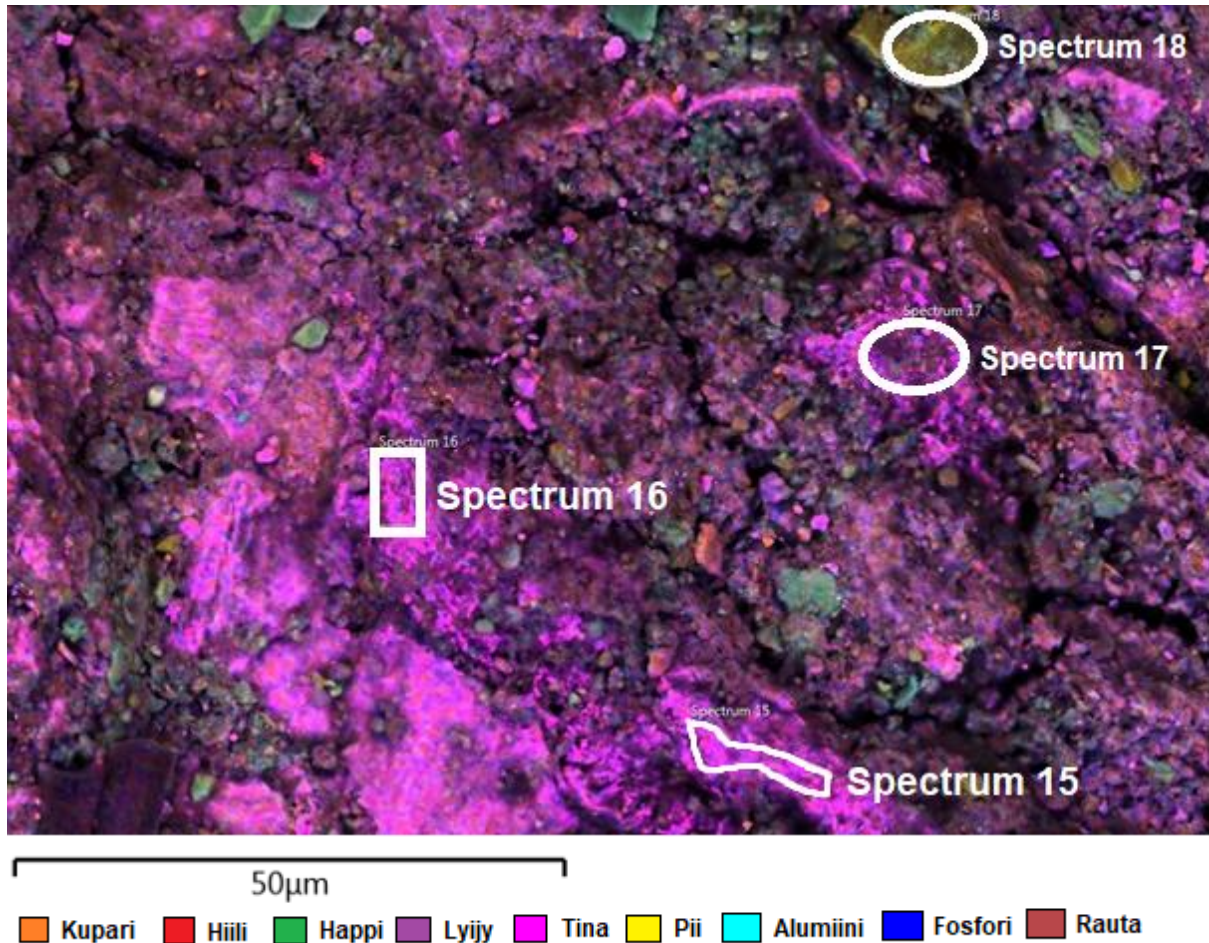


Kuva 37. Röntgenemissiospektri kuvan 33 kohdasta Spectrum 11.

Ensimmäisen spektrin (kuva 36) otin vasemmasta yläkulmasta, koska siellä oli selkeästi rauta- ja fosforialue. Pitoisuuskaaviosta huomataankin, että rautaa ja fosforia on kolmanneksi ja neljänneksi eniten tässä kohtaa näytettä. Muista alkuaineista tässä spektrissä ei ole

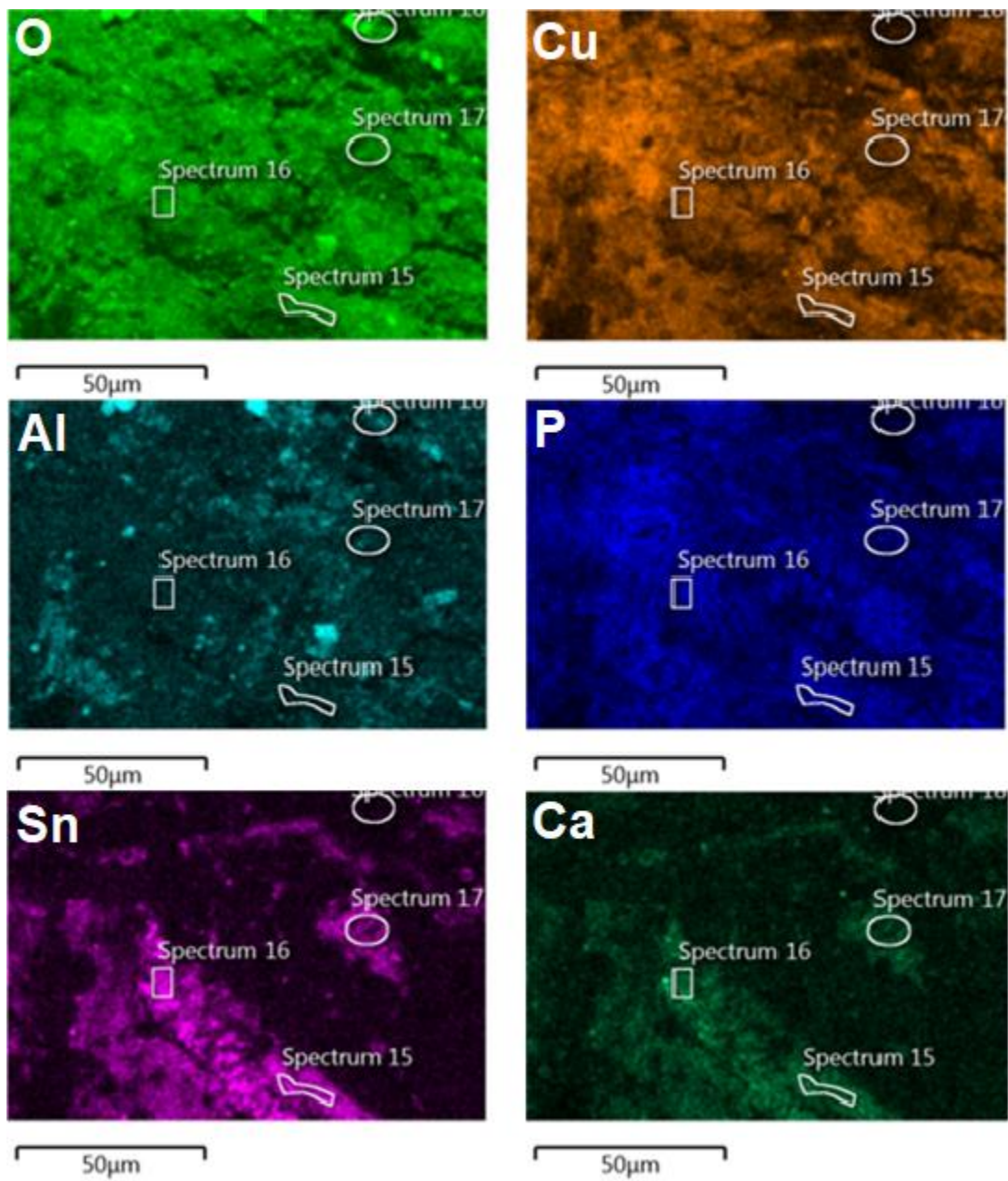
mainittavaa. Toisen spektrikohtan (kuva 37) valitsin, koska siinä esiintyi tinaa selkeästi. Lopputuloksena tinaa onkin kohdassa kolmanneksi eniten, mutta huomattavasti vähemmän kuin happea ja kuparia. Myös rautaa esiintyi noin puolet vähemmän kuin tinaa.

6.1.3 Alkuaineanalyysit näytteen neljä alapinnan reunasta

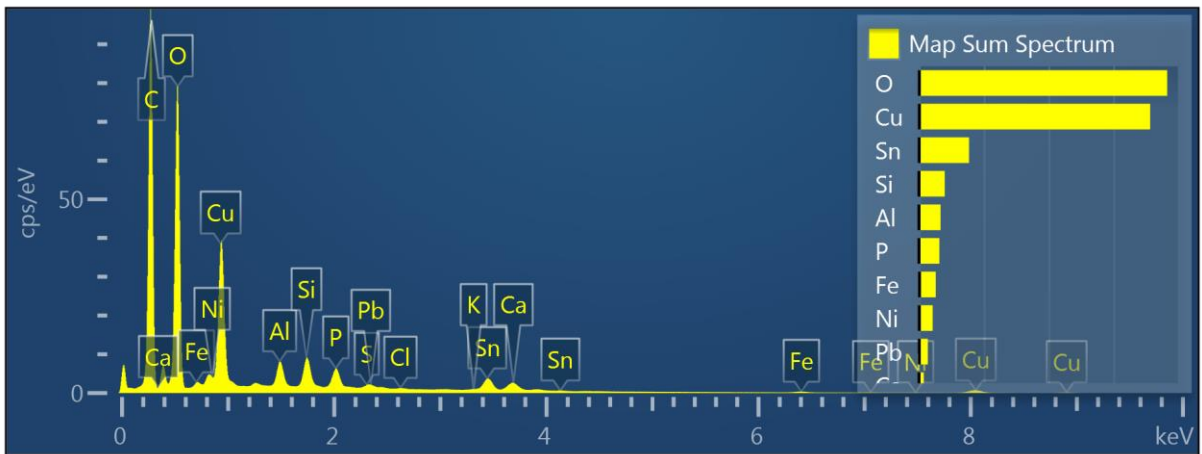


Kuva 38. Alkuaineanalyysi soljen alapinnan reunasta. Yleiskuvassa näkyy värillisenä vain osa listatuista alkuaineista, minkä johdosta kuva näyttää vähän erilaiselta kuin muut. Se ei kuitenkaan vaikuta millään tavalla erillisiin alkuainejakauksiin.

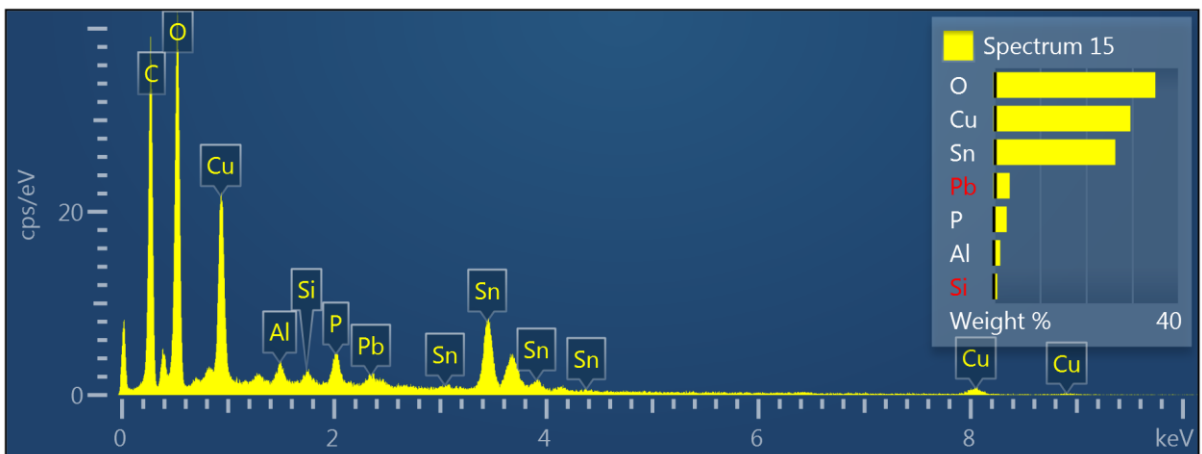
Kuvan 38 oikealla ylhäällä huomataan selkeästi piitä sisältävä kohta. Kuvan sinivihreät hiput sisältävät ainakin happea ja alumiinia, joten kyseessä voi olla alumiinioksidi. Erilliskuvista (kuva 39) saadaan selville, että hiiltä, happea ja kuparia on lähes kaikkialla. Pii esiintyy hippumaisina ympäri näytettä. Alumiinia on myös niin ikään lähes kaikkialla, joissain kuitenkin tummempina esiintyminä. Piitä ja alumiinia havaitaan lähes poikkeuksetta samoissa kohdissa. Fosfori ja rauta ovat levittäytyneet myös melkein kaikkialle tässä kohtaa näytettä. Summaspektristä (kuva 40) nähdään, että tinaa on kolmanneksi eniten. Tinaa esiintyy selkeästi identtisissä kohdissa kalsiumin kanssa.



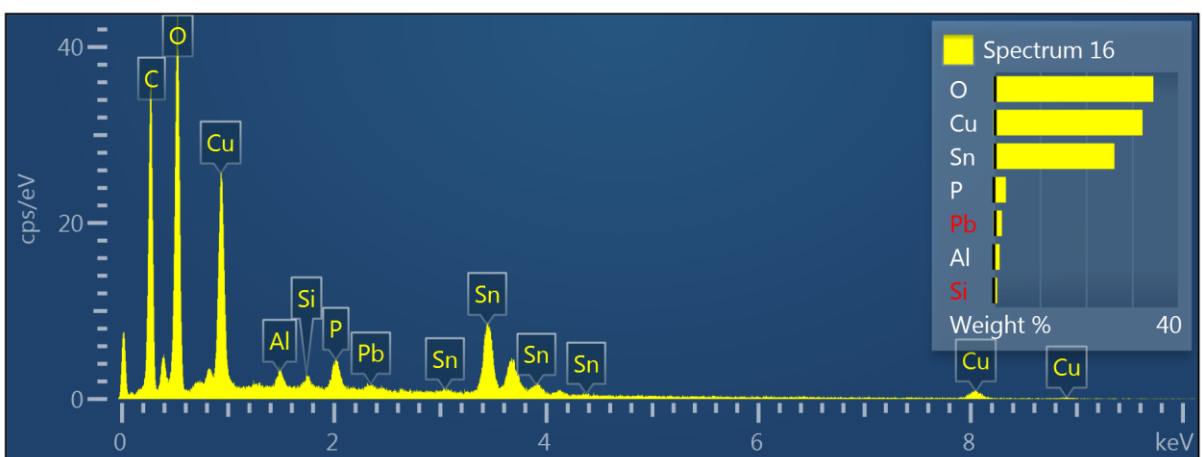
Kuva 39. Alkuaineikohtaiset jakaumakartat näytteen 4 alapinnalta, soljen reunasta.



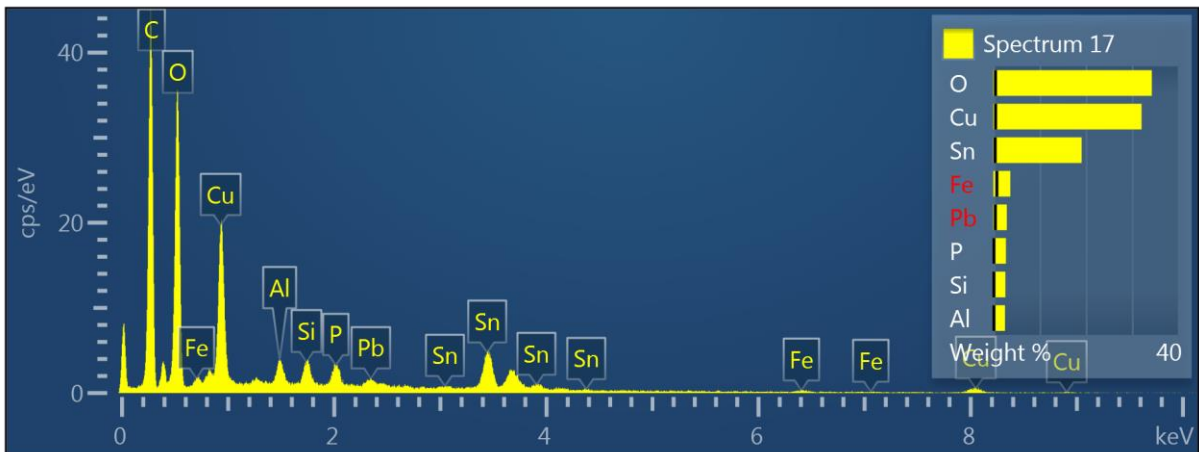
Kuva 40. Summaspektri alapinnan reunasta.



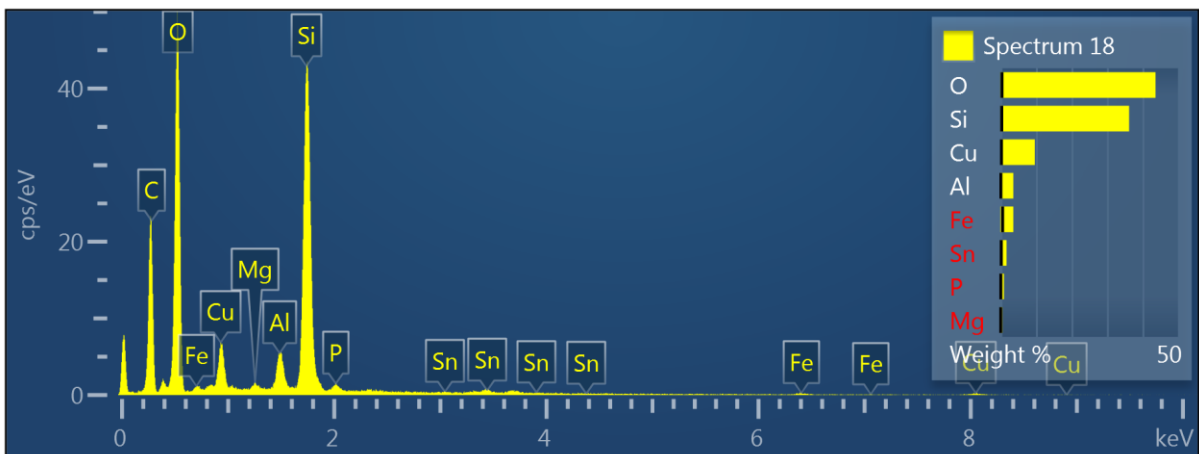
Kuva 41. Röntgenemissiospektri kuvan 38 kohdasta Spectrum 15.



Kuva 42. Röntgenemissiospektri kuvan 38 kohdasta Spectrum 16.



Kuva 43. Röntgenemissiospektri kuvan 38 kohdasta Spectrum 17.

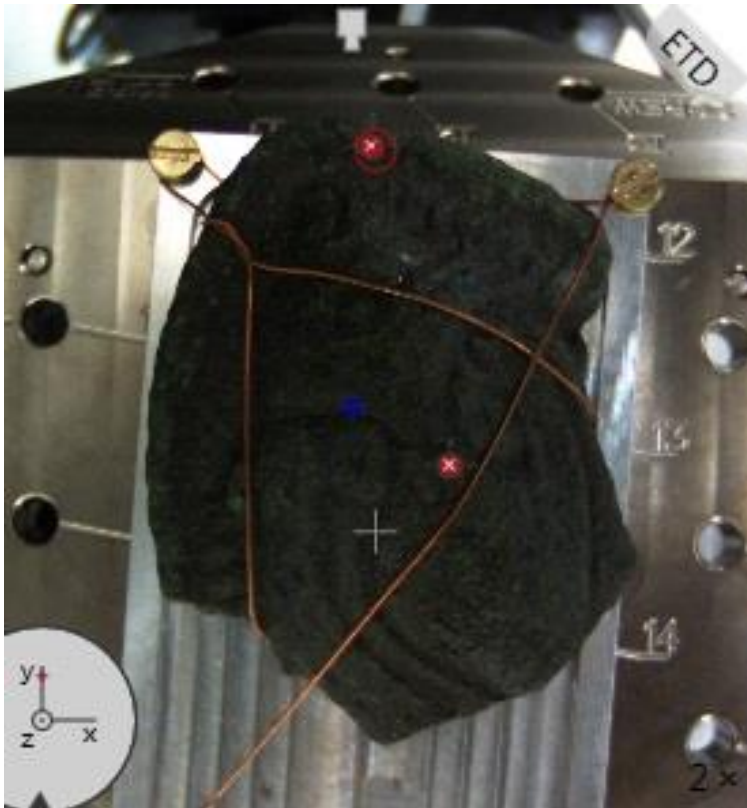


Kuva 44. Röntgenemissiospektri kuvan 38 kohdasta Spectrum 18.

Ensimmäiset kolme spektrikohtaa (kuvat 41-43) valitsin sen vuoksi, että niissä esiintyi tinaa alkuaineiden erilliskuvien perusteella. Tulokset puoltavat tätä, sillä jokaisessa spektrissä tina on vallitseva alkuaine heti hapen ja kuparin jälkeen. Viimeisen spektrin (kuva 44) valitsin yleiskuvan vaaleamman kohdan perusteella. Tuloksista nähdään vaaleamman alueen sisältävän runsaasti piitä, selkeästi enemmän kuin kuparia.

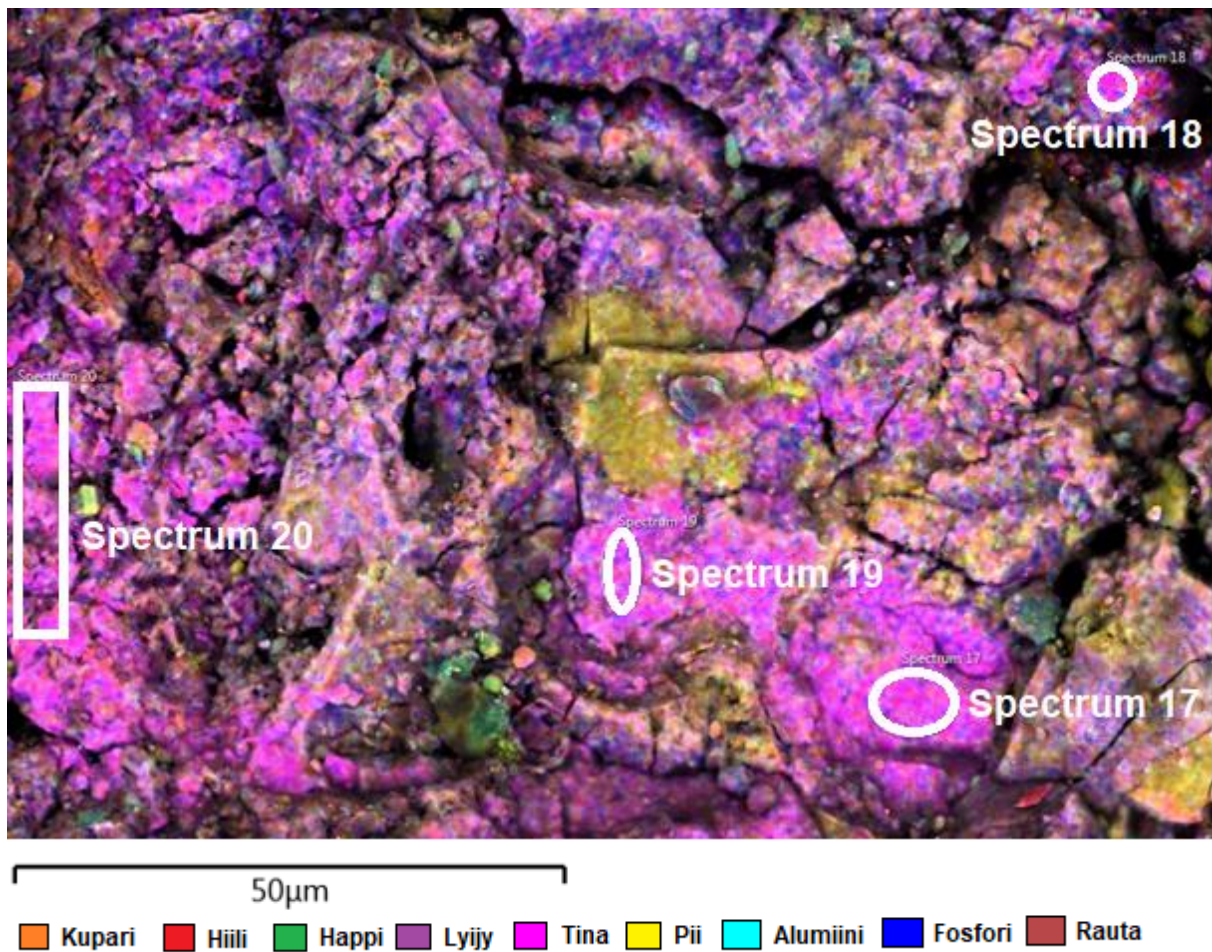
6.2 Alkuaineanalyysin tulokset näytteen neljä yläpinnalle

Näytteen yläpinnalta otettiin kolmesta kohtaa alkuainekoostumusmittaukset (kuva 45). Tutkimuskohtina oli keskeltä näytteen yläpintaa sekä kaksi mittausta reunoilta. Reunoilla oli havaittavissa silminnähdyn vihertävää väriä ja tummempaa väriä, joten molemmista otettiin alkuainemittaukset.



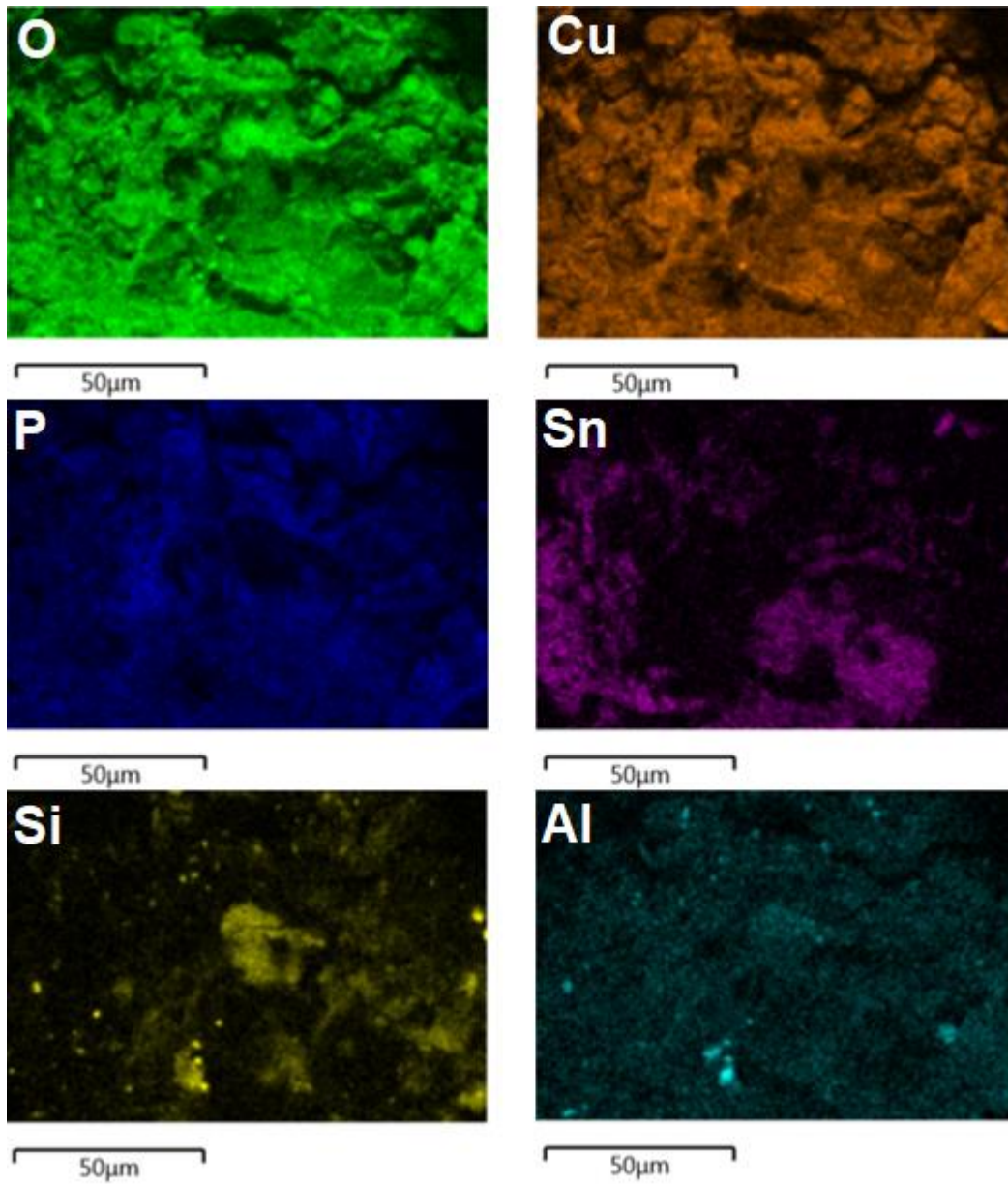
Kuva 45. Näytteen neljä yläpinnan alkuaineanalyysin kuvauskohdat. Reunan kuvauskohdat olivat suhteellisen lähellä toisiaan, joten punaisia merkkejä on vain kaksi, vaikka tutkimustuloksia kolme.

6.2.1 Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan keskikohdasta

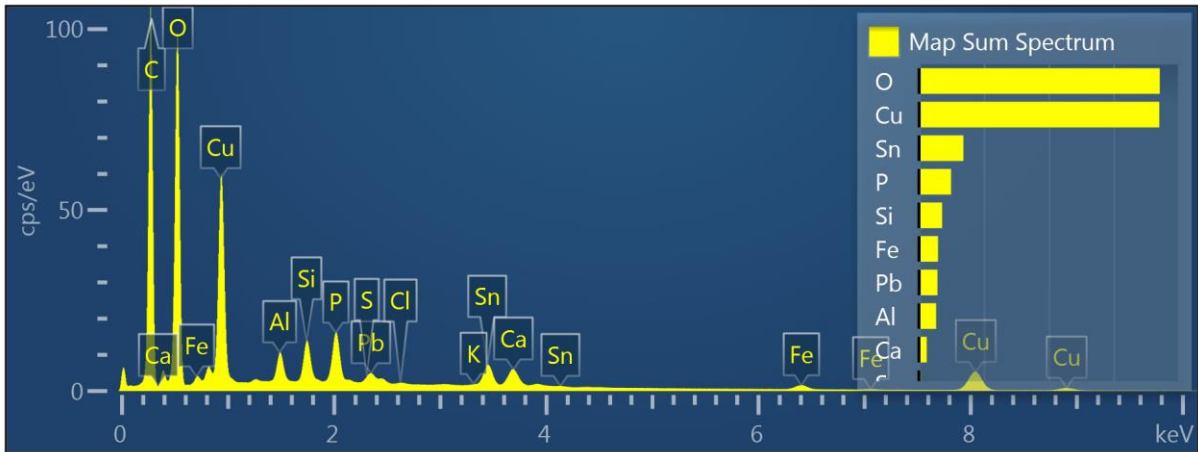


Kuva 46. Alkuaineanalyysi soljen yläpinnan keskikohdasta.

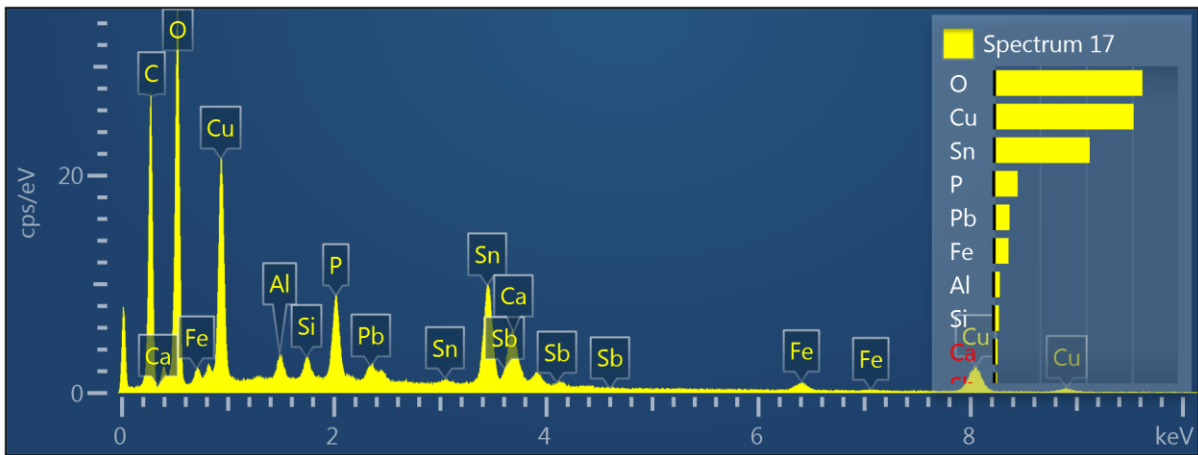
Kuvan 46 yleiskuvassa vallitsee kirkkaan violetin sävyt. Poikkeuksena keskellä oleva vaaleampi kellertävä kohta sekä vihertävämpi alue kuvan alhaalla keskellä. Erilliskuvista (kuva 47) todetaan hiilin, kuparin ja hapen olevan melkein kaikkialla näytekohdassa. Kuitenkin myös fosforia on näiden tavoin havaittavissa lähes kaikkialla. Tinaa on kuvattu kirkkaan violetilla värillä ja sitä esiintyy tietyissä paikoissa keskittyminä kuten myös piitä, jota esiintyy myös hippuina. Alumiinia löytyy piin tavoin myös hippuina ja kaikkialle levittäytyneenä. Summaspektristä (kuva 48) nähdään, että vallitsevien hapen ja hiilen jälkeen tinaa on kolmanneksi eniten. Tinan jälkeen fosfori, pii, rauta, lyijy ja alumiini omaavat pitkälti samat pitoisuudet keskenään.



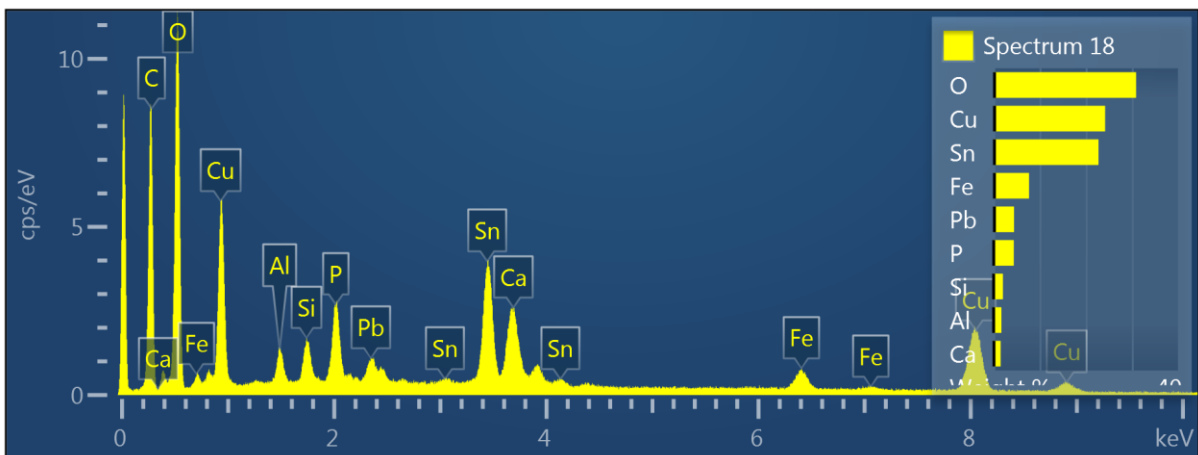
Kuva 47. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 4 yläpinnalta, soljen keskikohdasta.



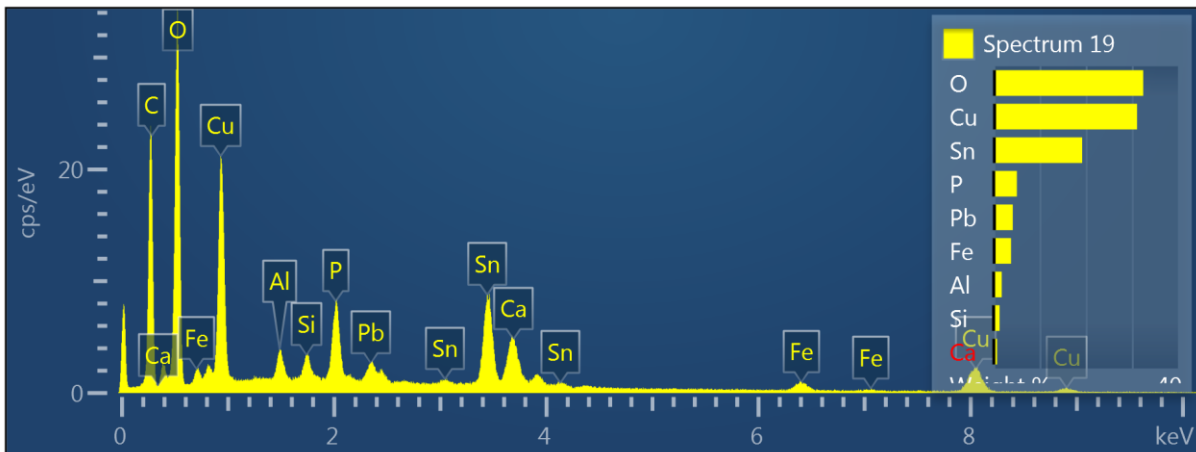
Kuva 48. Summaspektri soljen yläpinnan keskikohdasta.



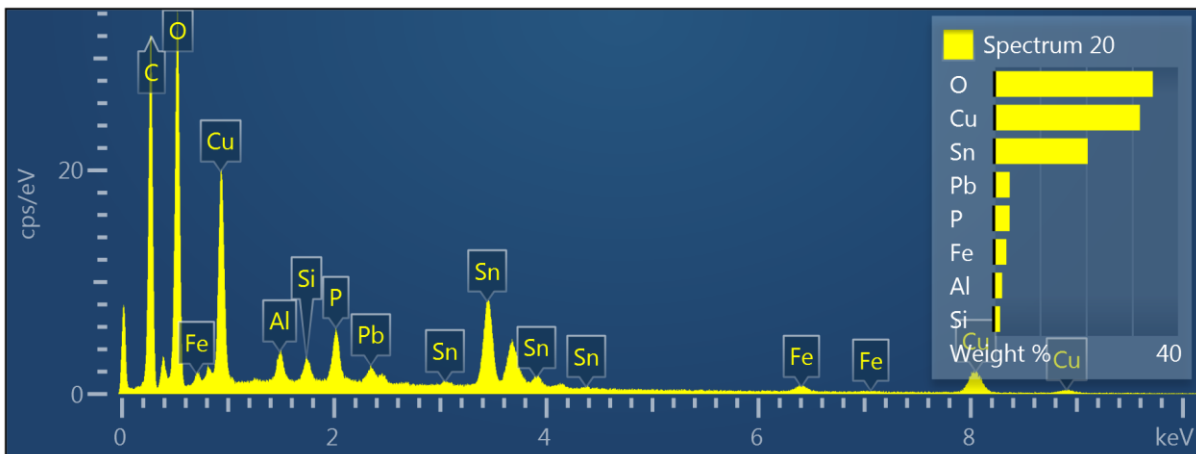
Kuva 49. Röntgenemissiospektri kuvan 46 kohdasta Spectrum 17.



Kuva 50. Röntgenemissiospektri kuvan 46 kohdasta Spectrum 18.



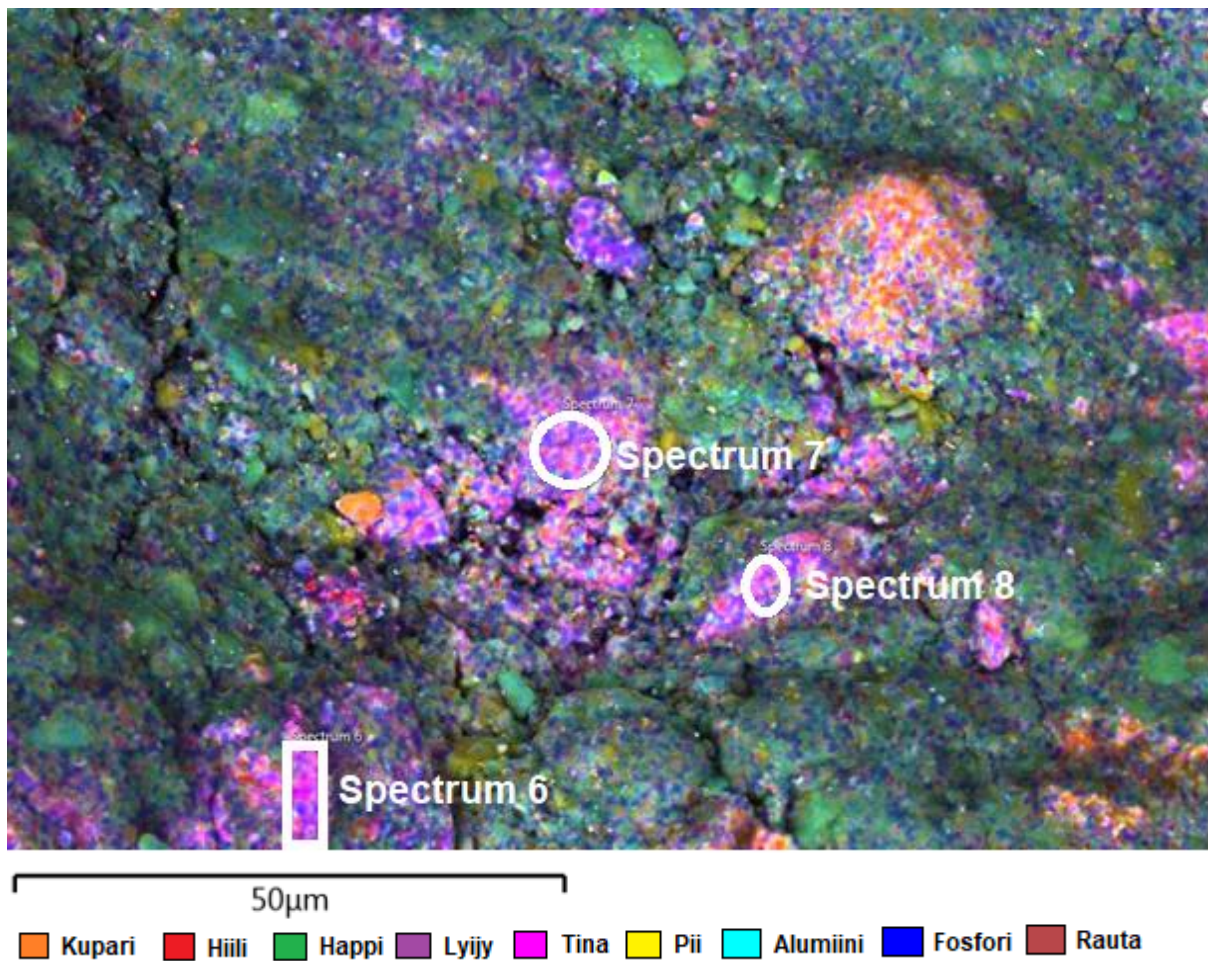
Kuva 51. Röntgenemissiospektri kuvan 46 kohdasta Spectrum 19.



Kuva 52. Röntgenemissiospektri kuvan 46 kohdasta Spectrum 20.

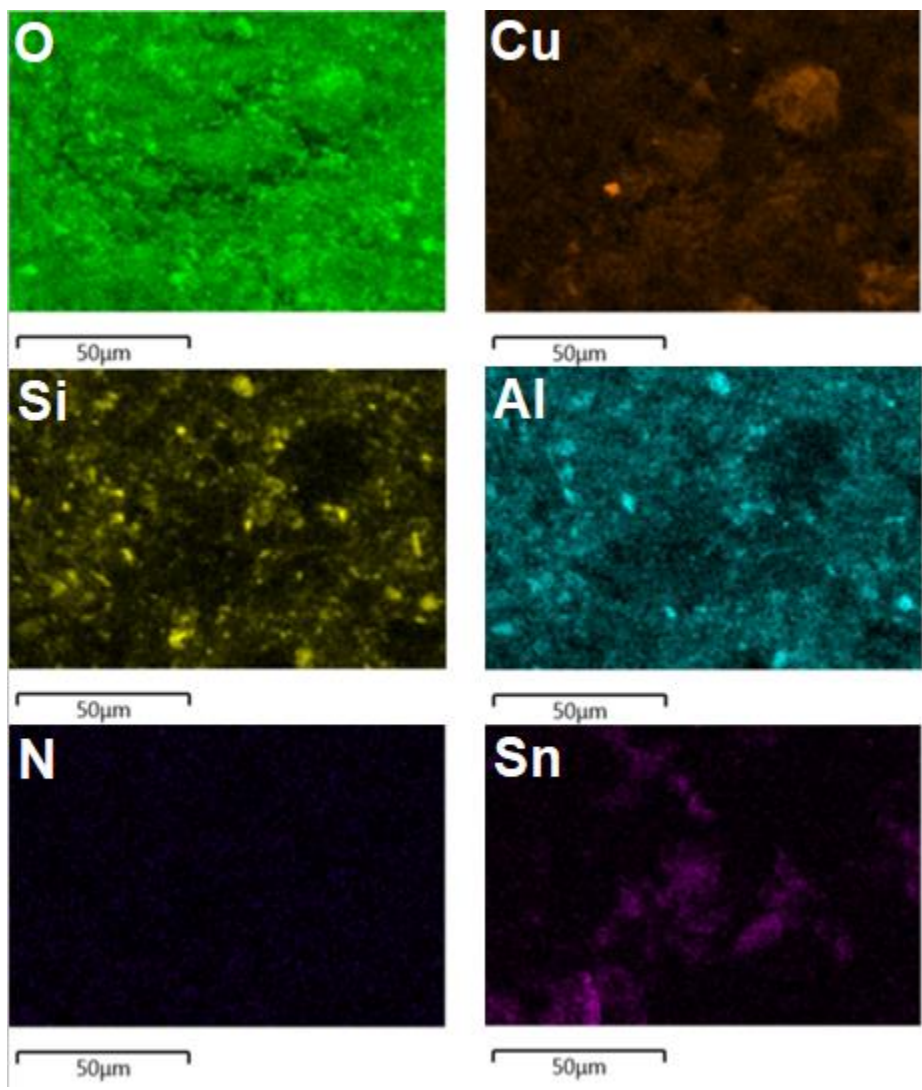
Tästä kohtaa näytettä otin neljästä eri kohtaa tarkemmat spektrit, joiden tulokset on esitetty kuvissa 49-52. Paikat valikoin sen mukaan, missä erilliskuvien mukaan esiintyi tinaa. Summaspektrissä tinaa on huomattavasti vähemmän kuin happea ja kuparia, kun taas saaduissa erillisspektreissä kaikissa tinan pitoisuus on selkeästi lähempänä hiilen ja kuparin pitoisuuksia. Mainittavia muita alkuaineita spektreissä ovat rauta, fosfori ja lyijy. Näitä kolmea on tinan jälkeen selkeästi enemmän kuin muita pienempipitoisia alkuaineita spektrien kohdissa.

6.2.2 Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan vihertävästä kohdasta

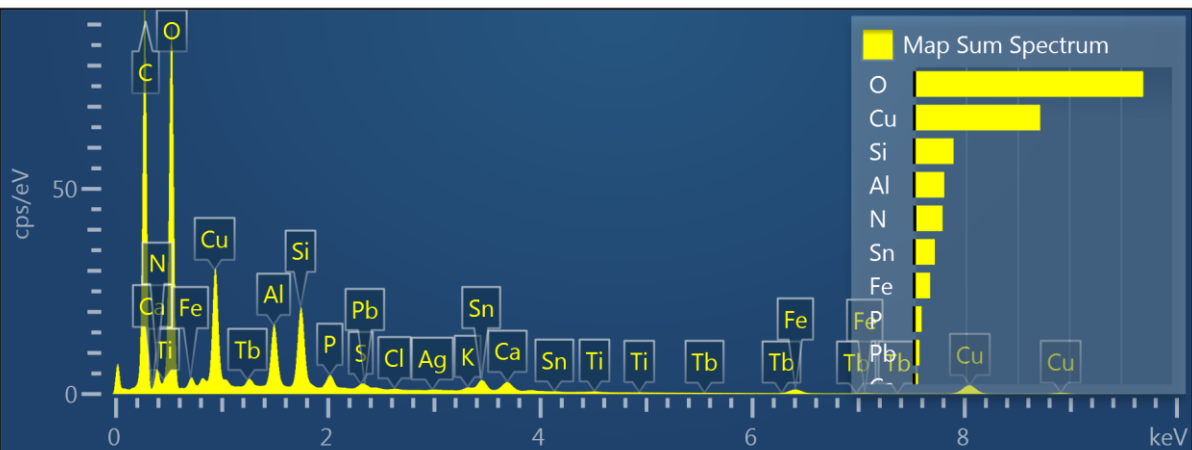


Kuva 53. Alkuaineanalyysi soljen yläpinnan reunan vihertävästä kohdasta.

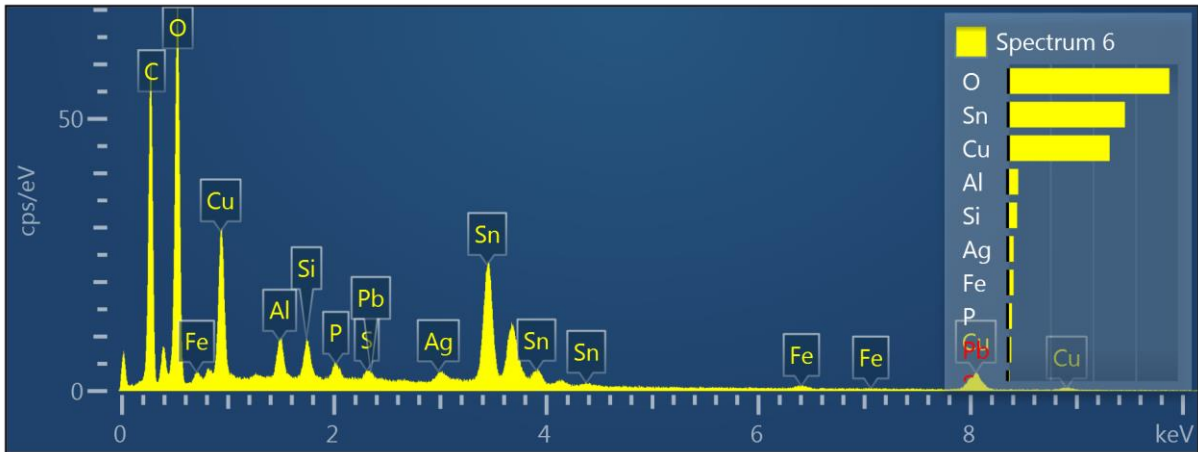
Kuvassa 53 on havaittavissa selkeitä eroja alkuainekoostumuksissa. Keskellä on selkeästi tinaa sisältävä kohta ja sen yläpuolella oikealla vähän vaaleampi kohta. Tinaa löytyy myös vasemmalta alhaalta ja muualla kuvassa näkyy sinertävän vihreää. On huomioitava, ettei alkuainekartan vihreys johdu itse näytteen silmin näkyvästä vihreästä, vaan tekemistäni värivalinnoista alkuaineille. Erilliskuvista ja summaspektristä (kuvat 54 ja 55) nähdään hiilen, hapen ja kuparin dominanssi. Pii on kiteinä eri puolilla kuvaa. Alumiini on myös niin ikään kiteinä, mutta myös esimerkiksi kuparin tavoin myös levittäytyneesti. Tinaa on kuvan keskellä ja vasemmalla keskellä selkeästi. Lyijyä näkyy erittäin pieninä pisteinä erilliskuvassa ja spektristäkin huomataan sen olevan todella vähäistä tässä kohtaa.



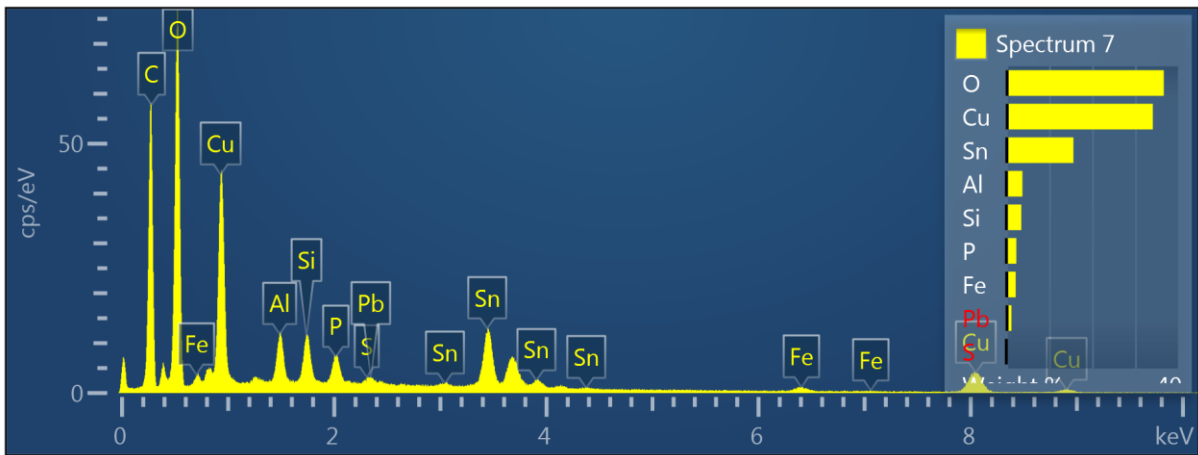
Kuva 54. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 4 yläpinnalta, soljen vihertävästä kohdasta.



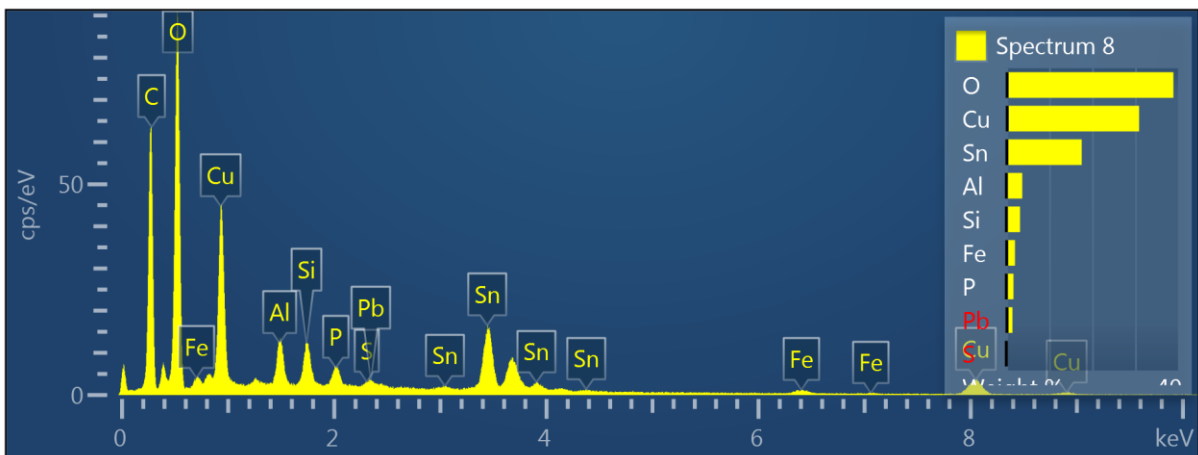
Kuva 55. Summaspektri soljen yläpinnan reunan vihertävässä kohdassa.



Kuva 56. Röntgenemissiospektri kuvan 53 kohdasta Spectrum 6.



Kuva 57. Röntgenemissiospektri kuvan 53 kohdasta Spectrum 7.

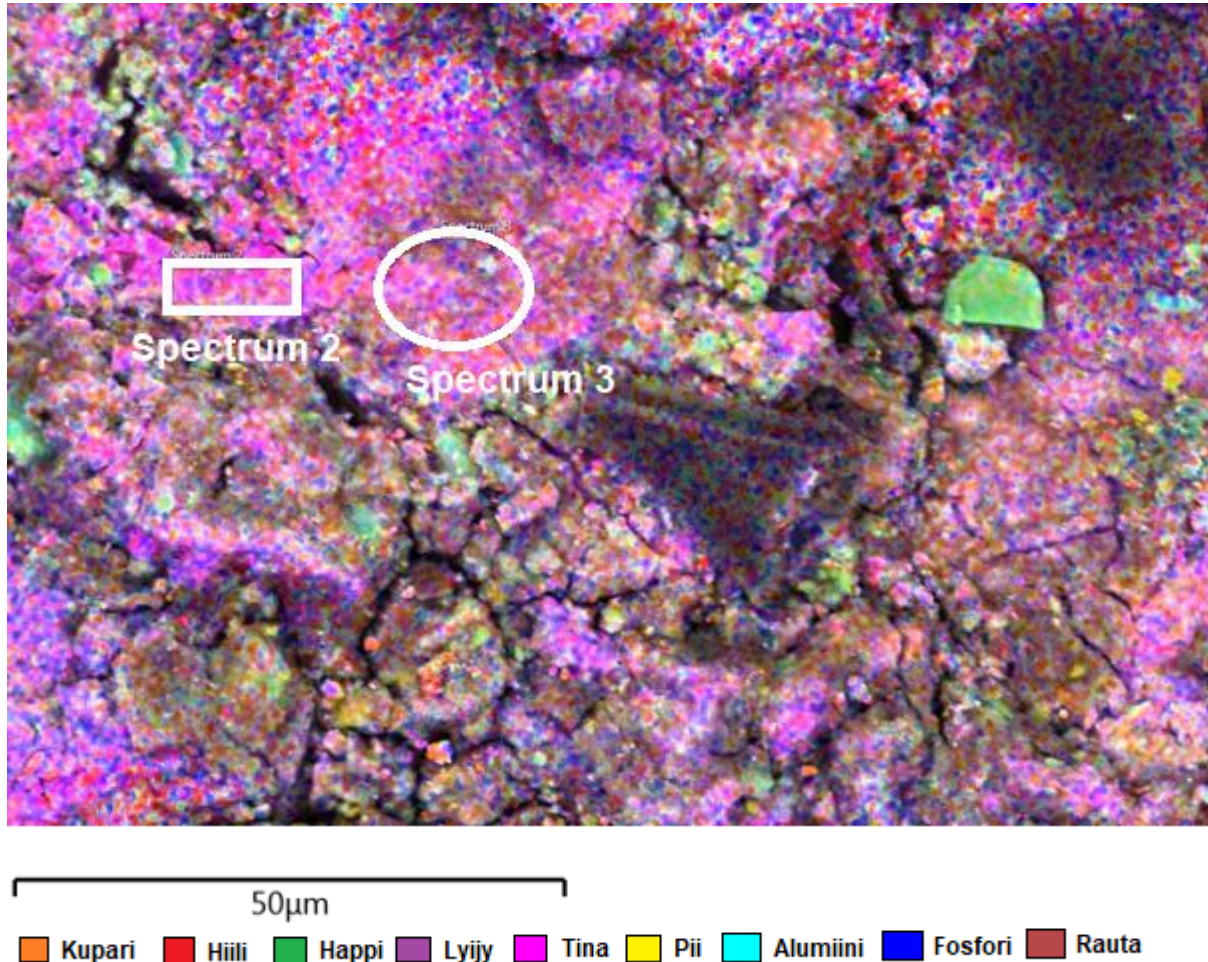


Kuva 58. Röntgenemissiospektri kuvan 53 kohdasta Spectrum 8.

Myös tässä kohtaa näytettä otettiin tarkempia spektrejä kohdista, joissa yleiskuvan mukaan esiintyi tinaa. Lopputuloksena saatiin kuvien 56-58 mukaiset taulukot. Näistä nähdään, että

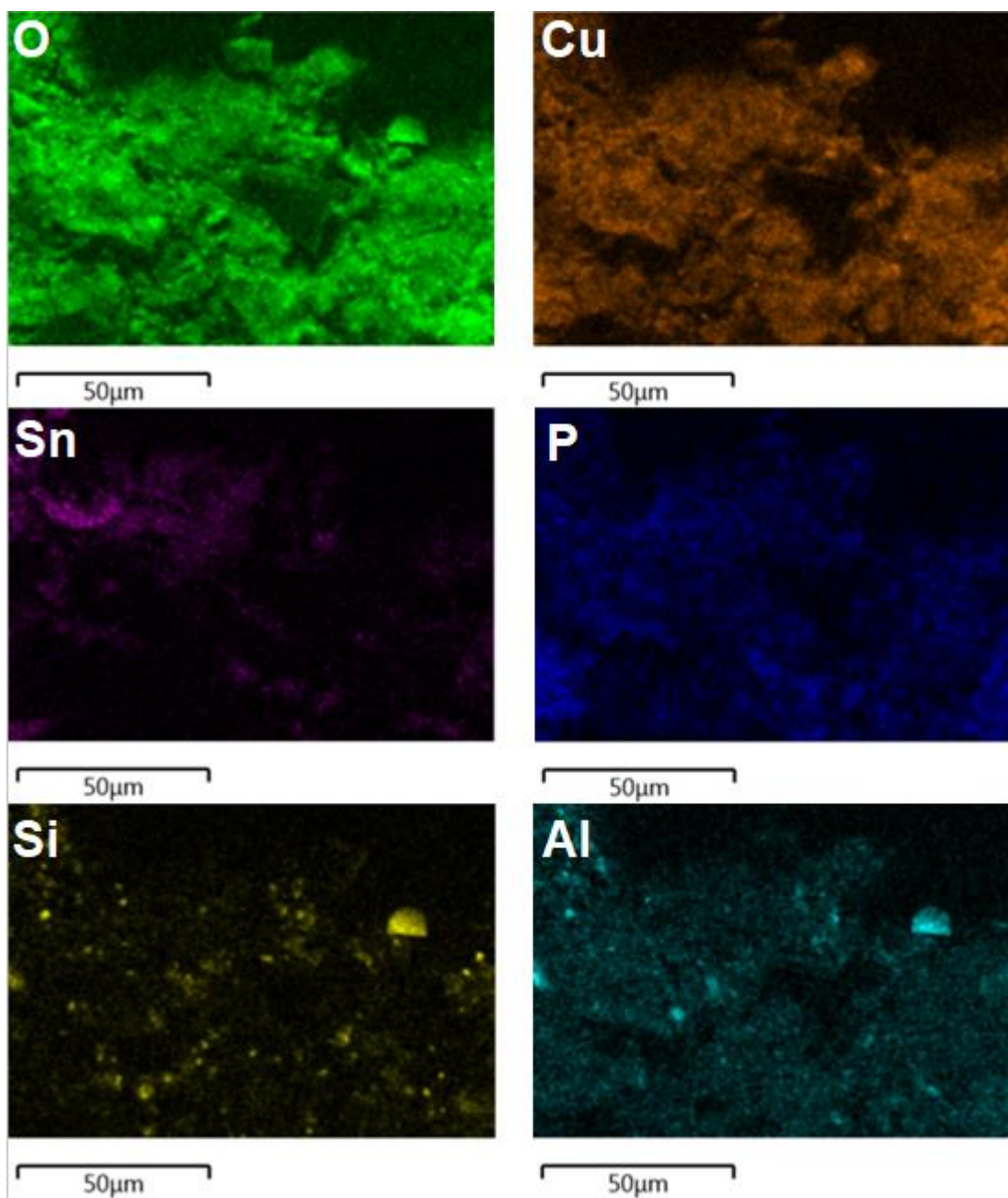
tinaa on selkeästi enemmän kuin muita alkuaineita kuparin ja hapen jälkeen. Muiden alkuaineiden pitoisuudet spektrikohdissa erittäin vähäisiä.

6.2.3 Alkuaineanalyysit näytteen neljä yläpinnan reunasta

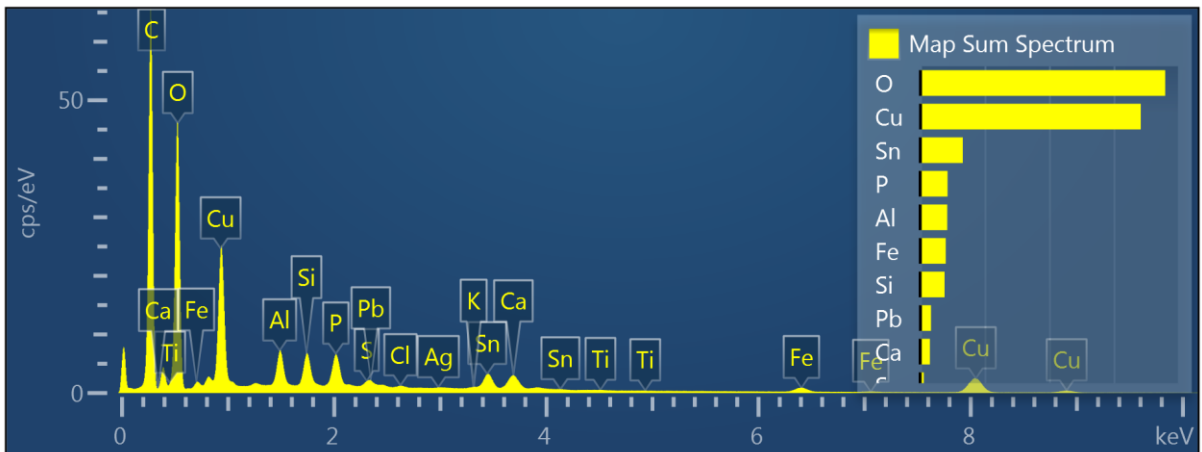


Kuva 59. Alkuaineanalyysin yleiskuva näytteen yläpinnan reunan tummasta kohdasta.

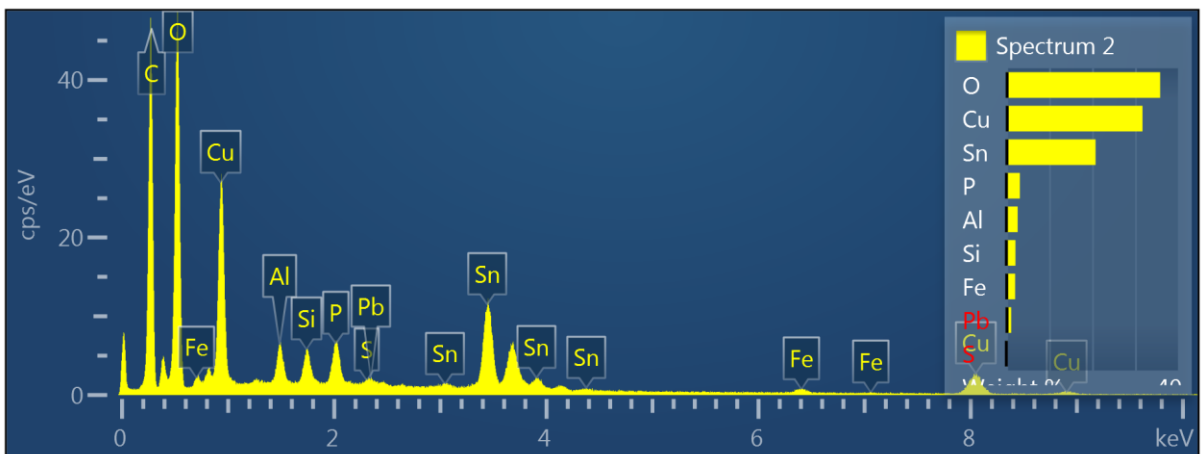
Yleiskuvassa (kuva 59) huomataan selkeästi tummempia alueita, jotka näyttävät varjoilta. Keskellä oleva tumma alue on kuitenkin hiiltä, kuten erilliskuvista (kuva 60) huomataan. Oikean yläkulman tumman alueen alkuainetta ei pysty päättelemään. Voi olla, että se on jäänyt varjoon elektroneilta. Huomattavaa on myös tina määrä, mikä ilmenee summaspektristä (kuva 61) ja tästä kohdasta on otettu myös erillinen spektri (kuva 62). Toinen spektri (kuva 63) otettiin myös läheltä tina-alueita. Huomiota herättävä kohta on myös vihertävä isompi hippu oikealla kuvassa. Erilliskuvista huomataan sen olevan piitä ja alumiinia. Happea, hiiltä ja kuparia on runsaasti kaikkialla lukuun ottamatta oikean yläkulman varjokohtaa. Fosforin määrä on merkittävä.



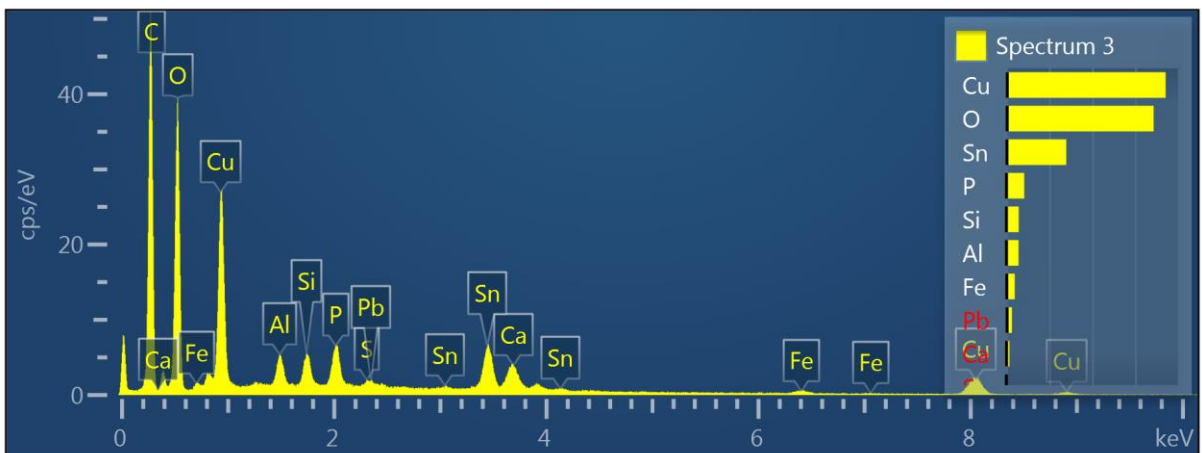
Kuva 60. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 4 yläpinnalta, soljen reunasta.



Kuva 61. Summaspektri reunan tummasta kohdasta.



Kuva 62. Röntgenemissiospektri kuvan 59 kohdasta Spectrum 2.

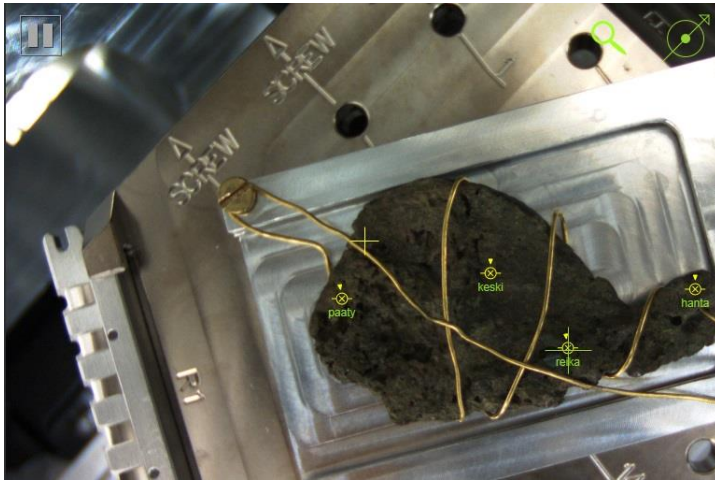


Kuva 63. Röntgenemissiospektri kuvan 59 kohdasta Spectrum 3.

Paikallisspektreistä saadaan selville, että tinaa on erittäin runsaasti kuvatuissa kohdissa. Hapen, hiilen ja kuparin jälkeen tinaa on eniten. Muita mainittavia alkuaineita ovat fosfori, pii, alumiini ja rauta.

6.3 Alkuaineanalyysin tulokset näytteen kahdeksan alapinnalle

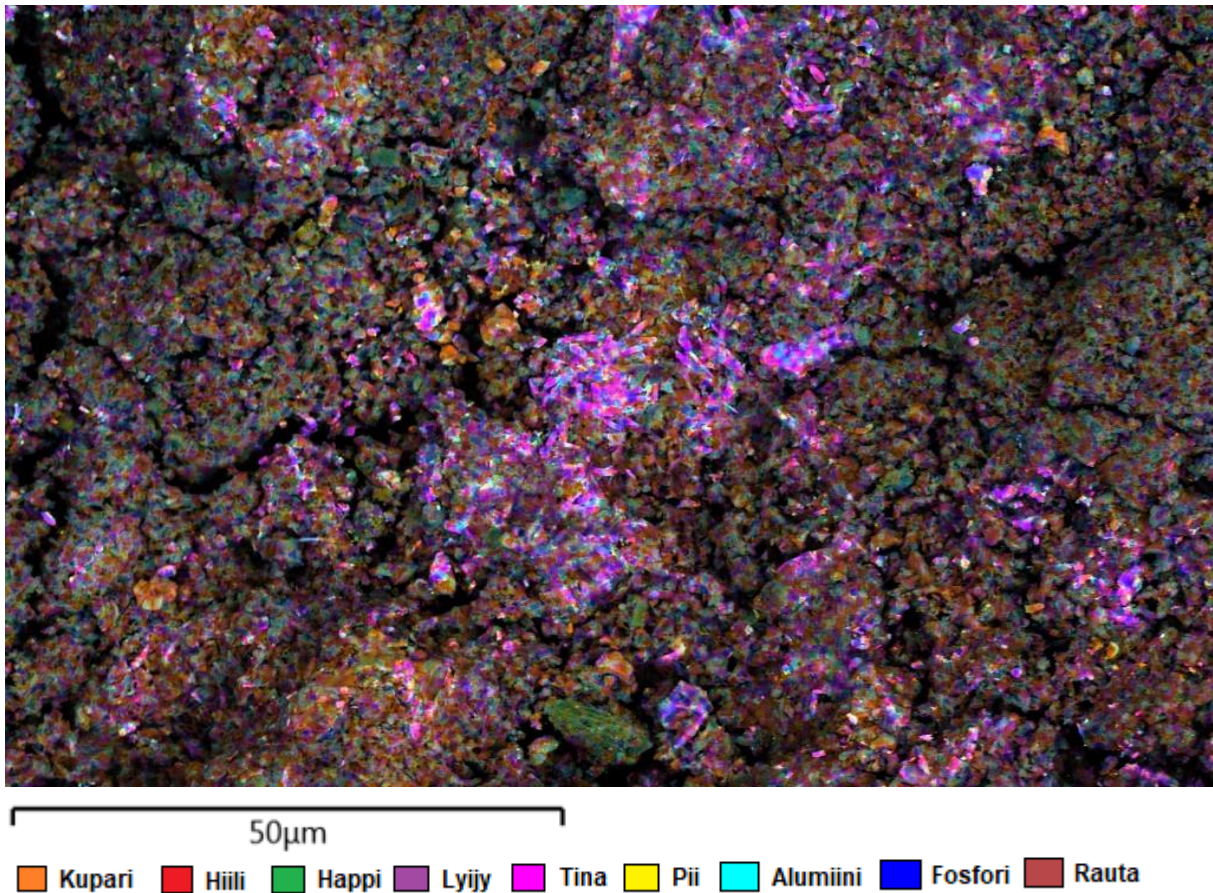
Näyte 8 on hihnassa kannettava riipus, jonka ripustuslenkki on vaurioitunut. Kuvassa 64 näkyy kuvantamispaikat sekä miten näyte on kiinnitetty metallilangalla näytelevyyn kiinni. Näyte ei vaikuta säilyttäneen alkuperäistä muotoaan täysin ja se on katkennut keskeltä siten, että murtumapinnat ovat jääneet epätasaisiksi. Tämän näytteen kanssa tuli olla erityisen varovainen kiinnittäessä sitä näytelevyyn, jottei hauras näyte rikkoituisi. Se ei nimittäin ollut täysin tasainen eikä sitä voinut altistaa liialliselle paineelle metallilankojen avulla.



Kuva 64. Näytteen alapinta ja sen alkuaineanalyysin kuvauspaikat. Mittauskohtina näkyvät reuna-, keski-, reikä- ja ripustuslenkkikohta.

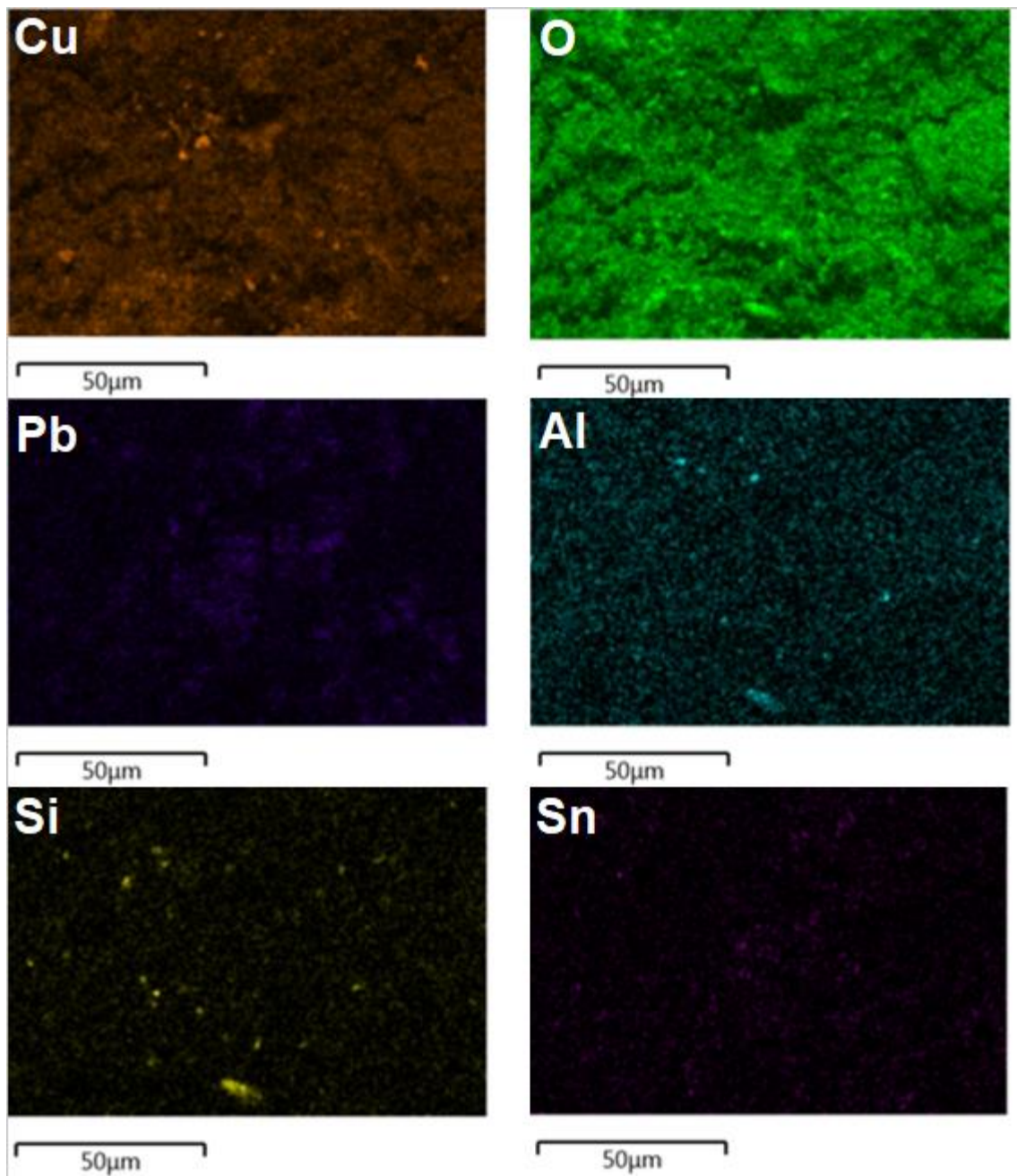
Näytteen alapinnalta ei ole havaittavissa selkeitä muotoiluja, vaan reunojen tavoin se on myös röpelöisen näköinen. Silmin havaittavia värieroja ei alapinnalta löydy. Yksi reikä löytyy, jonka reunalta on myös otettu alkuaineanalyysi, mutta sen tulokset olivat niin huonolaatuiset, että esittelen vain kolmen muun kuvassa näkyvän kuvantamiskohdan tulokset.

6.3.1 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan ripustuslenkin alapinnalle

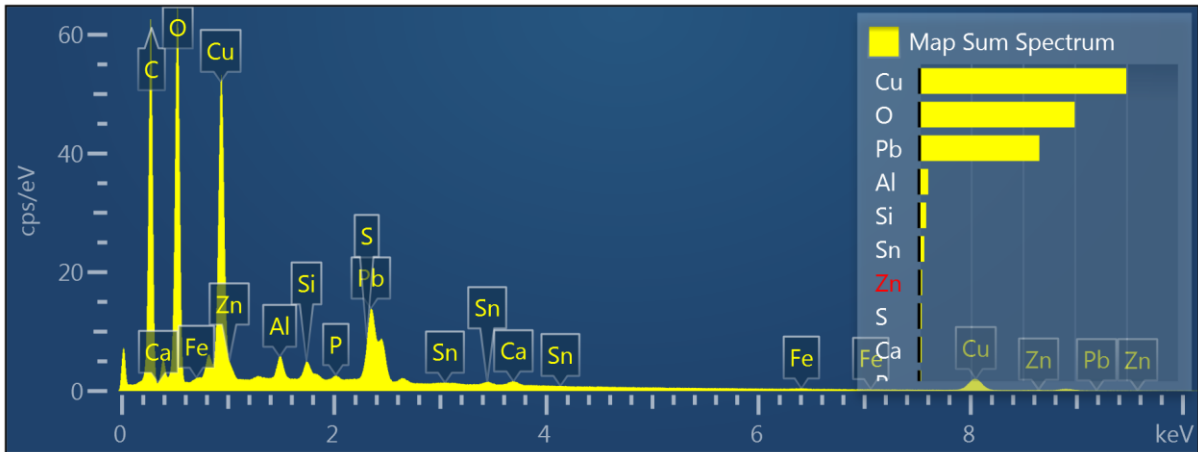


Kuva 65. Alkuaineanalyysin yleiskuva alapinnan häntäkohdasta.

Alkuaineanalyysin yleiskuvassa (kuva 65) näkyy keskellä selkeästi ainakin lyijyä. Muualla havaitaan kuparia hiiltä ja happea. Ripustuslenkistä ei ole otettu tarkempia spektrikuvia, sillä aloitin tutkimukseni tällä näytteellä ja alusta asti en tehnyt kaikille tutkimuskohdille erillisiä spektrikuvamittauksia. Piitä ja alumiinia löytyy erittäin vähän. Muiden alkuaineiden osuus on häviävän pieni summaspektrin tulosten mukaan. Lyijyä esiintyy lähes kaikkialla, mutta keskellä selkeästi enemmän (kuva 66) ja se aiheuttaaakin yleiskuvan violettimman sävyn. Summaspektristä (kuva 67) huomataan ripustuslenkin sisältävän suurimmaksi osaksi kolmea alkuainetta, jotka ovat kupari, happi ja lyijy.

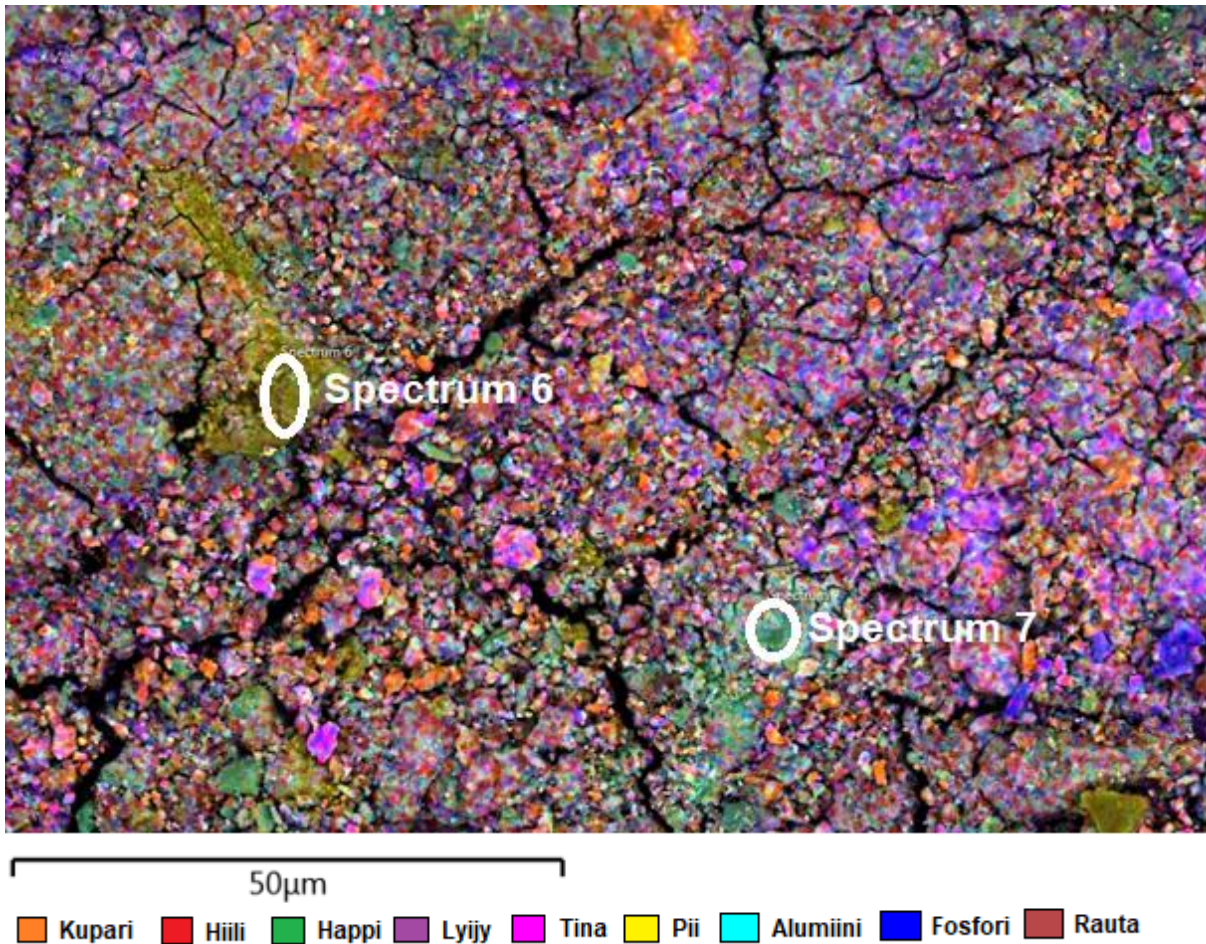


Kuva 66. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 alapinnalta, riipuksen häntäkohdasta.



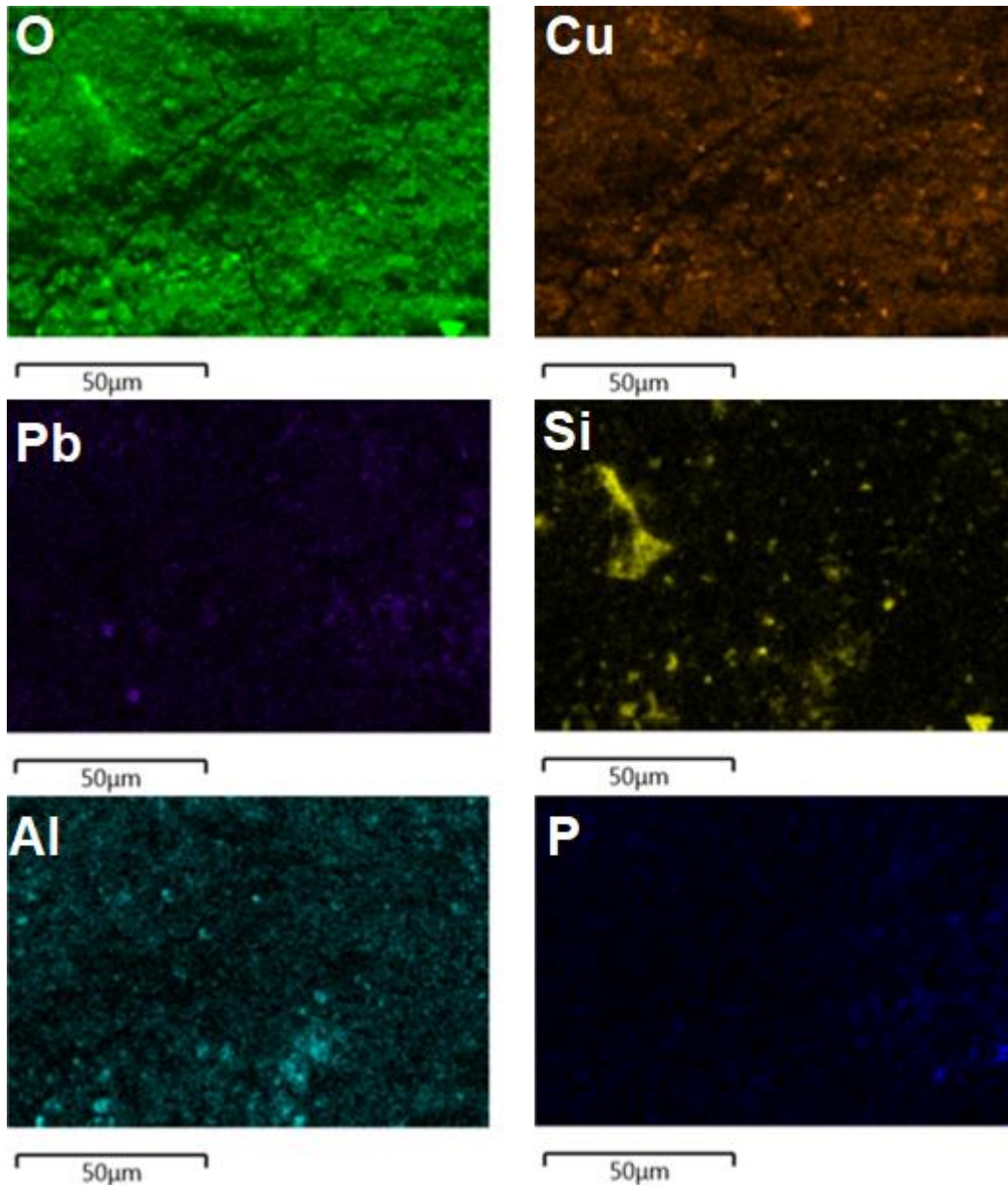
Kuva 67. Summaspektri ripustuslenkin alapinnasta. Hiili on jäänyt jostain syystä pois, mutta erilliskuvasta huomataan sitä olevan runsaasti kaikkialla.

6.3.2 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan keskikohdalle

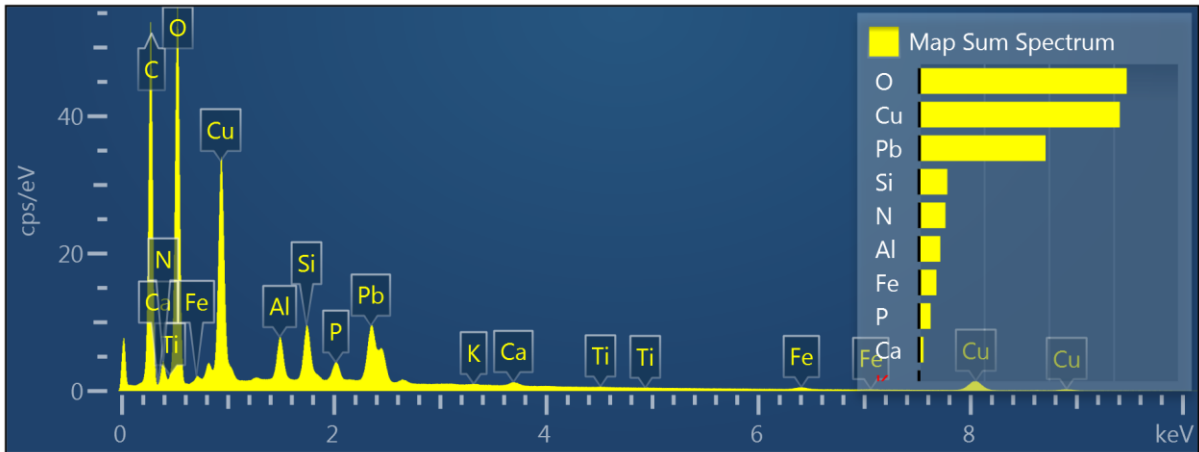


Kuva 68. Yleiskuva näytteen alapinnan keskikohdasta.

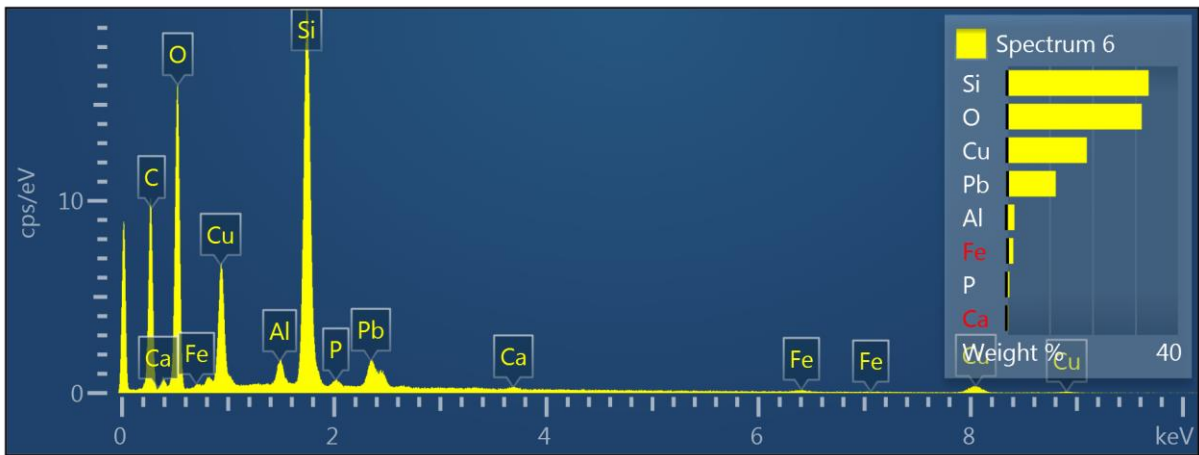
Alapinnan keskikohdan yleiskuva (kuva 68) on erittäin värikäs. Vasemmalla on havaittavissa myrkyinvihreä alue ja keskellä alhaalla vaaleamman vihreä alue. Kaikkialla kuvassa näkyy paljon erivärisiä hippuja. Erilliskuvista (kuva 69) huomataankin, että esimerkiksi piillä ja alumiinilla on hippumaisia rakenteita. Piitä on laajemmalla alueella vasemmalla kuvassa. Summaspektrin (kuva 70) tuloksista nähdään lyijyn olevan jälleen suuressa roolissa hapen ja kuparin kanssa. Myös muita alkuaineita esiintyy mainitsemiseksi asti, kuten pii, nikkeli, alumiini, rauta ja fosfori. Tinaa ei löydy ollenkaan.



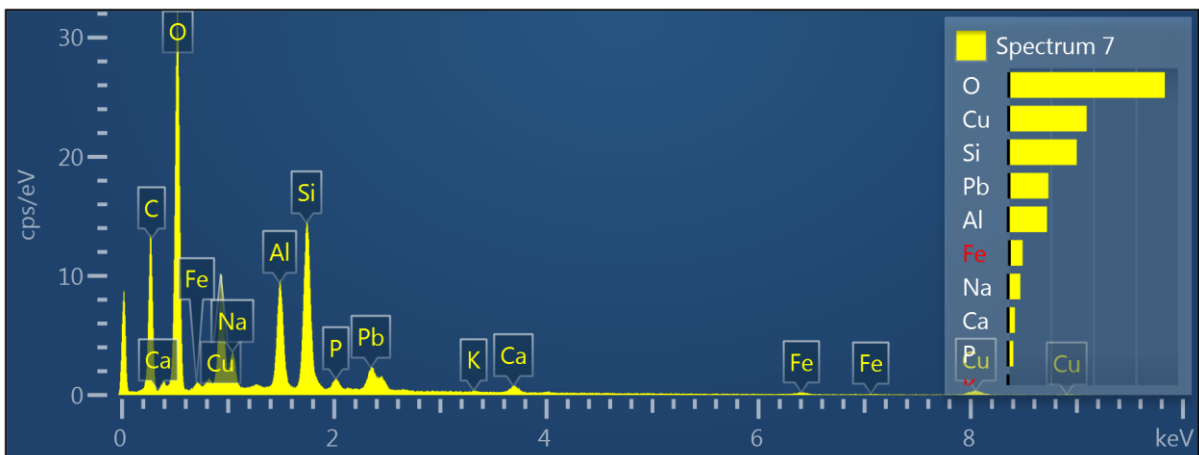
Kuva 69. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 alapinnalta, riipuksen keskikohdasta.



Kuva 70. Summaspektri alapinnan keskikohdasta.



Kuva 71. Röntgenemissiospektri kuvan 68 kohdasta Spectrum 6.

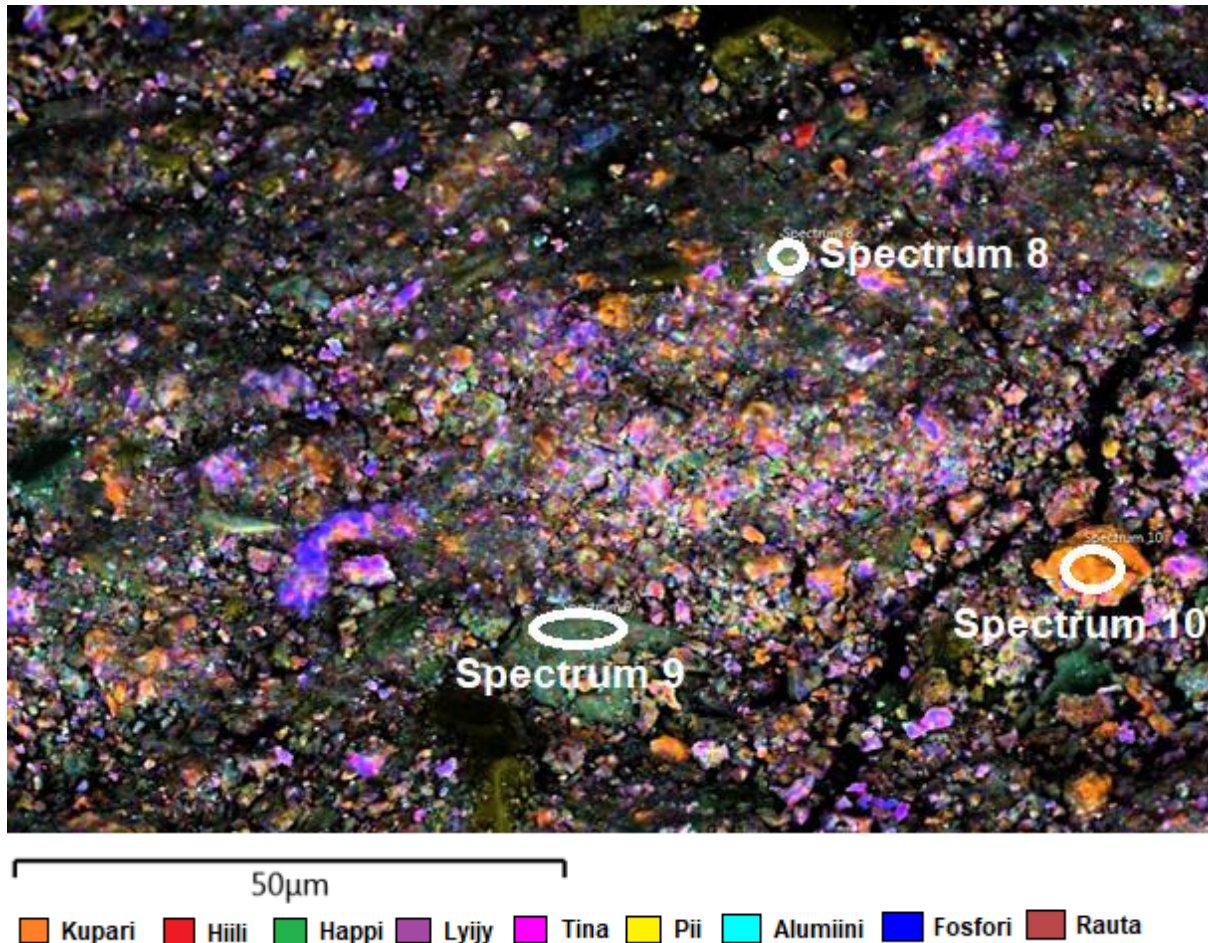


Kuva 72. Röntgenemissiospektri kuvan 68 kohdasta Spectrum 7.

Valitsin nämä spektrikohtat (kuvat 71 ja 72) yleiskuvan värieröjen vuoksi. Ensimmäinen spektri on myrkyinvihreästä kohdasta ja toinen vaaleamman vihreästä kohdasta. Ensimmäisessä spektrissä on eniten piitä, mutta myös kuparia, happea ja lyijyä on

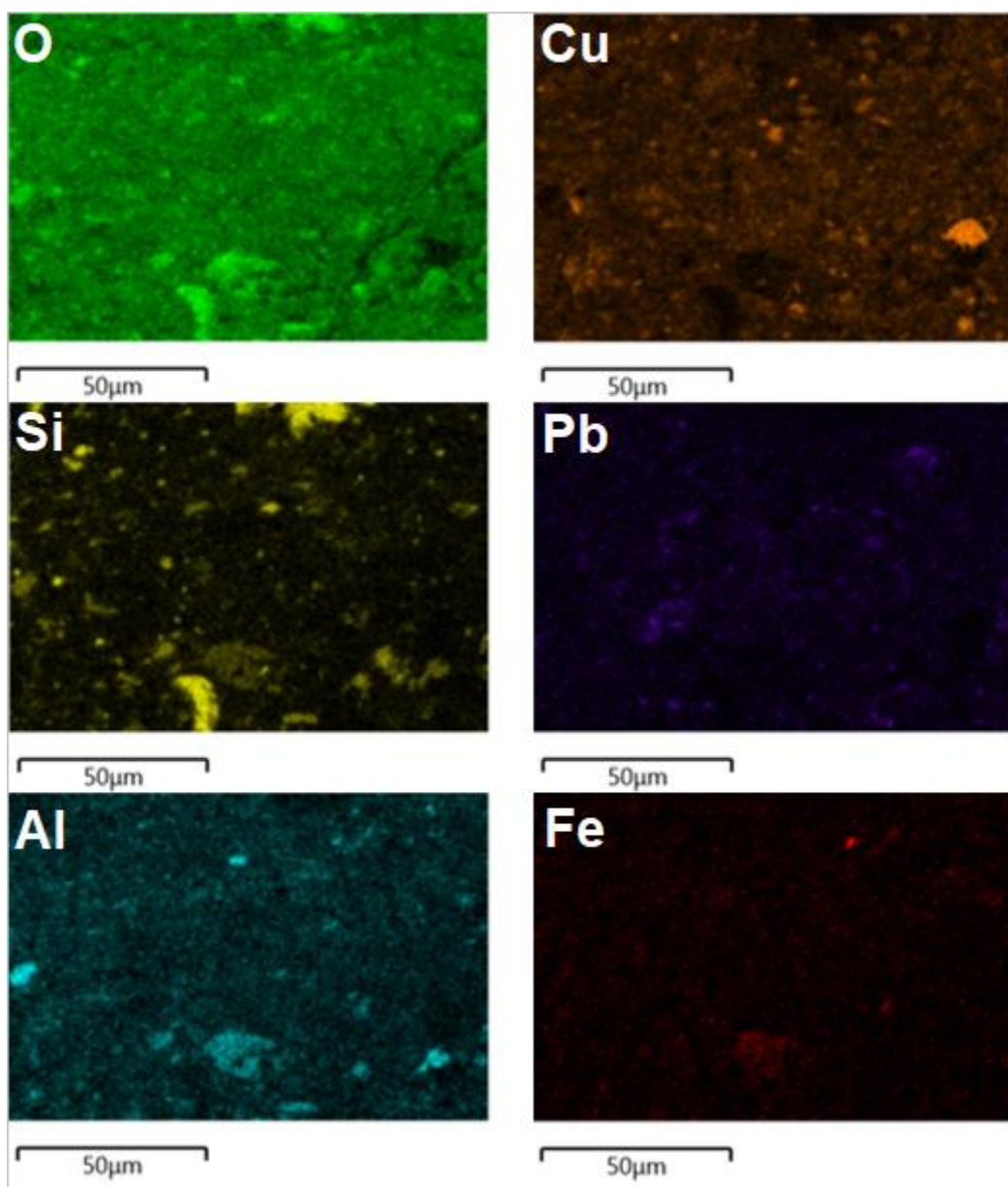
merkittävän paljon. Toisessa spektrissä on eniten happea, jonka jälkeen tulevat kupari ja pii. Lisäksi lyijyä ja alumiinia on merkittävä määrä.

6.3.3 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan alapinnan reunalle

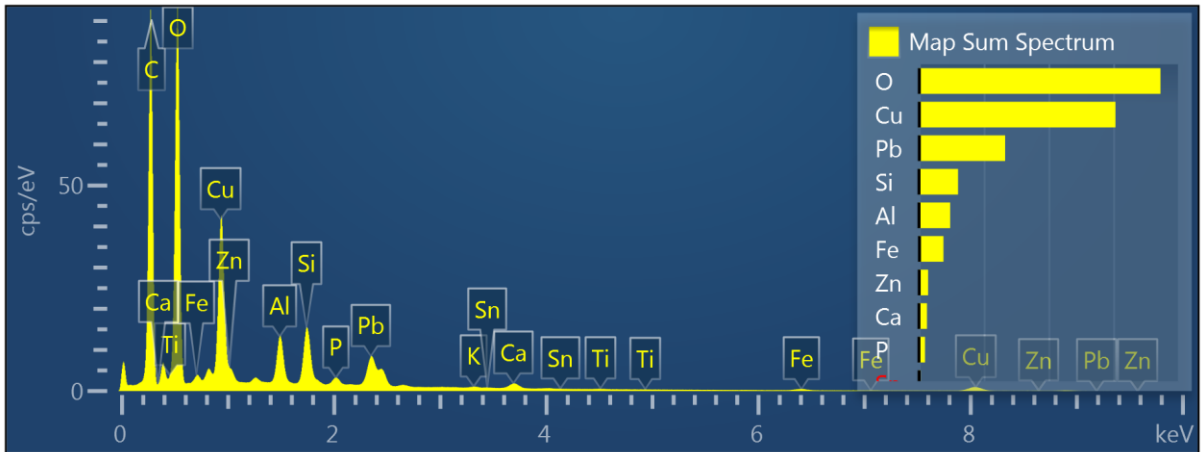


Kuva 73. Yleiskuva näytteen alapinnan reunasta.

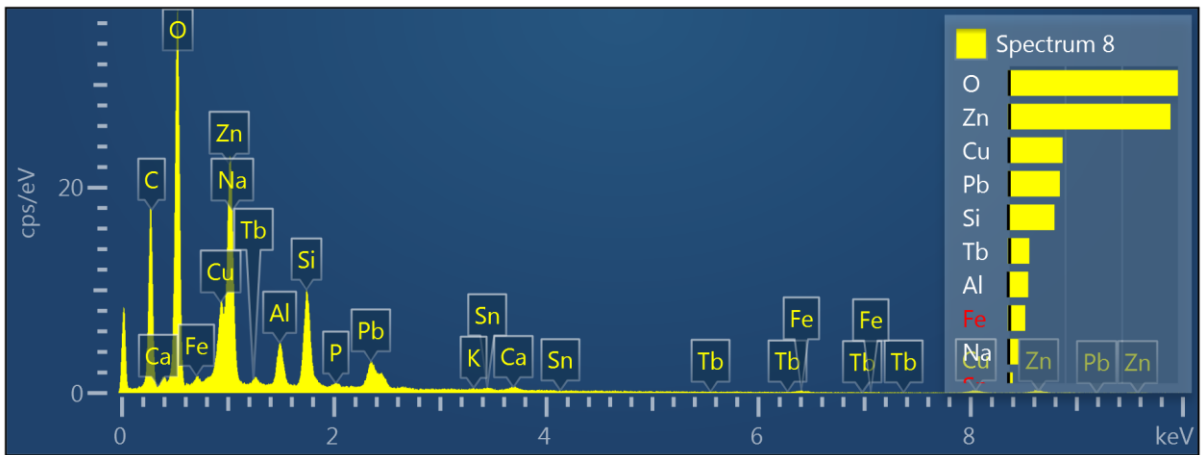
Näytteen alapinnan reunan yleiskuvan (kuva 73) keskikohta sisältää useita eri alkuaineita. Kuvan yläosa on sen sijaan paljon tummempi ja joissain kohdin melkein musta. Oikealla kuvassa löytyy oranssi isompi hippu ja alhaalla keskellä pii ja alumiinioksidia sisältävä alue. Erilliskuvista (kuva 74) nähdään oikealla puolella olevan oranssin hipun olevan kuparia. Piitä löytyy hippuina kaikkialta sekä isompina alueina ylhäällä ja alhaalla. Lyijyä löytyy etenkin keskeltä kuvasta, kun taas alumiinia ja rautaa löytyy lähes kaikkialta. Tinaa ei esiinny ollenkaan. Summaspektristä (kuva 75) nähdään lyijyn runsas läsnäolo jälleen hapen ja kuparin lisäksi. Lisäksi piitä, alumiinia ja rautaa löytyy merkittävästi.



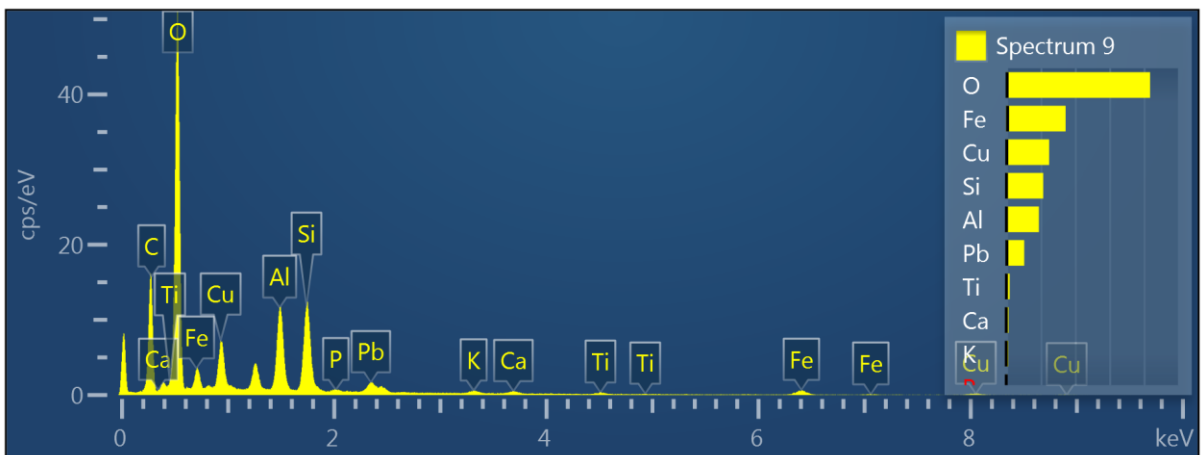
Kuva 74. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 alapinnalta, riipuksen reunasta.



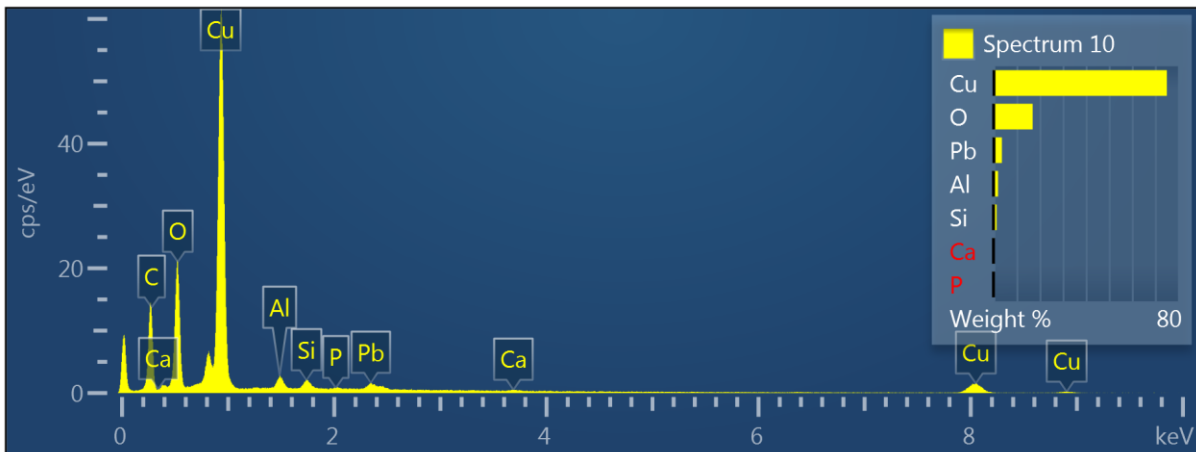
Kuva 75. Summaspektri alapinnan reunasta.



Kuva 76. Röntgenemissiospektri kuvan 73 kohdasta Spectrum 8.



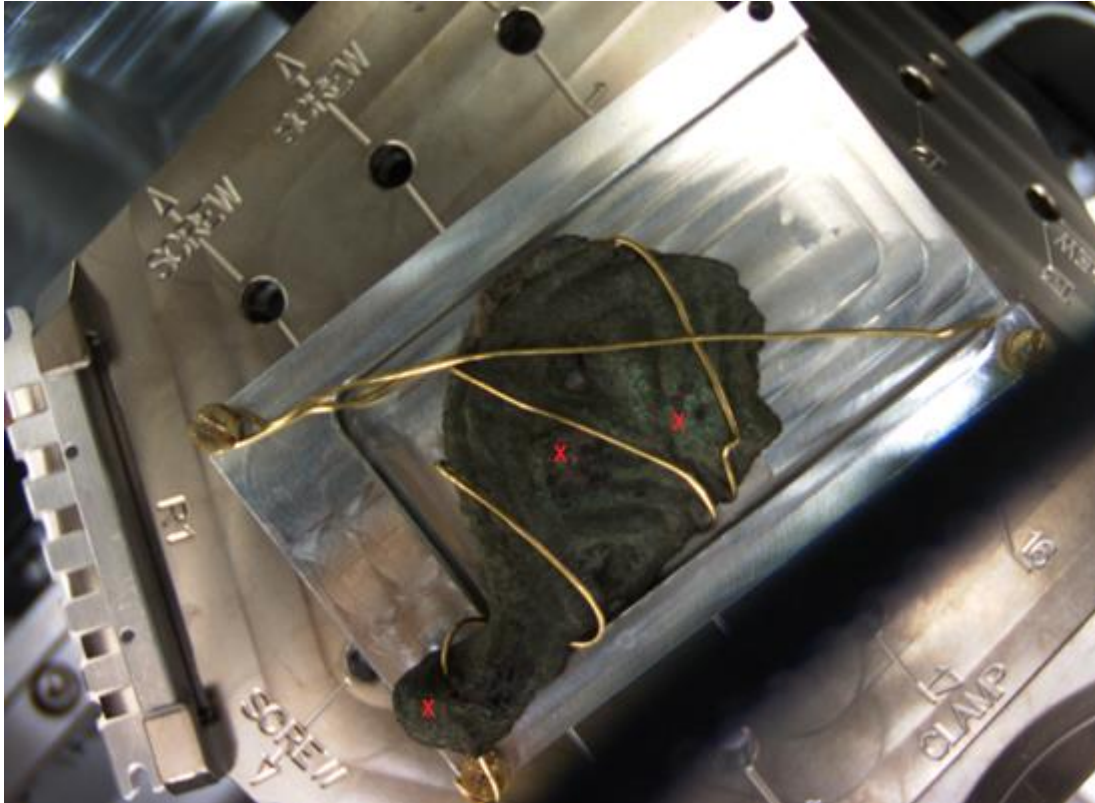
Kuva 77. Röntgenemissiospektri kuvan 73 kohdasta Spectrum 9.



Kuva 78. Röntgenemissiospektri kuvan 73 kohdasta Spectrum 10.

Spektrikohdiksi valitsin keskellä kuvassa vihreänä näkyvän alueen sekä samanlaisen pienemmän alueen ylempää keskeltä. Lisäksi otin paikallisspektrin oranssilla värillä merkitystä isosta hipusta. Ensimmäinen spektri (kuva 76) kuvaa kuvan pienempää vihreää aluetta ja se sisältää runsaasti hapen lisäksi sinkkiä. Myös kuparia, lyijyä sekä piitä löytyy pienemmissä määrin. Isompaa kuvan vihreää aluetta kuvaa toinen spektri (kuva 77). Tästä kohdasta löytyy tasaisin määrin dominoivan hapen lisäksi rautaa, kuparia, piitä, alumiinia ja lyijyä. Viimeinen spektri (kuva 78) sisältää selkeästi eniten kuparia ja pienissä määrin happea.

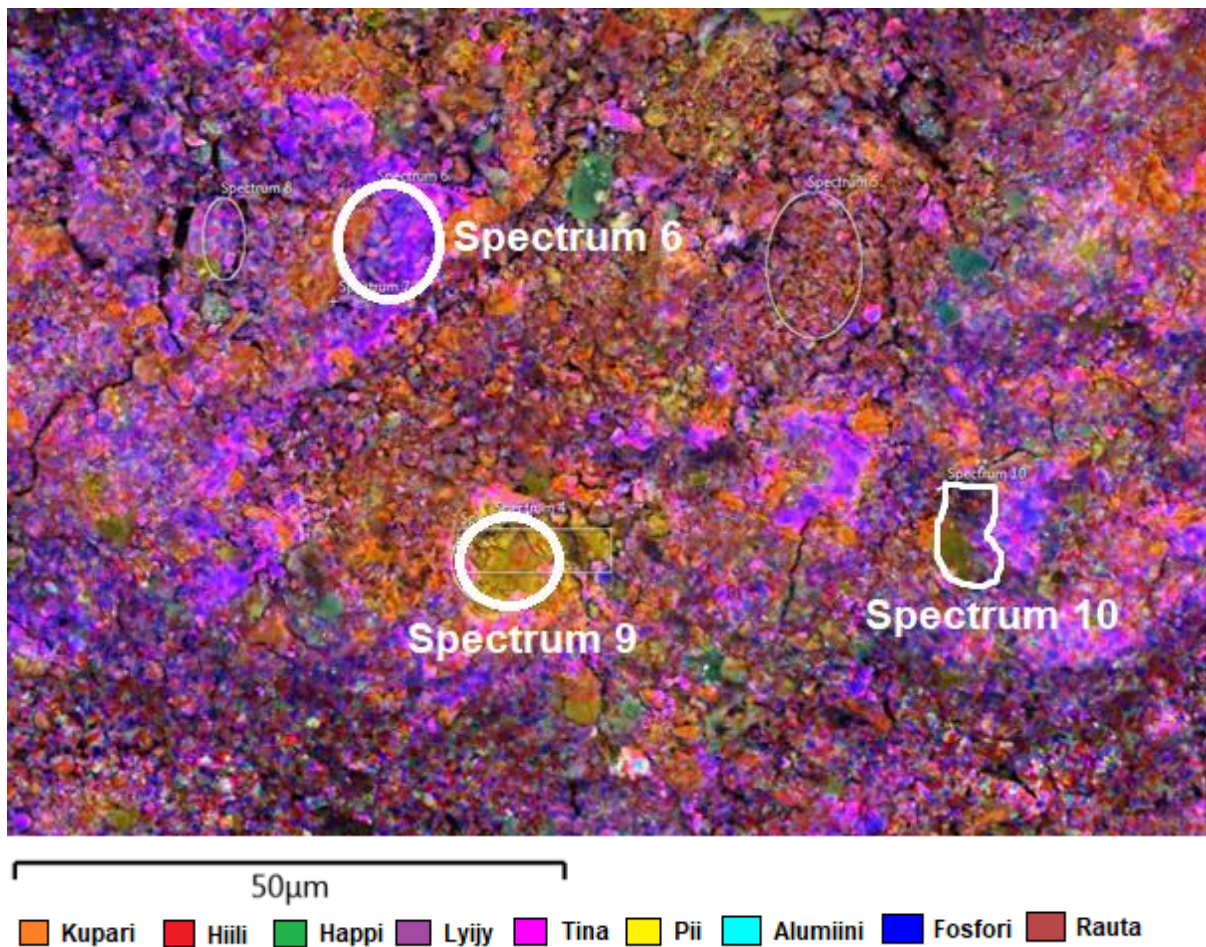
6.4 Alkuaineanalyysit tulokset näytteen kahdeksan yläpinnalle



Kuva 79. Näytteen kahdeksan yläpinta. Mittauskohtina ripustuslenkki, punertava kohta ja vaalean vihreä kohta.

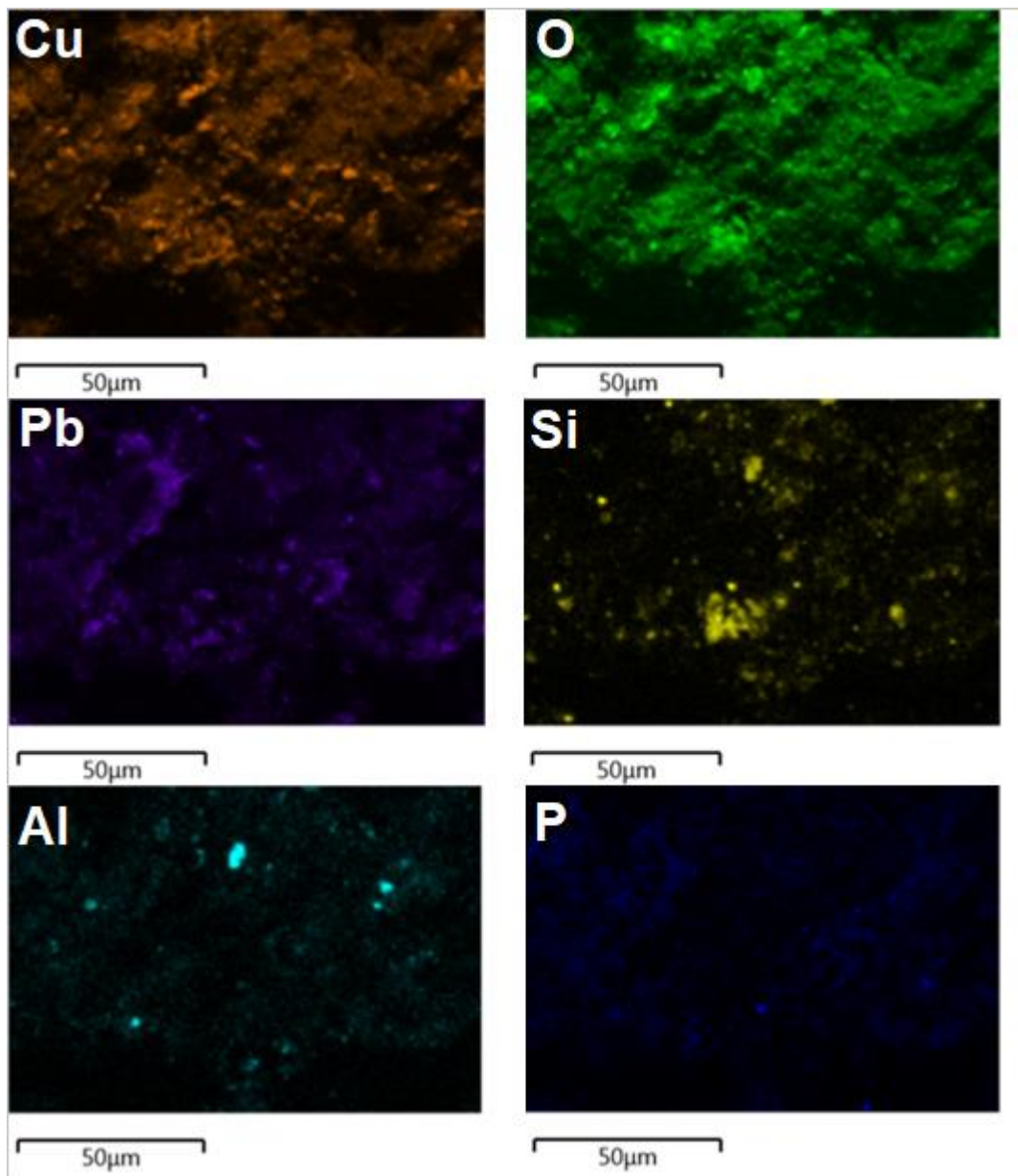
Näytteen yläpinnalla on silmin havaittavia muotoilun merkkejä. Juovat johtavat korun keskelle ja ovat todennäköisesti jatkuneet samalla tavoin korun muihin osiin, jotka ovat katkenneet syystä tai toisesta. Kuvan 79 keskellä nähdään selkeästi ruosteisen värinen, punertava kohta. Punertavan kohdan oikealla puolella on selkeästi vaaleamman vihreä kohta. Alkuainekuvauskohtia ei näy yllä olevassa kuvassa. Alkuainekuvauspaikoiksi valitsin alapinnan tavoin ripustuslenkin, mutta kaksi muuta kohtaa ovat punertava kohta sekä vaalean vihreä kohta.

6.4.1 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan ripustuslenkille

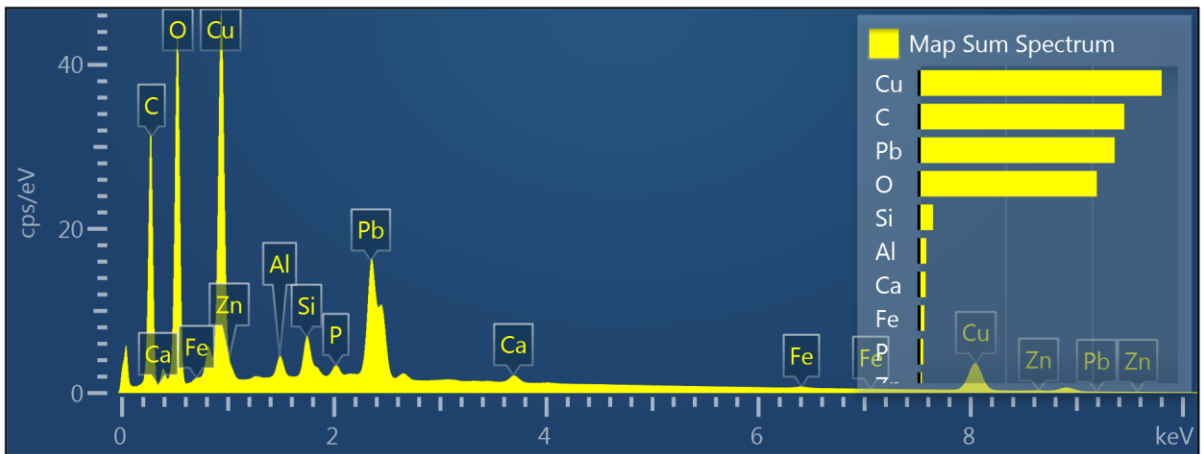


Kuva 80. Yleiskuva näytteen yläpinnan ripustuslenkistä.

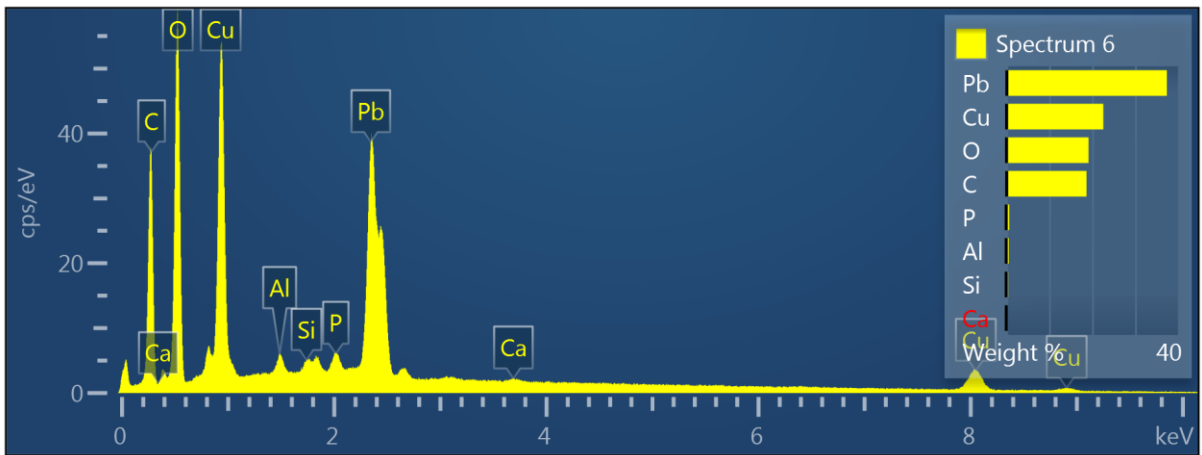
Kuvan 80 yleiskuvassa näkyy paljon eri alkuaineita sekä runsaasti hippuja, jotka ovat kuitenkin vain näytteen röpelöistä pintaa. Vasemmalla näkyy selkeästi lyijyä kuten myös oikealla. Keskellä on kuparia ja piitä. Erilliskuvista (kuva 81) nähdään hiiltä, happea ja kuparia olevan lähes kaikkialla. Lyijyä on myös paljon lukuun ottamatta erilliskuvan tummia kohtia. Pii ja alumiini ovat hippuina, mutta piitä on myös isompi alue keskellä alhaalla. Rautaa ei ole paljon, mutta se on levittäytynyt pistemäisesti melkein kaikkialle. Summaspektrin (kuva 82) kaaviosta nähdään, että ripustuslenkissä on selkeästi eniten neljää alkuainetta: kuparia, hiiltä, happea ja lyijyä. Yläpinnan jokaisessa summaspektrissä olen unohtanut ottaa hiilen pois, mutta kaaviot ovat silti helposti tulkittavia.



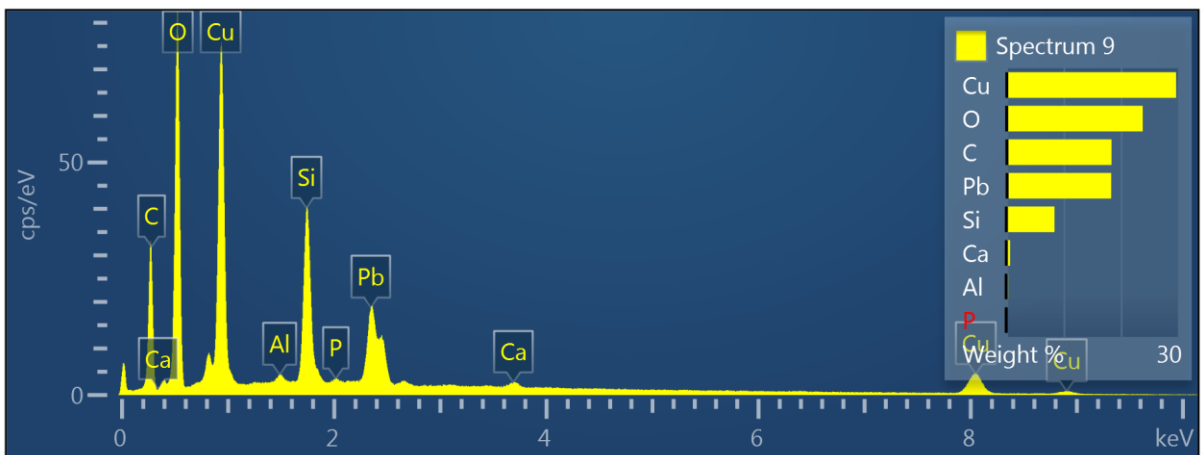
Kuva 81. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 yläpinnalta, riipuksen ripustuslenkistä.



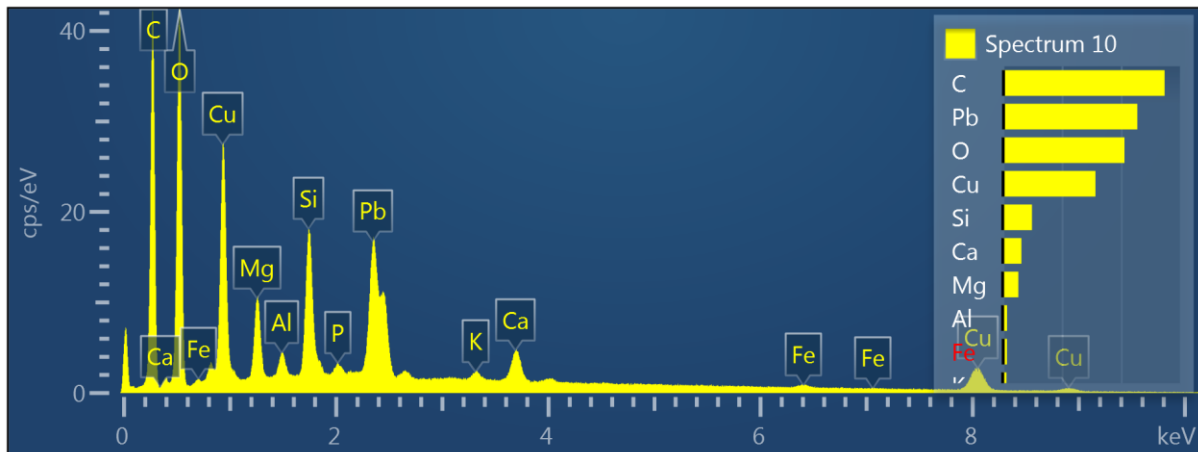
Kuva 82. Summaspektri yläpinnan ripustuslenkistä.



Kuva 83. Röntgenemissiospektri kuvan 80 kohdasta Spectrum 6.



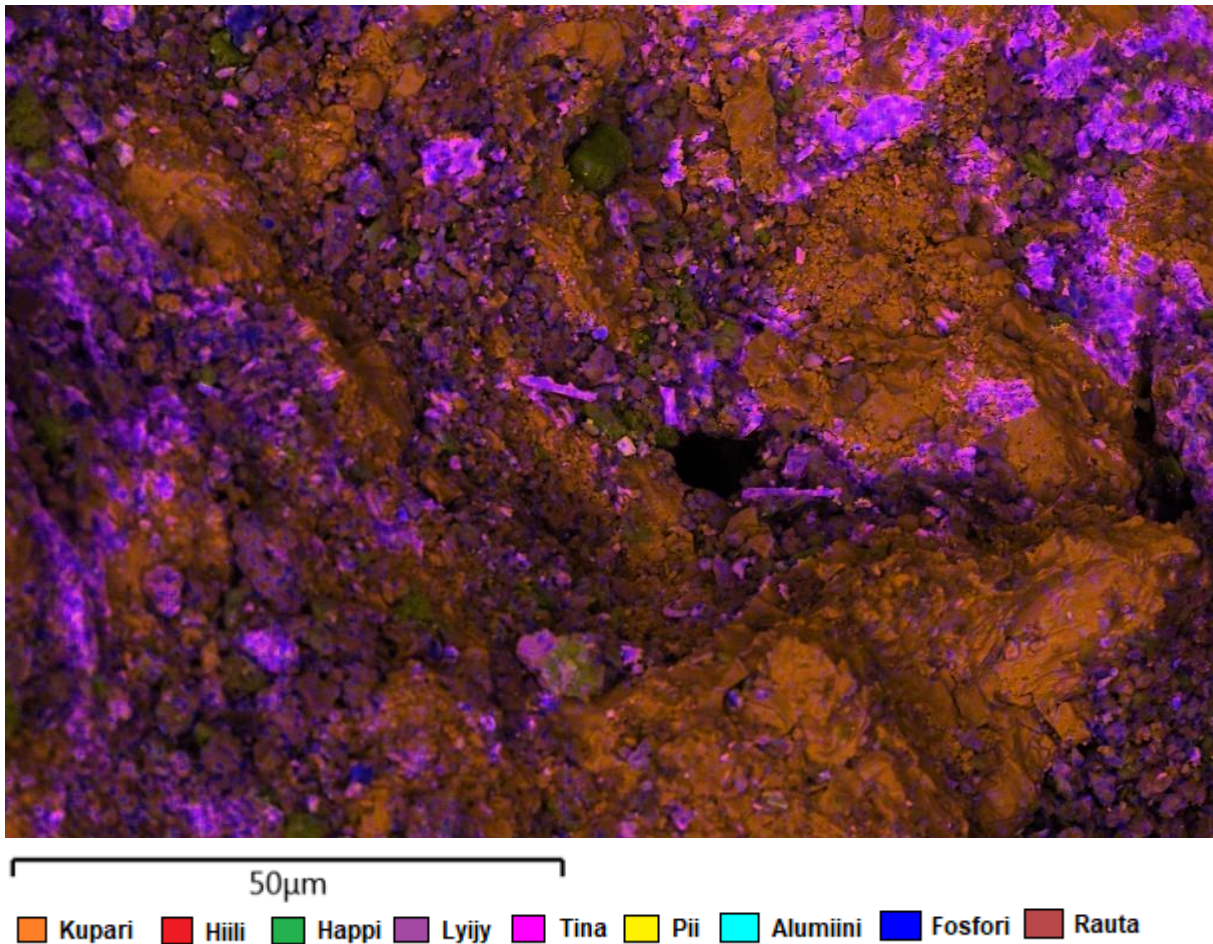
Kuva 84. Röntgenemissiospektri kuvan 80 kohdasta Spectrum 9.



Kuva 85. Röntgenemissiospektri kuvan 80 kohdasta Spectrum 10.

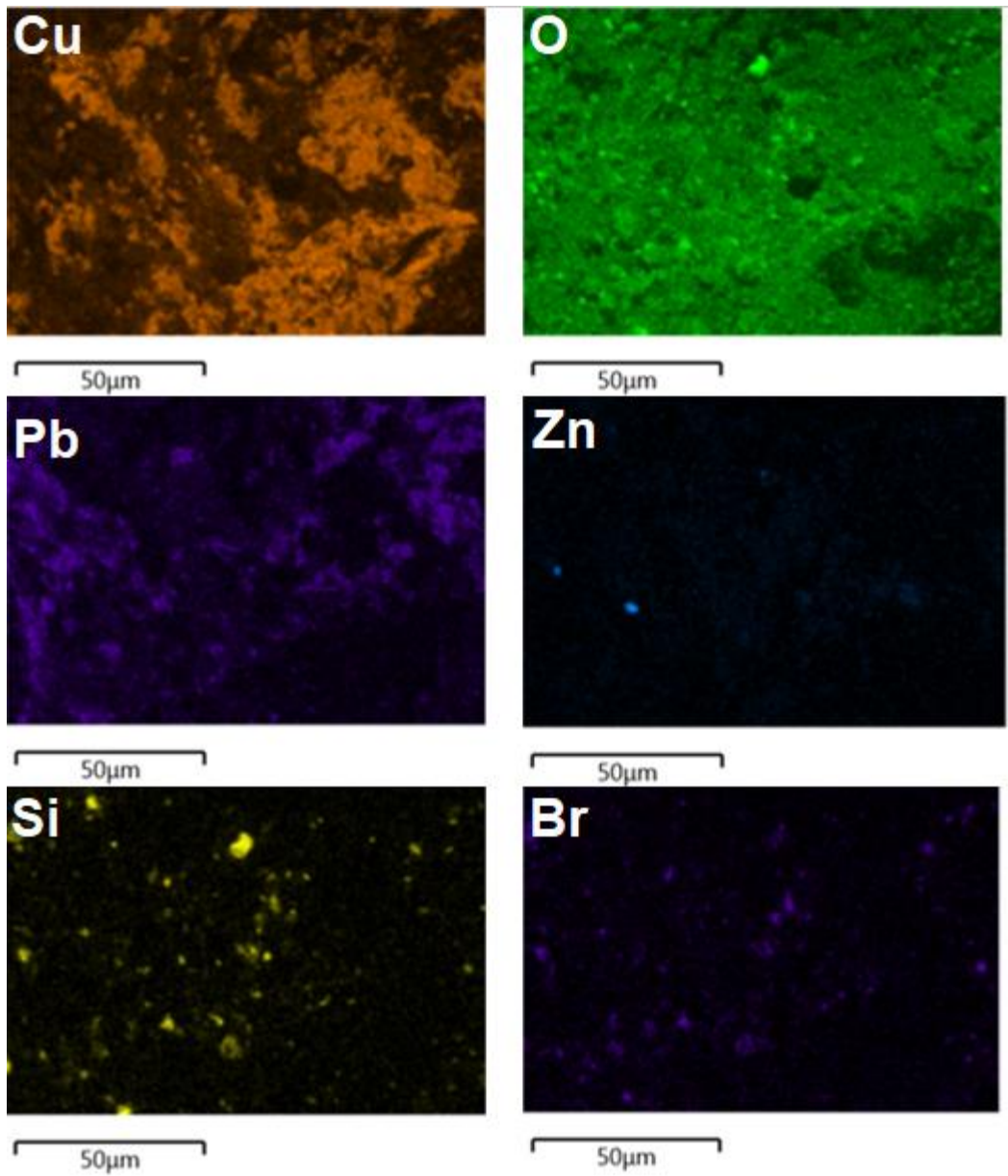
Spektrejä otin ripustuslenkistä erittäin monta, kuten näkyy kuvassa 80. Kaikkia spektrejä ei tässä yhteydessä käyty tarkasti lävitse. Ensimmäinen spektri (kuva 83) on otettu keskellä vasemmalla olevasta alueesta (kuvassa violetti väri). Siitä löytyi lyijyä, kuparia, happea ja hiiltä. Toinen spektri (kuva 84) on kuvassa kellertävänä näkyvästä kohdasta yleiskuvan keskeltä alhaalta. Siitä löytyi edellisen spektrin alkuaineiden lisäksi piitä merkittävä määrä. Kolmas spektri (kuva 85) on kuvan oikealla puolella olevasta tummanvihreän ja liilan väreillä merkityltä alueelta. Siitä löytyi niin ikään myös hiiltä, lyijyä, happea ja kuparia. Lisäksi pieniä määriä piitä, kalsiumia ja magnesiumia.

6.4.2 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan punertavalle kohdalle

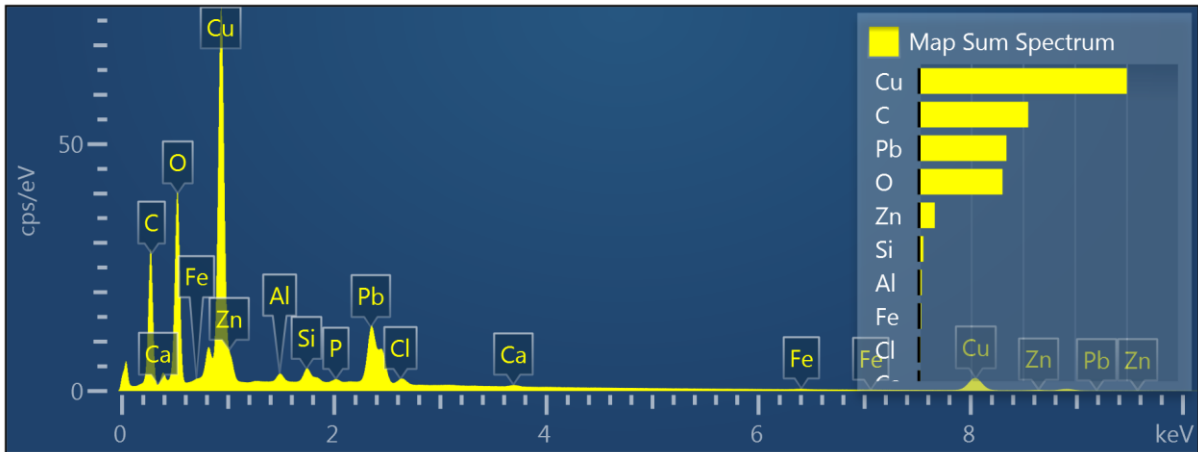


Kuva 86. Yleiskuva näytteen yläpinnan punertavasta kohdasta.

Kuvassa 86 hallitsevina alkuaineina nähdään lyijyä sekä kuparia. Melkein keskellä kuvaa voidaan erottaa reikä, joka näkyy mustana kuvassa. Erillisistä alkuainekuvista (kuva 87) voidaan todeta samat tulokset. Happea on kaikkialla, kuten myös hiiltä ja kuparia. Lyijyä on myös runsaasti lukuun ottamatta oikeaa alakulmaa. Piitä on hippuina siellä täällä, kuitenkin yksi suurempi hippu löytyy kuvan keskeltä. Summaspektrin (kuva 88) tulokset ovat varsin selvät: eniten on kuparia, hiiltä, lyijyä, happea ja todella vähän sinkkiä. Muiden alkuaineiden määrät ovat erittäin minimaalisia. Huomattavaa yleiskuvassa on myös se, että lähellä aukkoa näyttäisi olevan jonkinlaista kiderakennetta reiän reunoilla (kuvassa liilan väriset tikkumaiset muodot). Erilliskuvien perusteella ne olisivat lyijyä.

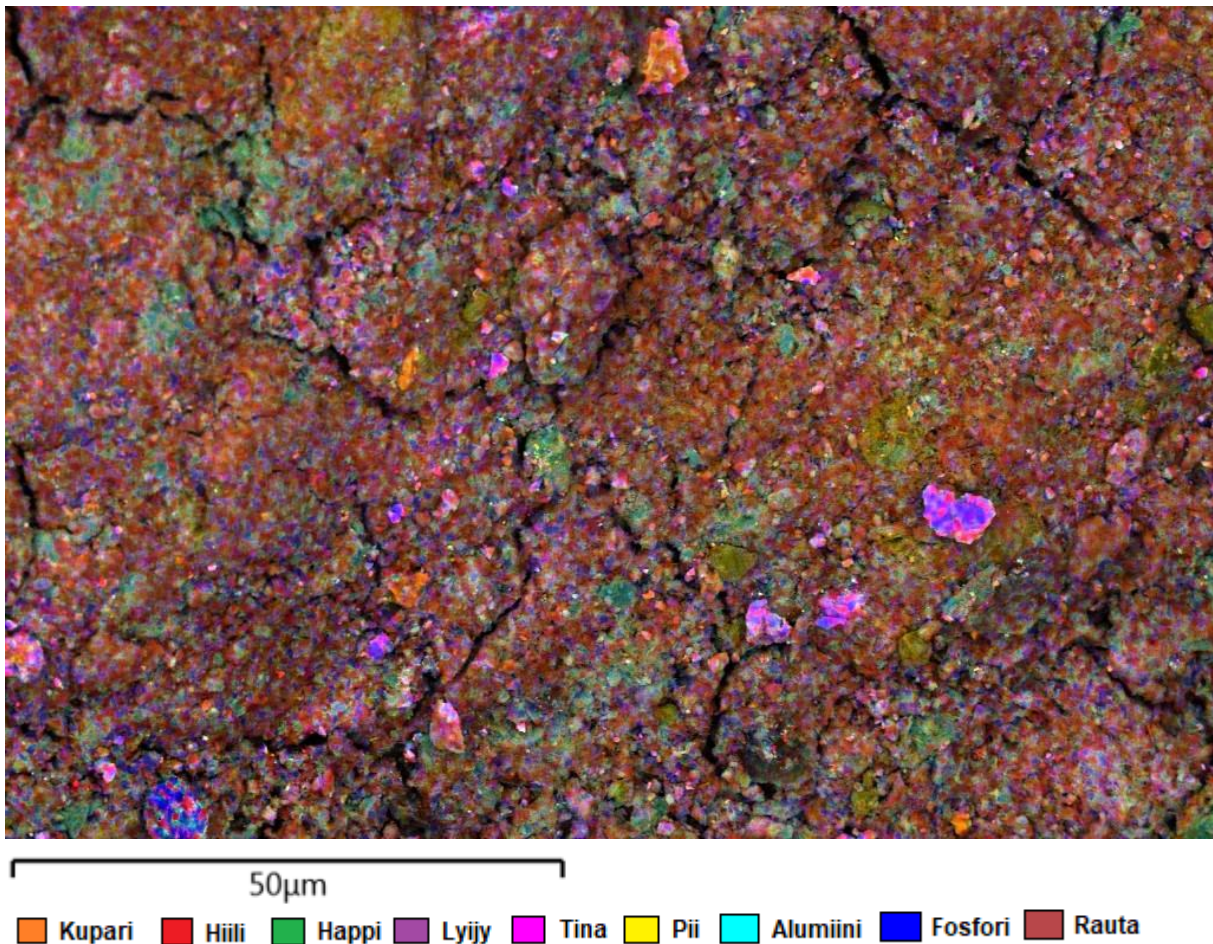


Kuva 87. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 yläpinnalta, riipuksen punertavasta kohdasta.



Kuva 88. Summaspektri näytteen yläpinnan punertavasta kohdasta.

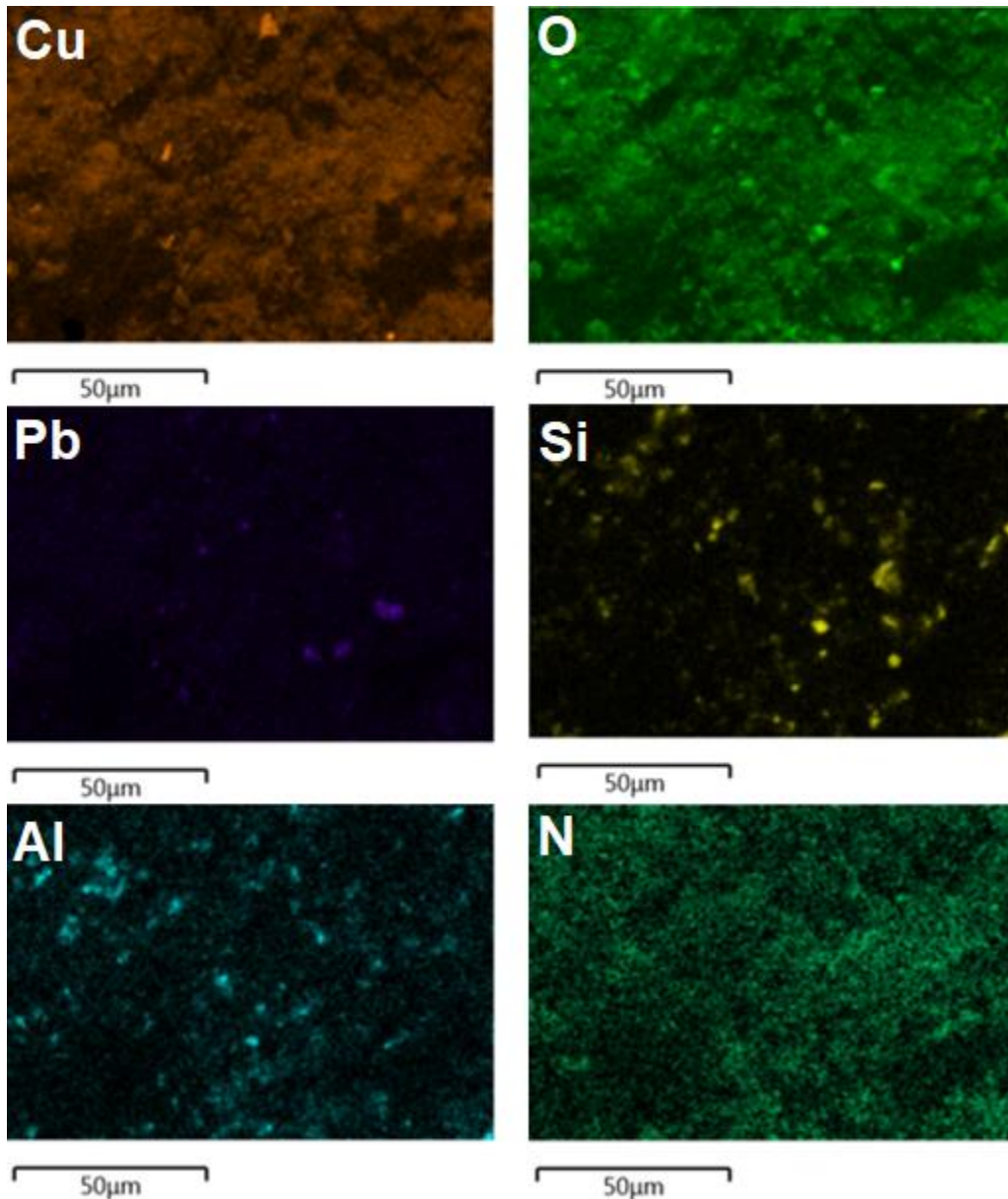
6.4.3 Alkuaineanalyysit näytteen kahdeksan yläpinnan vihertävälle kohdalle



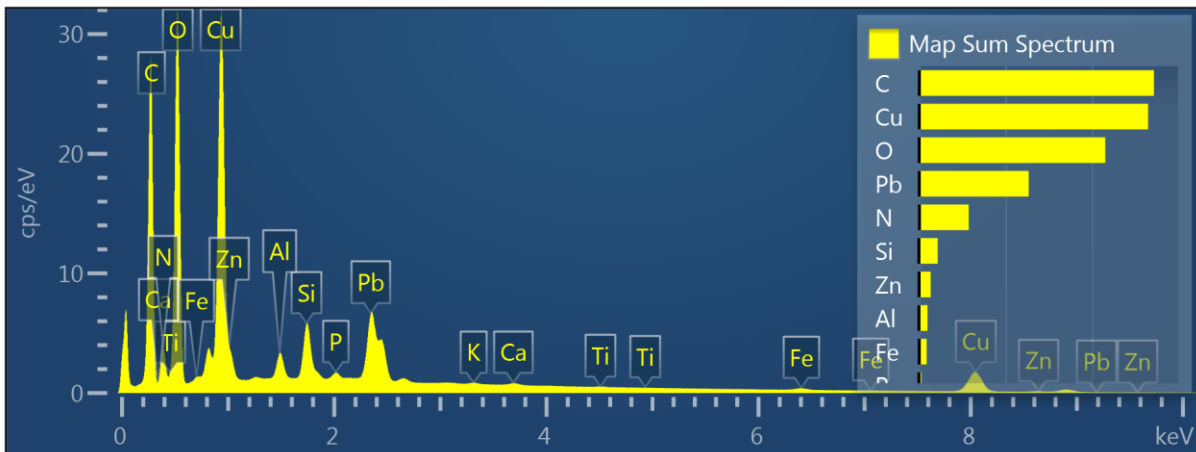
Kuva 89. Yleiskuva näytteen vihertävästä kohdasta.

Kuvan 89 alkuainekoostumus ei juurikaan eroa yläpinnan aiempiin kuviin verrattuna. Hiiltä, happea ja kuparia havaitaan lähes kaikkialla. Joitain lyijyhippuja löytyy esimerkiksi kuvan 89

vasemmalta alhaalta ja keskeltä oikealla. Kuva vaikuttaa olevan kuitenkin vähän epätarkempi aiempiin verraten ja sen huomaa siitä, että esimerkiksi hipuissa näkee pikselöitymistä. Mikäli olisin mitannut tätä kohtaa kauemmin, olisi lopputuloksena ollut tarkempi kuva, mutta todennäköisesti lähes samat lopputulokset. Alkuaineiden erilliskuvista (kuva 90) huomataan typpeä melkein kaikkialla kuvassa. Lopputulokset nähdään summaspektristä (kuva 91), jonka kaavion mukaan dominoivat alkuaineet ovat jälleen hiili, happi, kupari ja lyijy. Myös typpeä löytyi tästä kohtaa merkittävä määrä.



Kuva 90. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 8 yläpinnalta, riipuksen vihertävästä kohdasta.



Kuva 91. Summaspektri näytteen yläpinnan vihertävästä kohdasta.

6.5 Alkuaineanalyysin tulokset näytteen yhdeksän alapinnalle

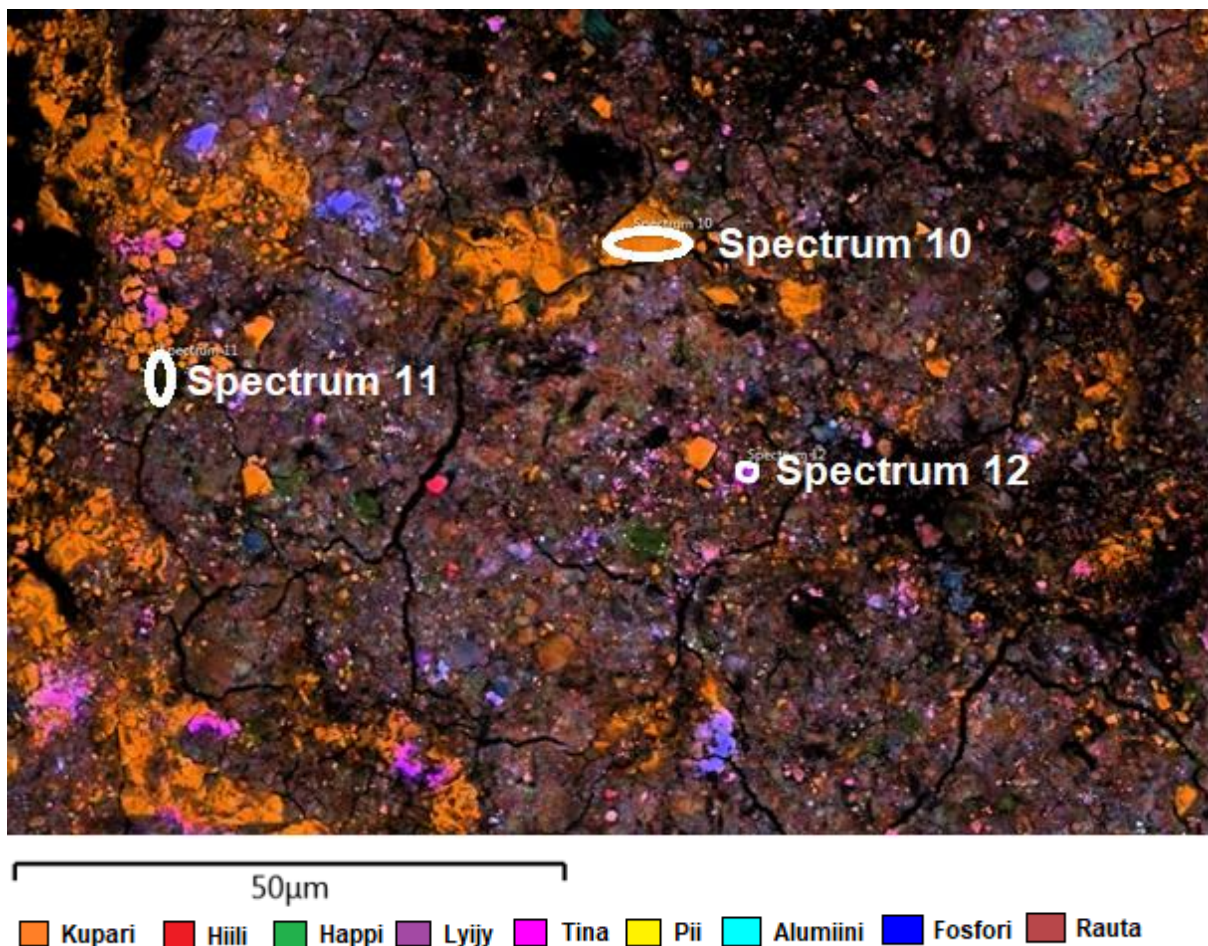
Näyte 9 on myös riipus. Tämä näyte on säilynyt suhteellisen ehjänä aikojen läpi. Yläpinnalla korussa on suoria juovia, jotka menevät keskellä ristiin ja reunoilla juovat piirtävät ympyrät. Alapinnalla ei näy kuviointia, mutta kuten kuvassa 92 huomataan, niin kahdesta kohtaa on selkeästi kulunut pintaa syystä tai toisesta.



Kuva 92. Näytteen yhdeksän alapinta. Mittauskohtina pieni läikkä, iso läikkä ja tasainen alue niiden välillä.

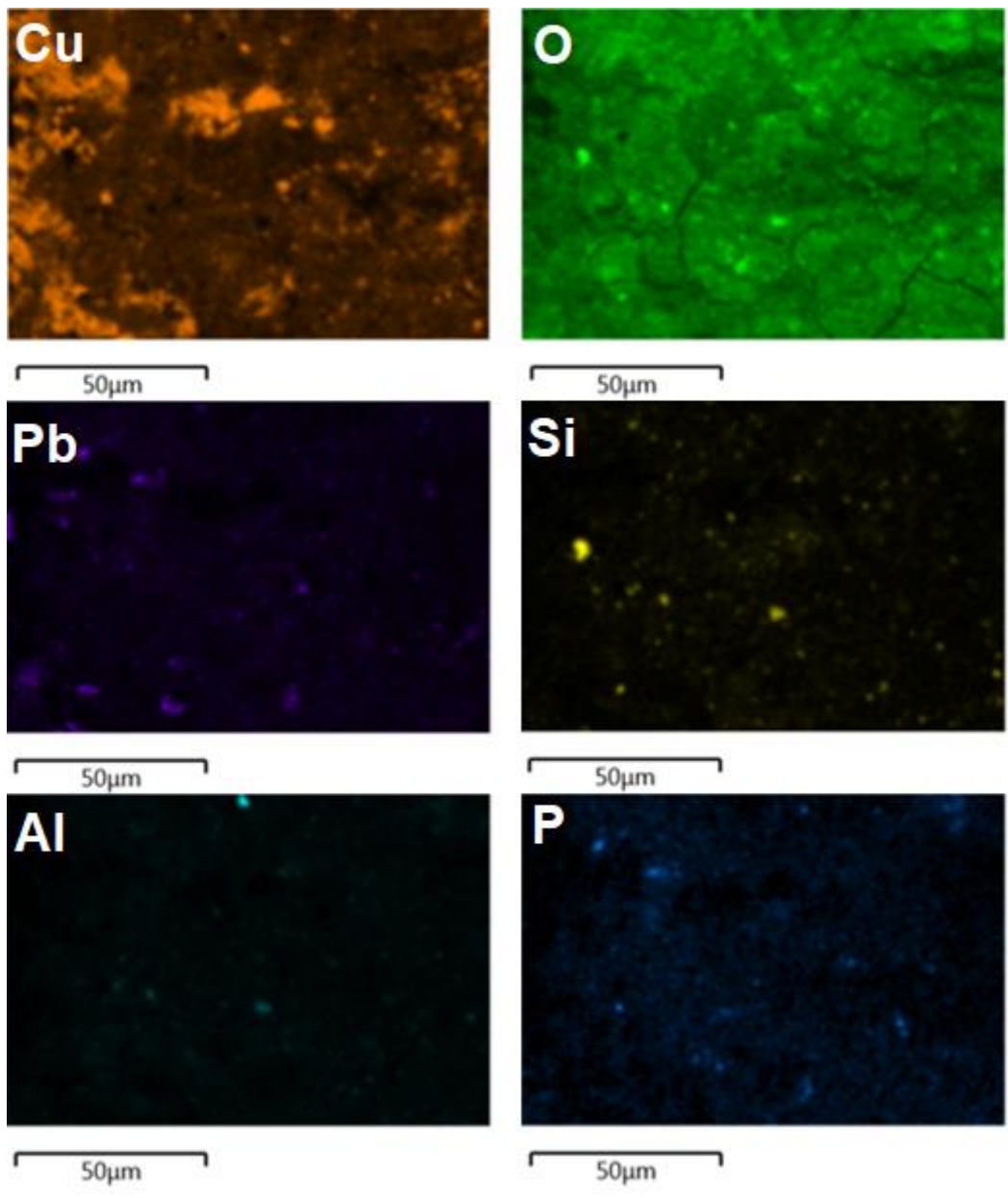
Näytteen 9 alapinnan alkuaineanalyysin kuvauspaikoiksi valitsin ripustuslenkin, molemmat läikät sekä läikkien välissä olevan tasaisen alueen (kuva 92). Käyn tuloksissa läpi kuitenkin vain isomman läikän tulokset, sillä tulokset eivät paljon eronneet läikkien kohdalla toisistaan. Lisäksi isomman läikän tutkimuksessa otin paikallisspektrejä.

6.5.1 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan ripustuslenkille

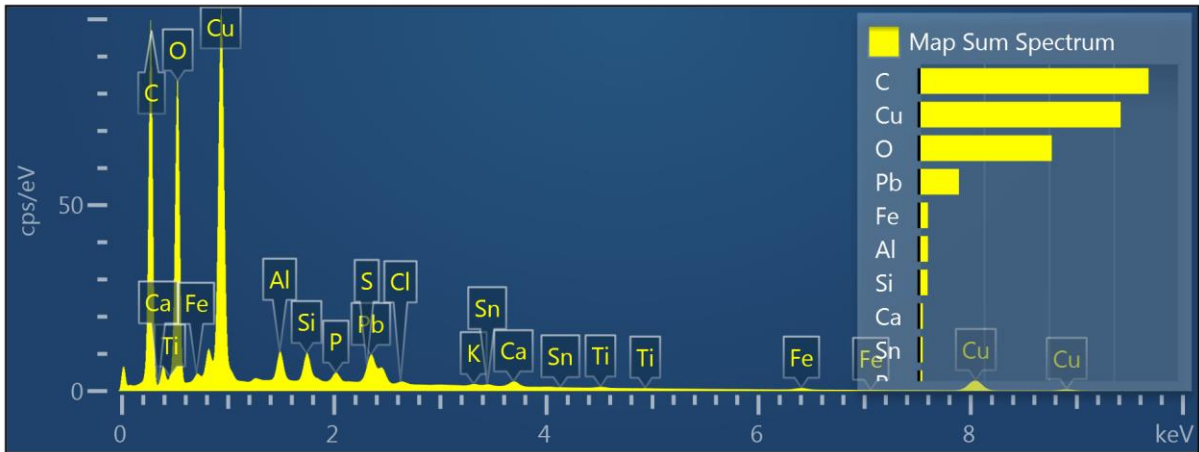


Kuva 93. Yleiskuva näytteen alapinnan ripustuslenkistä.

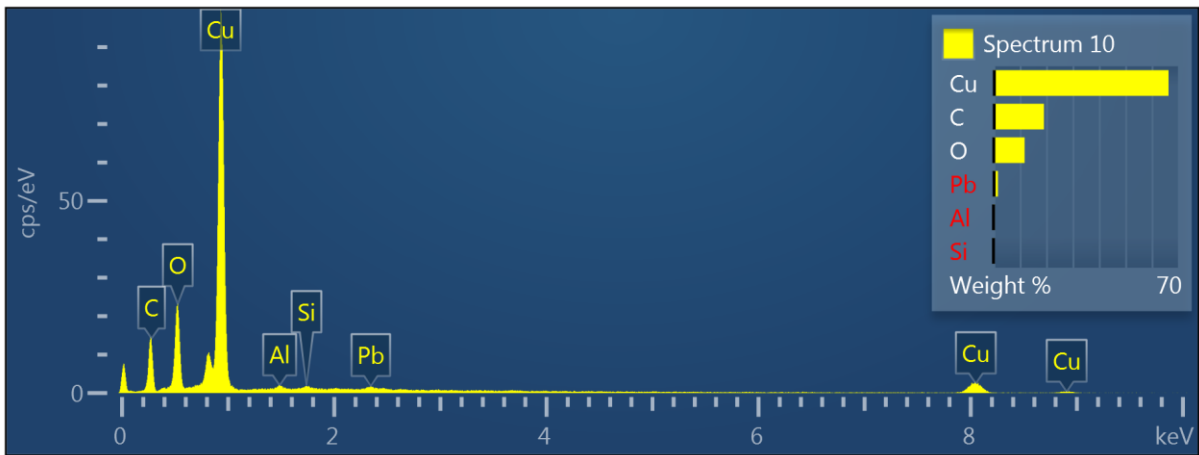
Yleiskuvasta (kuva 93) nähdään kuparia ja lyijyä pieninä alueina. Erilliskuvista (kuva 94) voidaan todeta nämä paikat. Piitä havaitaan hippuina siellä täällä. Summaspektristä (kuva 95) nähdään kuvantamiskohdan sisältävän myös alumiinia, rautaa ja piitä. Eniten on kuitenkin kuparia, hiiltä ja happea.



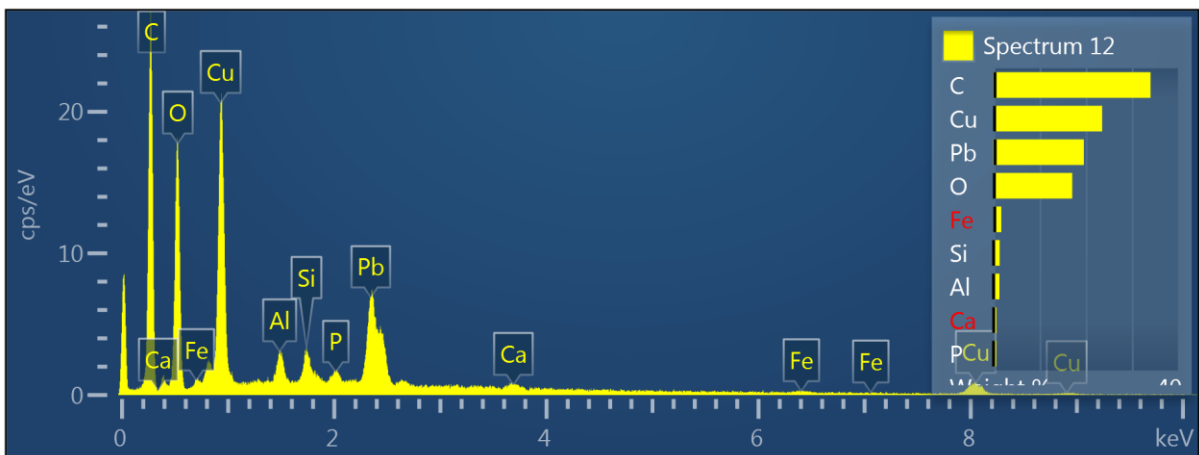
Kuva 94. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 alapinnalta, riipuksen ripustuslenkistä.



Kuva 95. Summaspektri alapinnan ripustuslenkissä.



Kuva 96. Röntgenemissiospektri kuvan 93 kohdasta Spectrum 10.

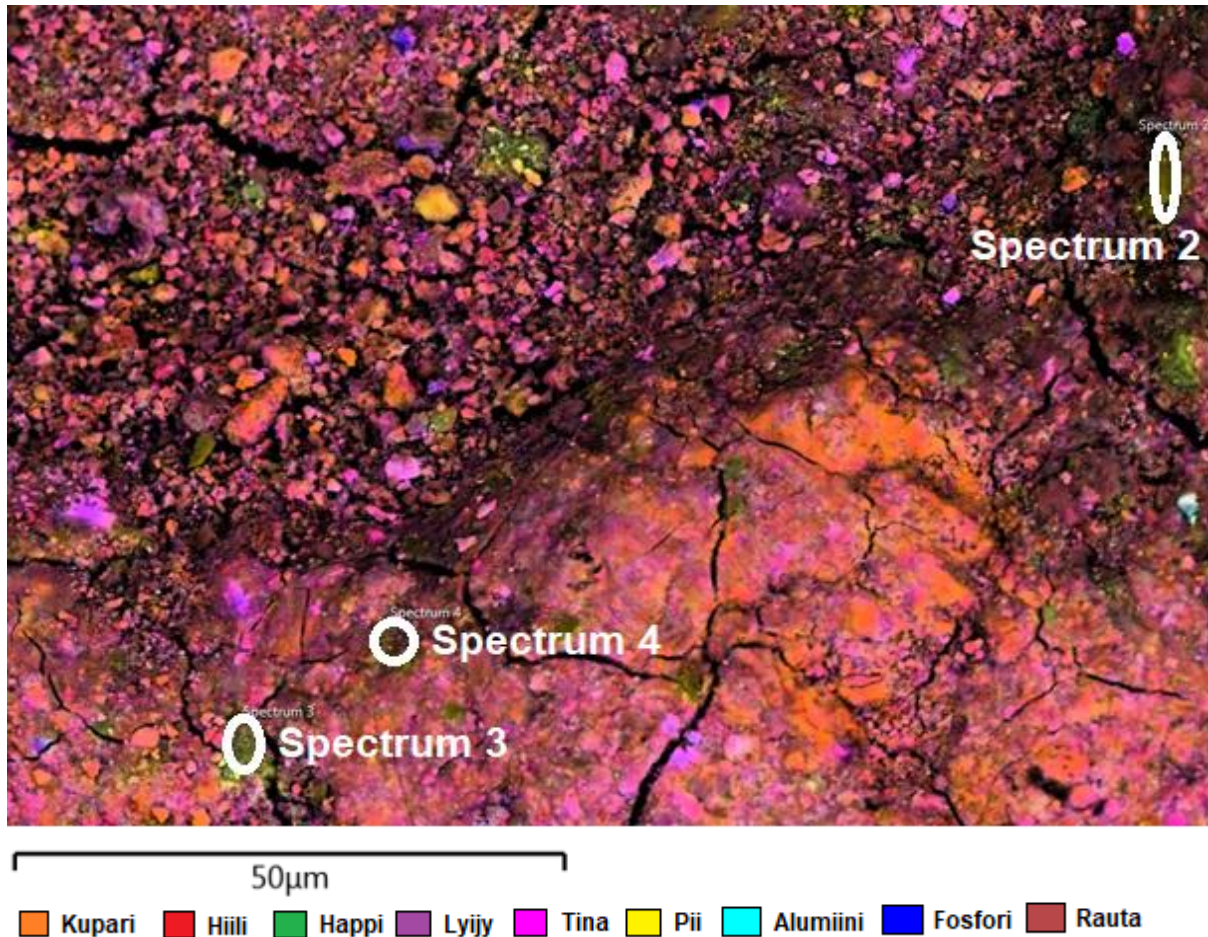


Kuva 97. Röntgenemissiospektri kuvan 93 kohdasta Spectrum 12.

Spektripaikkoja näkyy yleiskuvassa kolme kappaletta, mutta kahta vain tarkastellaan. Spektri 11 on mustan värin kohdalla eikä tuottanut mitään mielekästä tulosta. Ensimmäisessä

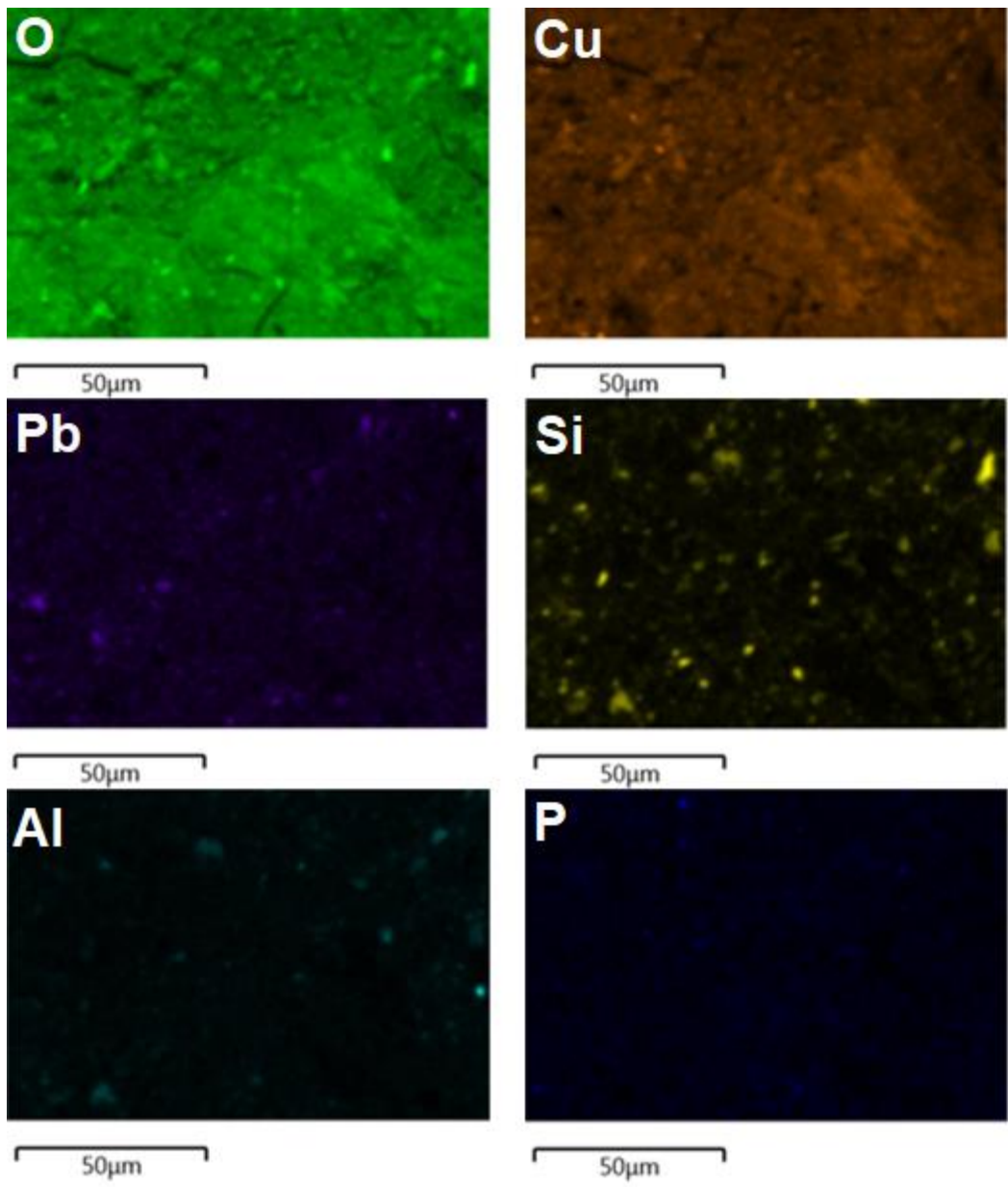
spektrissä (kuva 96) on selkeästi eniten kuparia ja sen lisäksi vähän hiiltä ja happea. Toisessa paikallisspektrissä (kuva 97) löytyy kuparin, hiilen ja hapen lisäksi merkittävä määrä lyijyä.

6.5.2 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan isolle läikälle

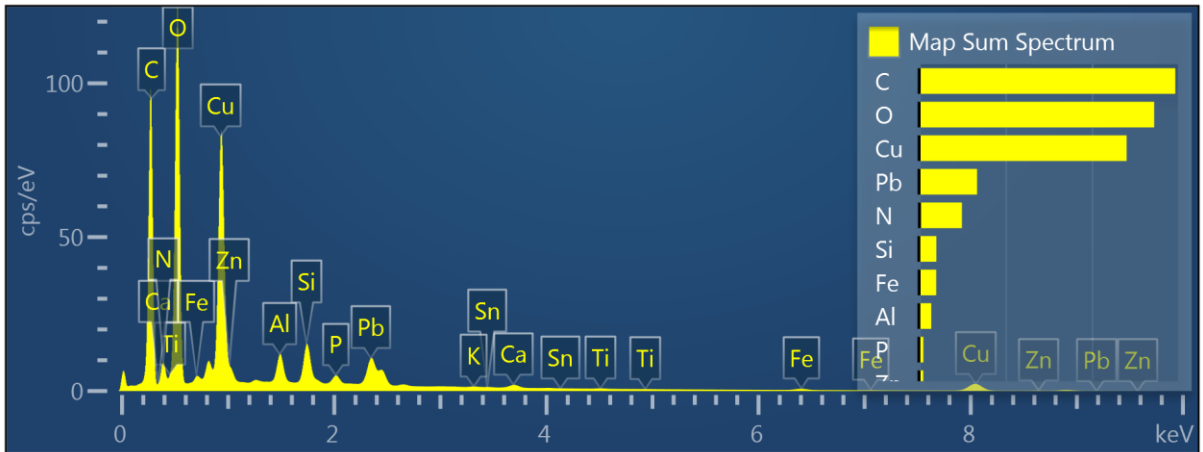


Kuva 98. Yleiskuva näytteen alapinnan isosta läikkäkohdasta.

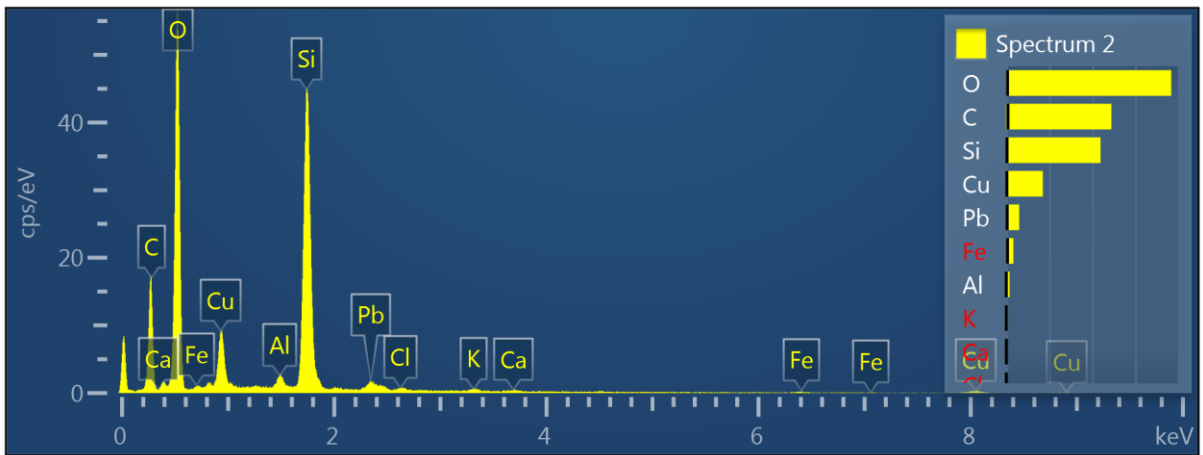
Kuvan 98 yleiskuvassa nähdään kahta erilaista pinnan rakennetta läikkäkohdassa. Ylempää kuvassa on selvästi enemmän röpelöisempää, kun taas alempana kuvassa on paljon sileämpää pinnan rakennetta. Molemmissa kuitenkin alkuaineet ovat pitkälti samanlaiset. Hiili ja kupari hallitsevat kuvaa. Paikka paikoin näkyy kuitenkin kellertävän vihreitä läikkiä ja hippuja. Erilliskuvista (kuva 99) nähdään lyijyä olevan lähes kaikkialla, joissain vähän tummempina kohtina kuin muualla. Hiiltä, happea ja kuparia on kaikkialla. Pii on hippuina ympäri kuvaa. Tinaa näkyy myös erittäin pieninä määrinä. Summaspektrin (kuva 100) tuloksista nähdään lyijyä ja typpeä olevan paljon.



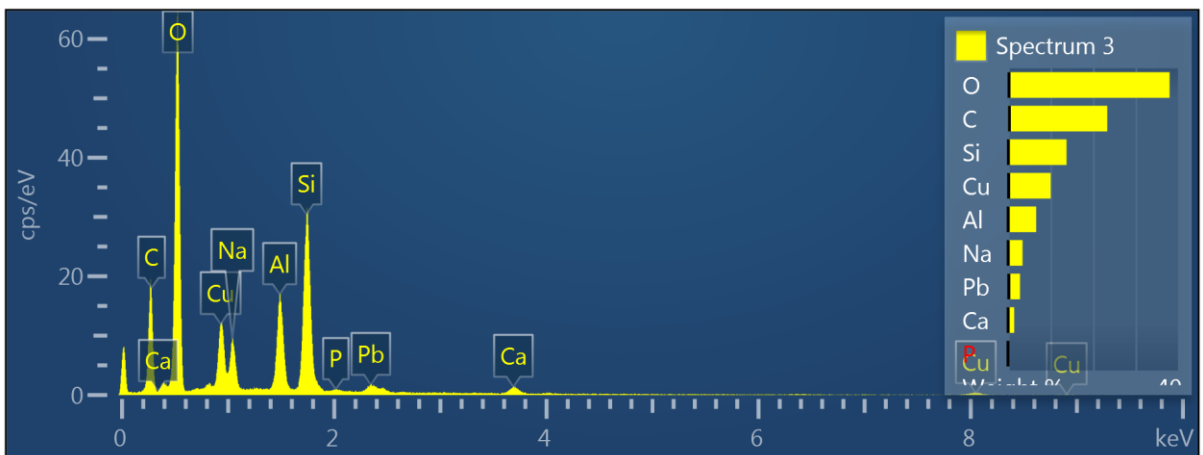
Kuva 99. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 alapinnalta, riipuksen isosta läikkäkohdasta.



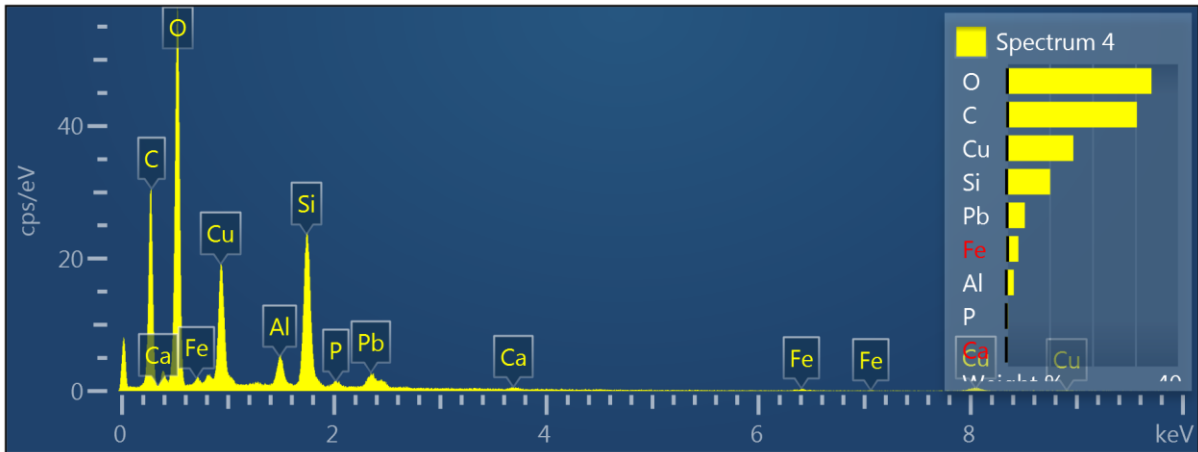
Kuva 100. Summaspektri näytteen isolle läikkäkohdalle.



Kuva 101. Röntgenemissiospektri kuvan 98 kohdasta Spectrum 2.



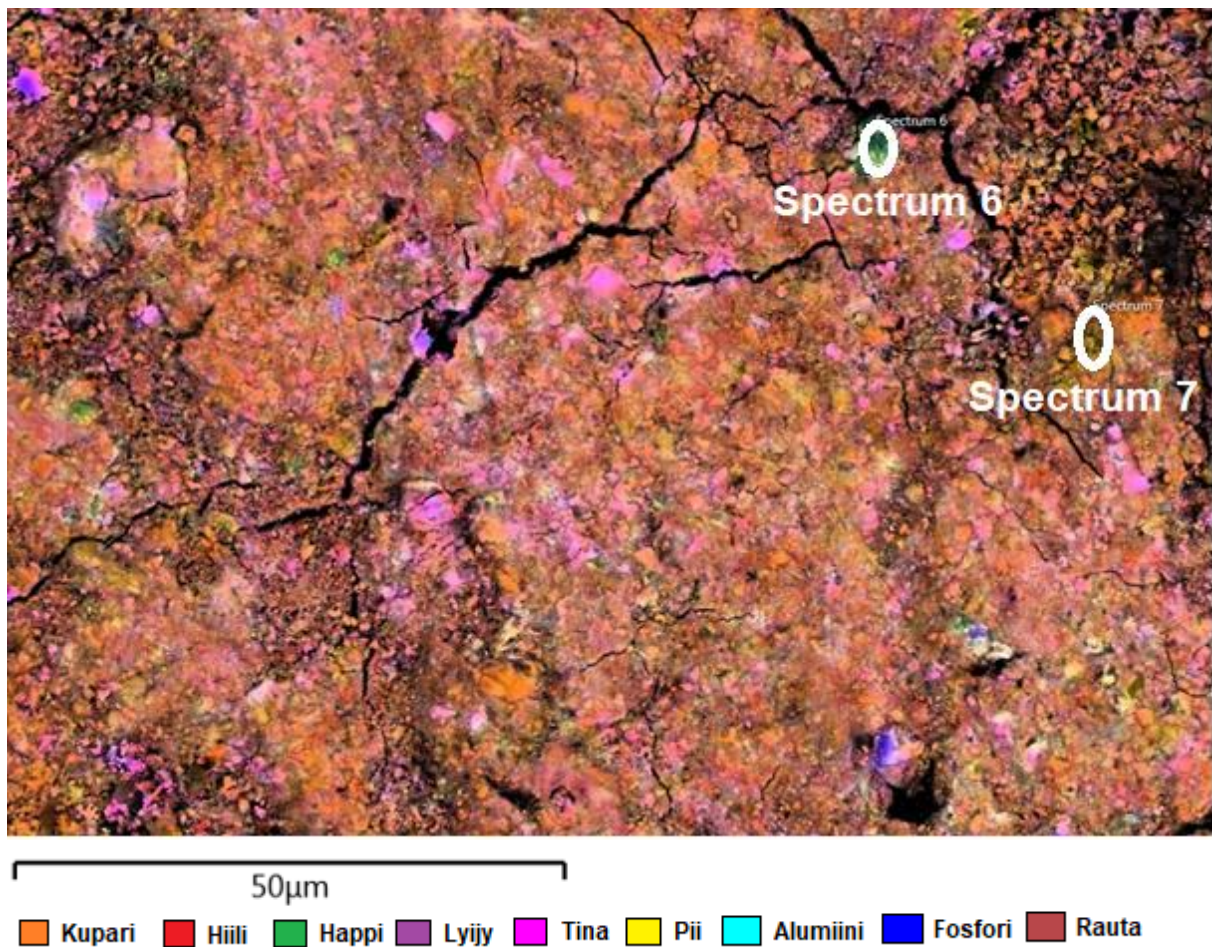
Kuva 102. Röntgenemissiospektri kuvan 98 kohdasta Spectrum 3.



Kuva 103. Röntgenemissiospektri kuvan 98 kohdasta Spectrum 4.

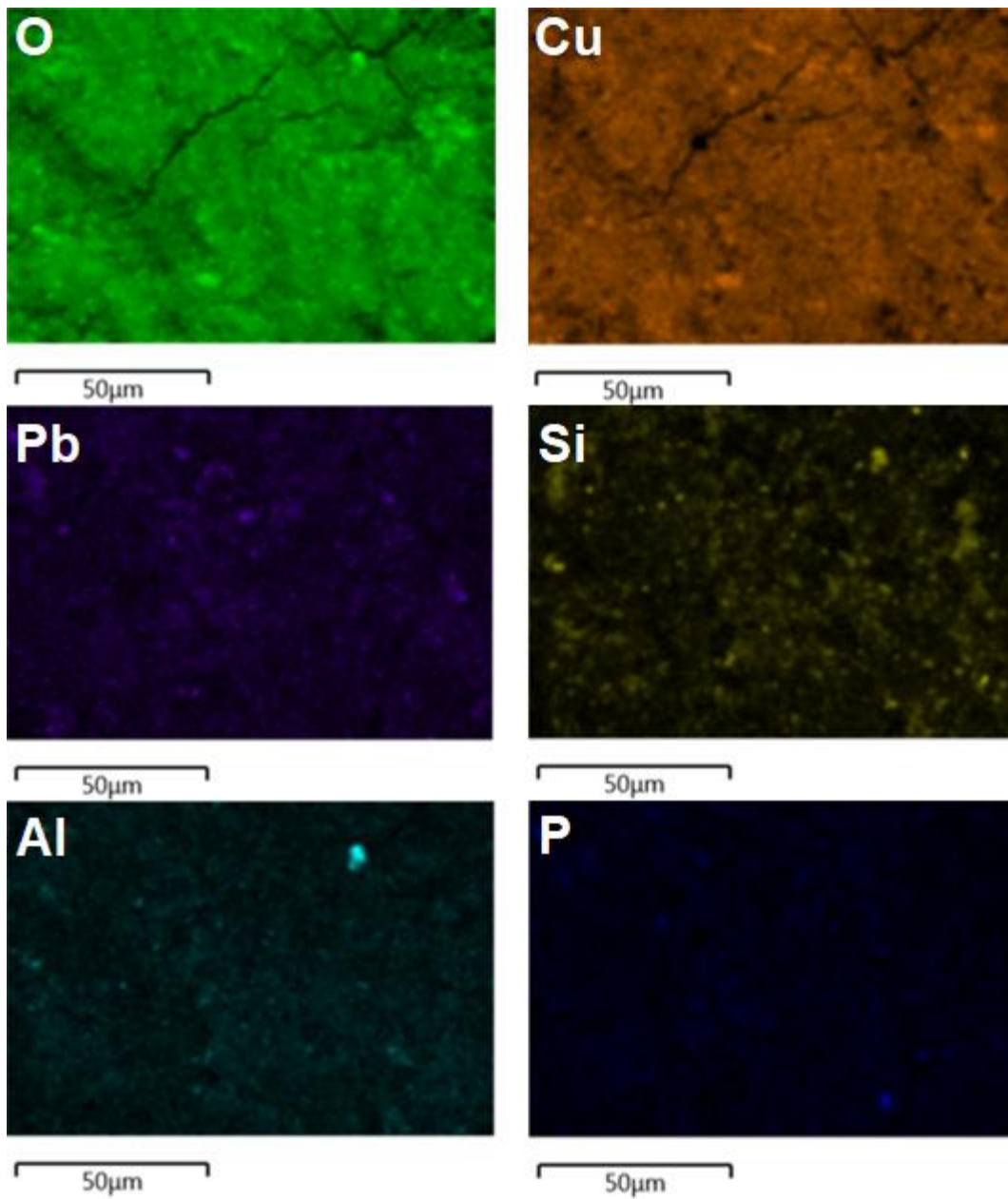
Paikallisspektripaikoiksi valikoituivat kohdat, joissa oli kellertävän vihreää yleiskuvassa. Jokaisesta paikallisspektristä (kuvat 101-103) saatiin kutakuinkin samat lopputulokset. Hiilen, hapen ja kuparin lisäksi kohdista löytyi piitä mainittava määrä. Kaikissa spektreissä oli myös pieni määrä lyijyä.

6.5.3 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän alapinnan tasaiselle kohdalle

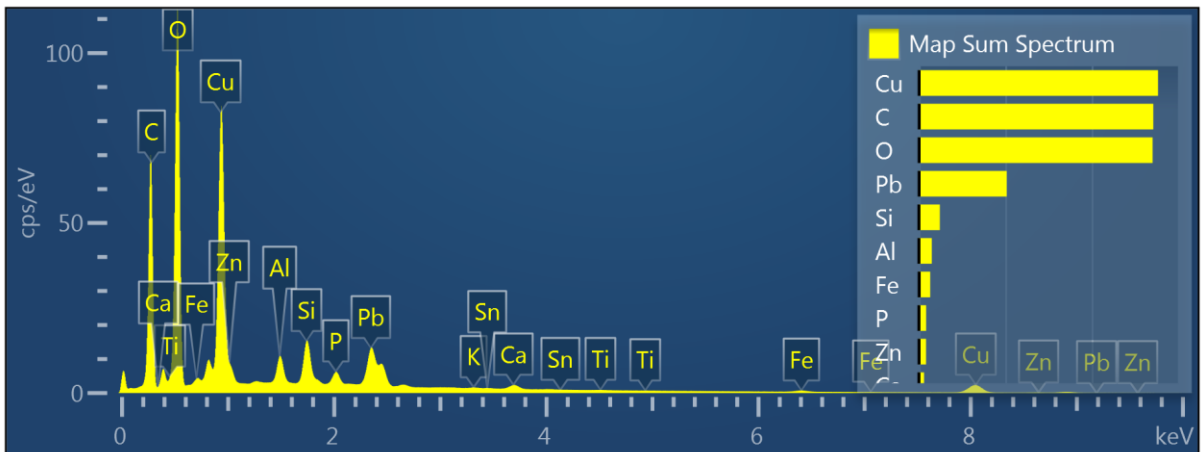


Kuva 104. Yleiskuva näytteen alapinnan tasaisesta kohdasta.

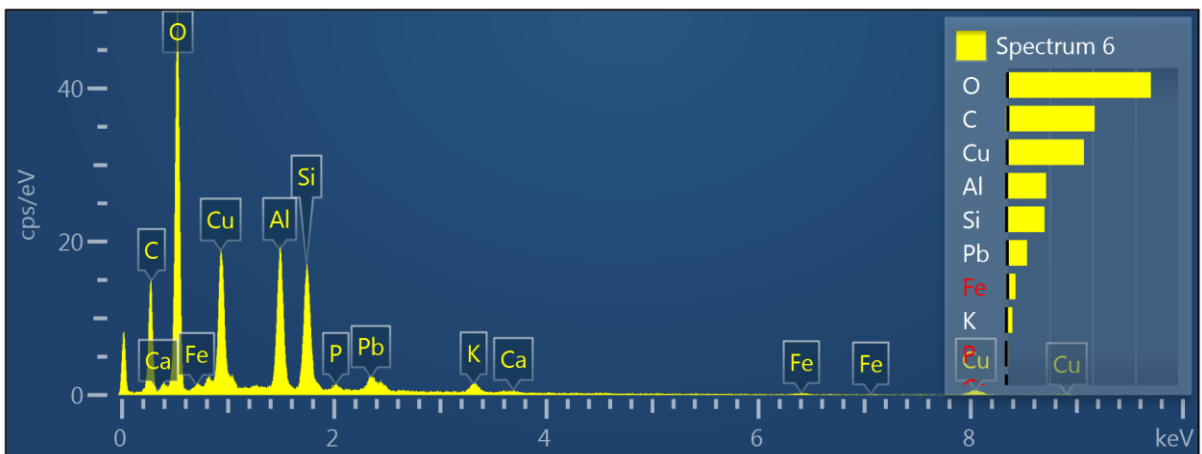
Kuvassa 104 nähdään kuparia ja hiiltä kaikkialla. Pieninä poikkeuskohtina näkyy ylhäällä oikealla vihreä läikkä sekä oikealla kellertävä läikkä. Näistä otettiin erikseen paikallisspektrit. Erilliskuvista (kuva 105) havaitaan hiiltä, happea ja kuparia olevan kaikkialla. Lyijyä on myös runsaasti. Summaspektristä (kuva 106) havaitaan kuparin, hiilen ja hapen suuri pitoisuus tässä kohtaa näytettä. Lyijyä löytyy myös huomattava määrä ja piitä esiintyy vähäisesti.



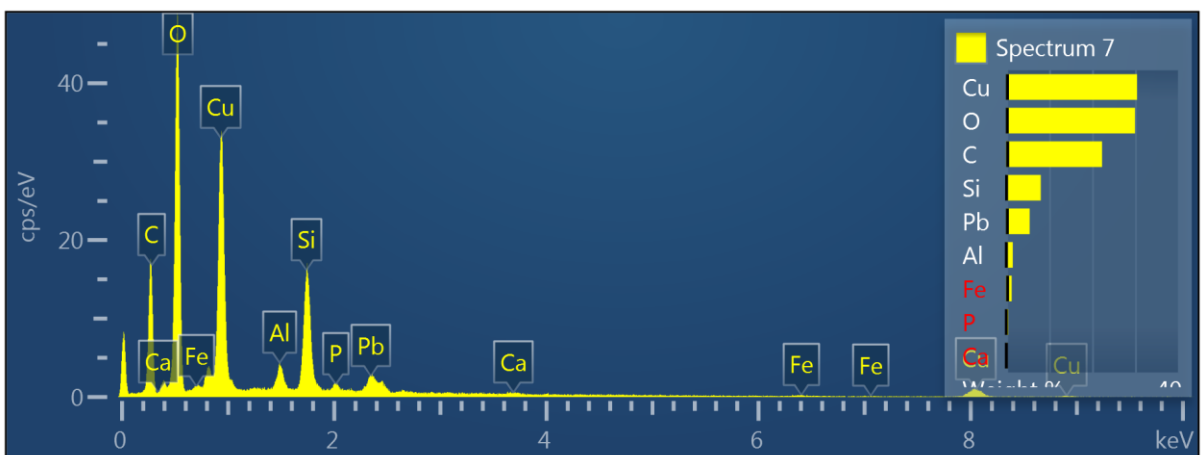
Kuva 105. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 alapinnalta, riipuksen tasainen kohta.



Kuva 106. Summaspektri näytteen alapinnan tasaiselle kohdalle.



Kuva 107. Röntgenemissiospektri kuvan 104 kohdasta Spectrum 6.



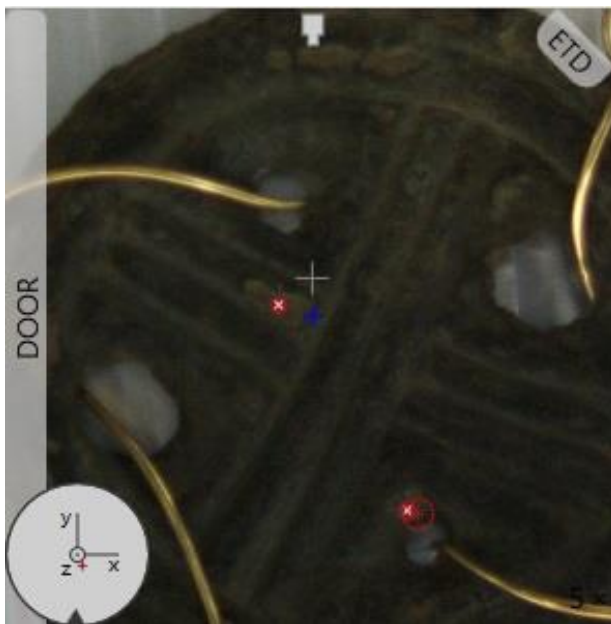
Kuva 108. Röntgenemissiospektri kuvan 104 kohdasta Spectrum 7.

Spektripaikoiksi valitsin tässä kohtaa näytettä kuvan 104 vihertävän alueen ja kellertävän alueen. Vihertävä alue (kuva 107) sisältää happea, hiiltä, kuparia, alumiinia, piitä ja lyijyä.

Kellertävällä alueella (kuva 108) on eniten kuparia, jonka jälkeen seuraavaksi eniten on happea, hiiltä, piitä ja lyijyä.

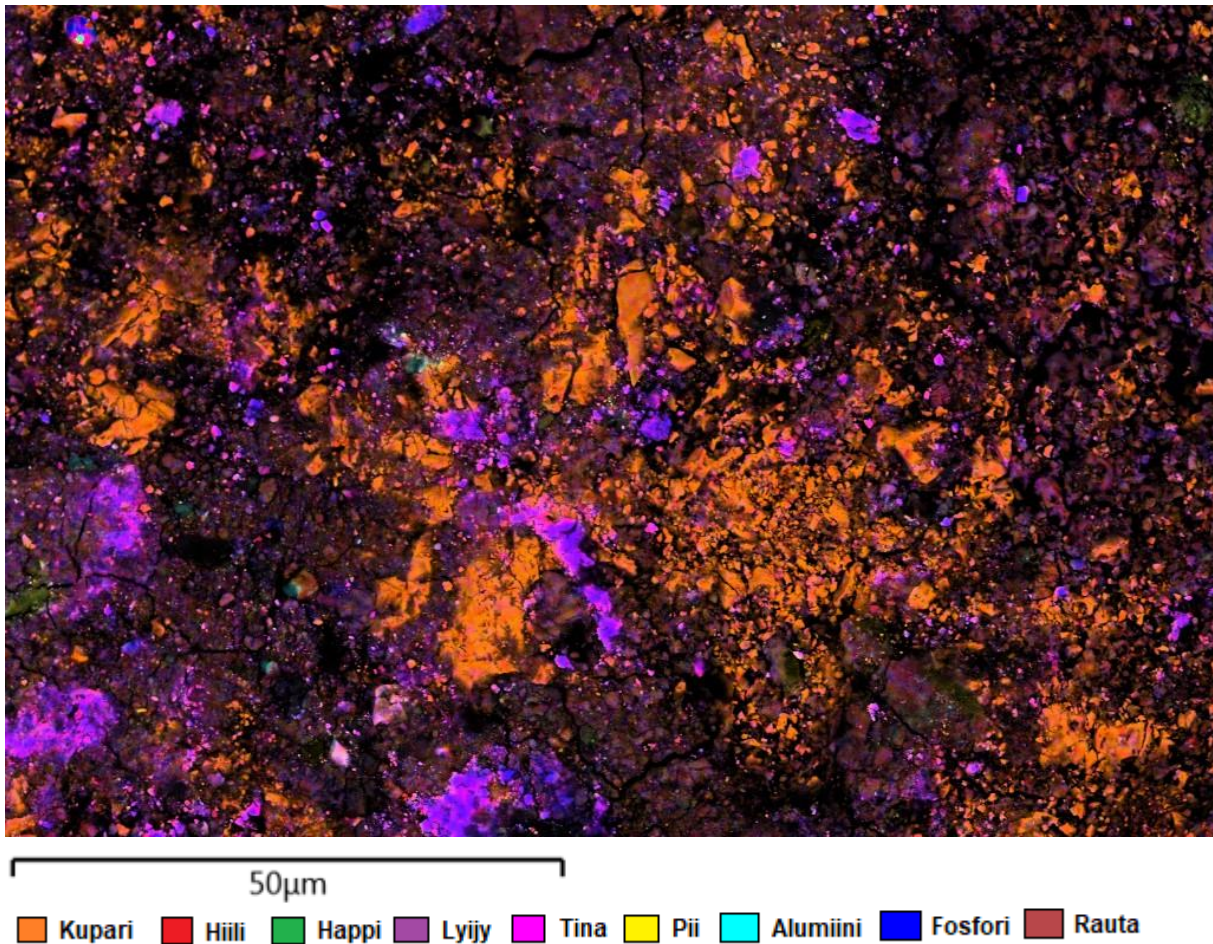
6.6 Alkuaineanalyysin tulokset näytteen yhdeksän yläpinnalle

Kuten edellä kuvailin, yläpinnalle on kuvioitu juovia. Juovat kulkevat keskellä ristiin ja reunoilla muodostaen ympyrän. Lisäksi koruun on tehty neljä erikokoista reikää, kuten kuvassa 109 näkyy. Kuvan ylemmässä punaisessa x-merkissä näkyy pieni läikkäalue, jota tutkin myös yläpuolelta alkuaineanalyysissä. Tutkimuskohdiksi valikoin alapinnan tavoin ripustuslenkin sekä läikkäkohdan. Lisäksi päätin ottaa näytteen reunasta alkuaineanalyysin.



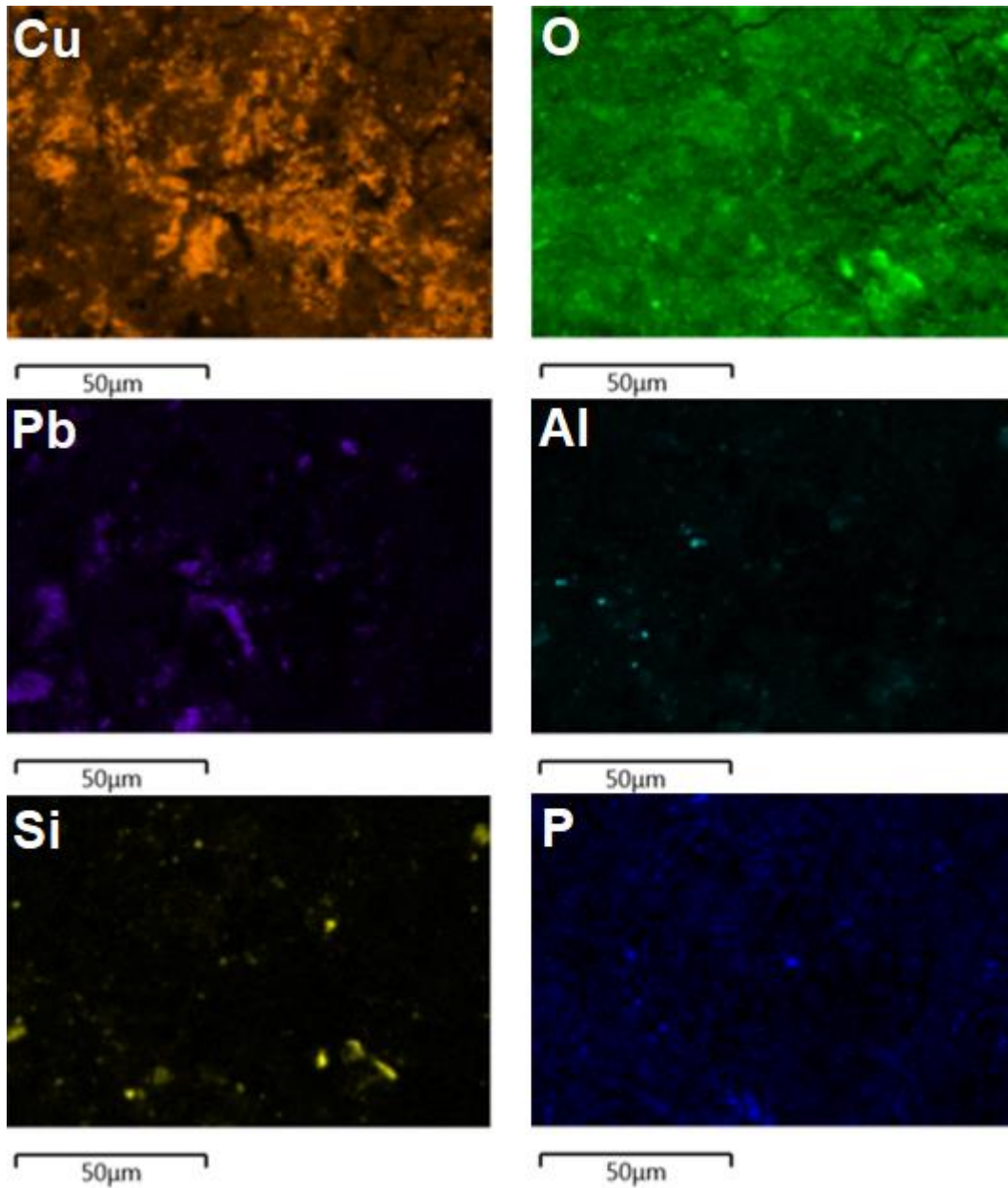
Kuva 109. Näyte yläpinnalta kuvattuna. Mittauskohtina ripustuslenkki-, läikkä- ja reunakohta.

6.6.1 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän ripustuslenkin yläpinnalle

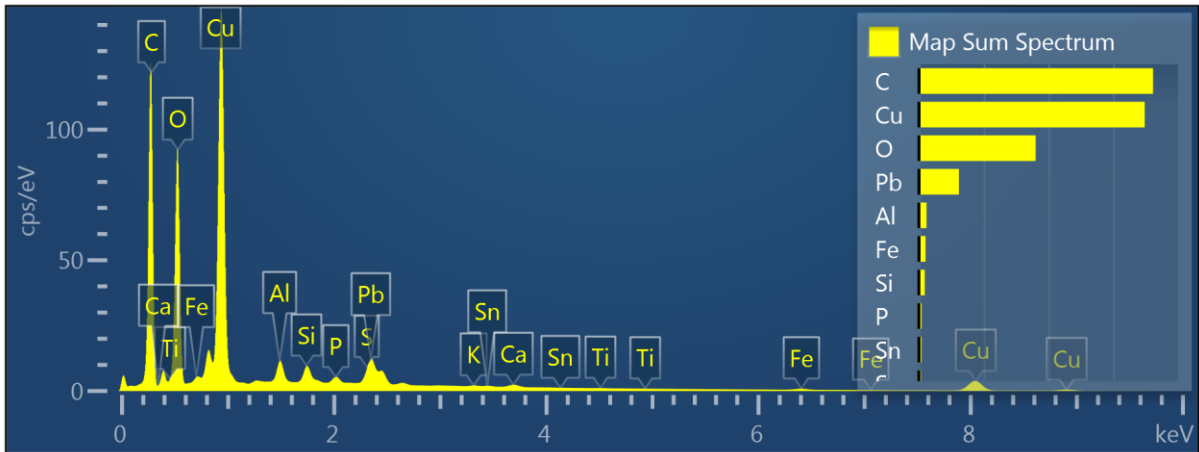


Kuva 110. Yleiskuva näytteen ripustuslenkin yläpinnasta.

Kuvasta 110 nähdään selkeästi runsaasti kuparia etenkin keskellä kuvaa. Erilliskuvista (kuva 111) nähdään kuparin, hiilen ja hapen runsas määrä sekä lyijyä sisältävät kohdat. Alumiinia ja piitä esiintyy vähän ja hippuina. Rautaa on myös vähän ja sitä on ympäri kuvaa pistemäisesti. Summaspektristä (kuva 112) todetaan lyijyn olevan runsain alkuaine heti kuparin, hiilen ja hapen jälkeen. Tinaa havaitaan erittäin pieni määrä.

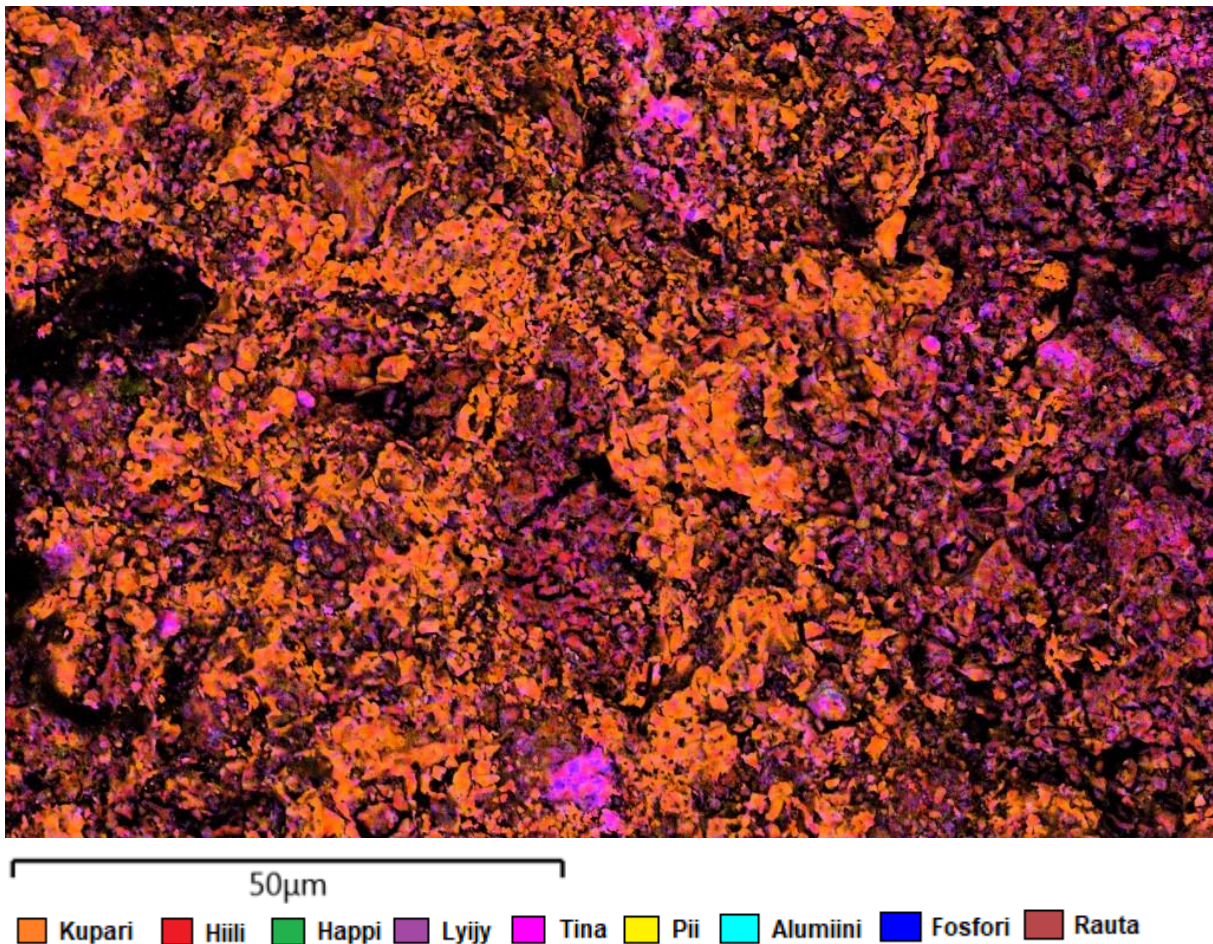


Kuva 111. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 yläpinnalta, riipuksen ripustuslenkistä.



Kuva 112. Summaspektri näytteen yläpinnan ripustuslenkistä.

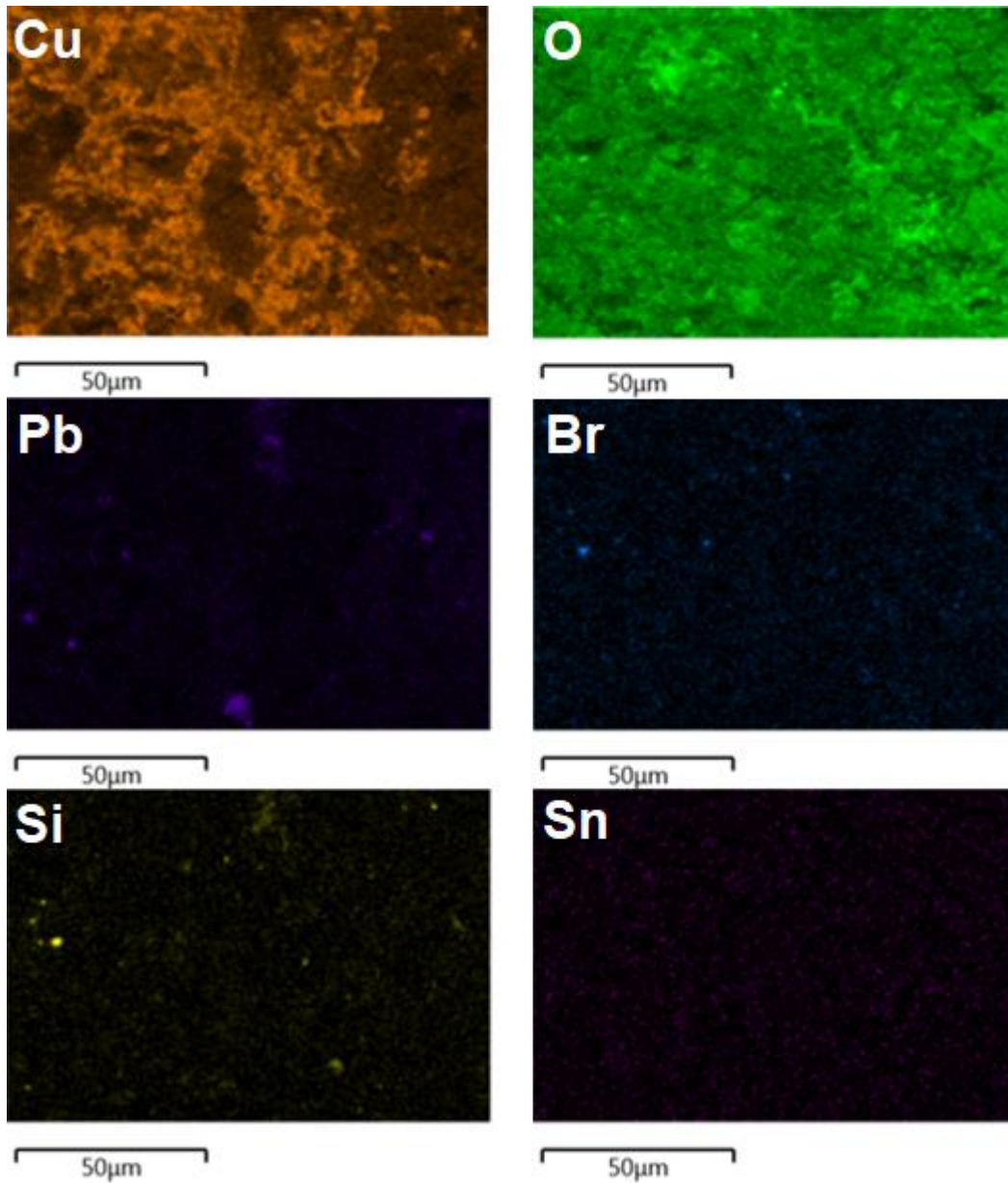
6.6.2 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän yläpinnan läikkäkohdalle



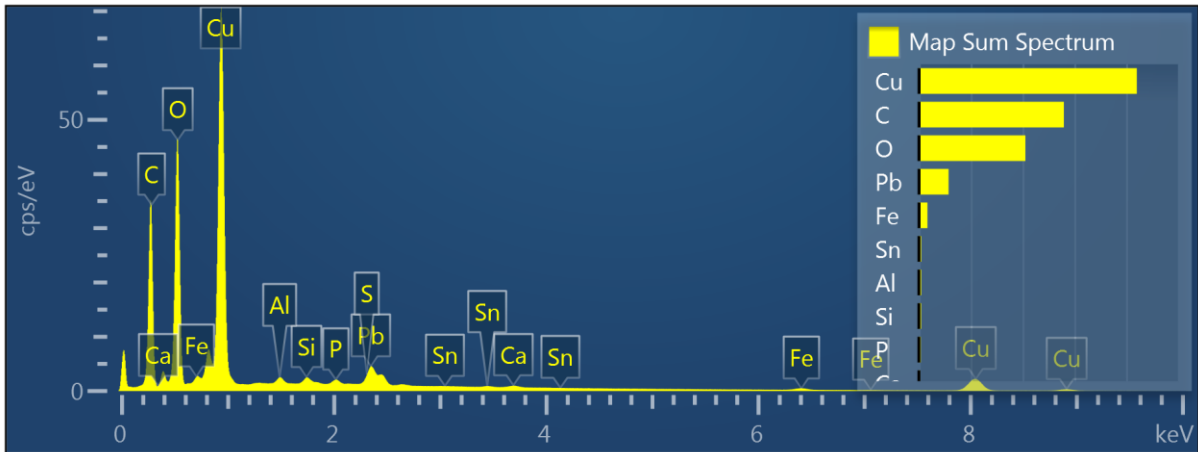
Kuva 113. Yleiskuva näytteen yläpinnan läikkäkohdasta.

Kuvassa 113 vasemmalla havaitaan selkeä musta alue, joka on jonkinlainen onkalo/reikä näytteessä. Kupari dominoi jälleen vasemmalta pitkälle oikealle kuvassa. Täysin oikealla

puolen kuvaa kuitenkin nähdään, että siellä on lyijyä enemmän kuin kuparia. Erilliskuvista (kuva 114) ja summaspektristä (kuva 115) nähdään lyijyä olevan eniten heti hapen, kuparin ja hiilen jälkeen. Tinaa löytyy myös pieniä määriä ja sen esiintymät nähdään erilliskuvasta.

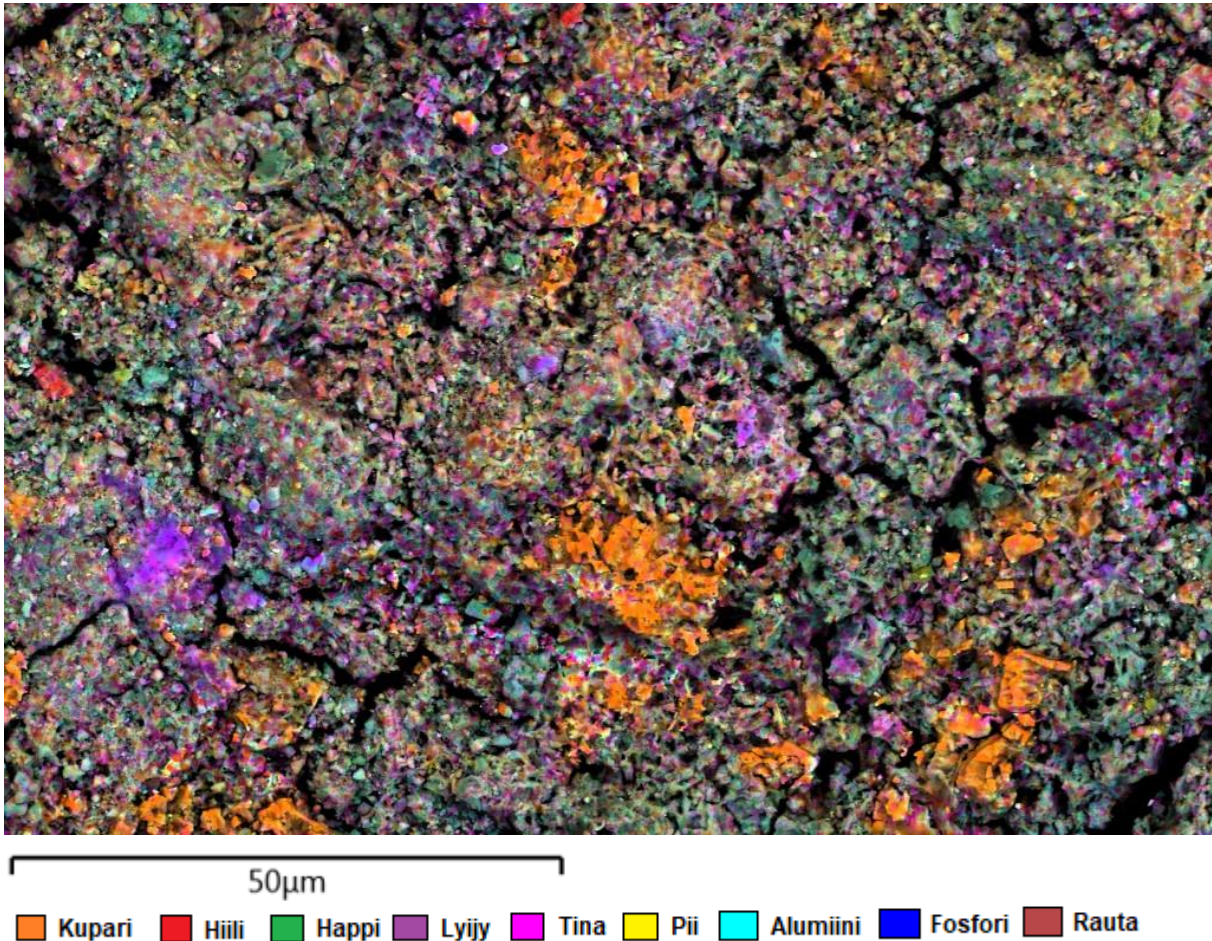


Kuva 114. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 yläpinnalta, riipuksen läikkäkohdasta.



Kuva 115. Summaspektri näytteen yläpinnan läikkäkohdalle.

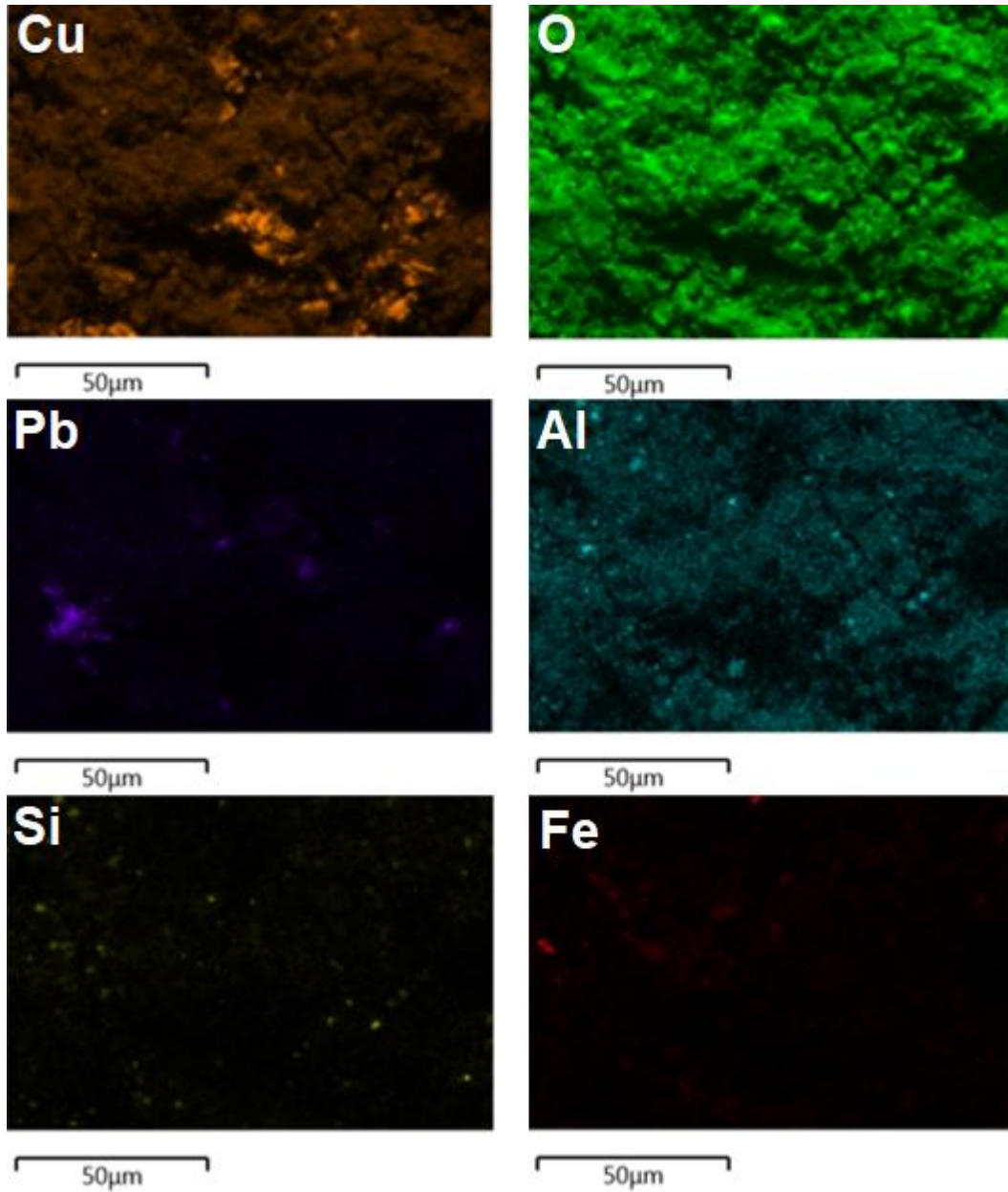
6.6.3 Alkuaineanalyysit näytteen yhdeksän yläpinnan reunakohdalle



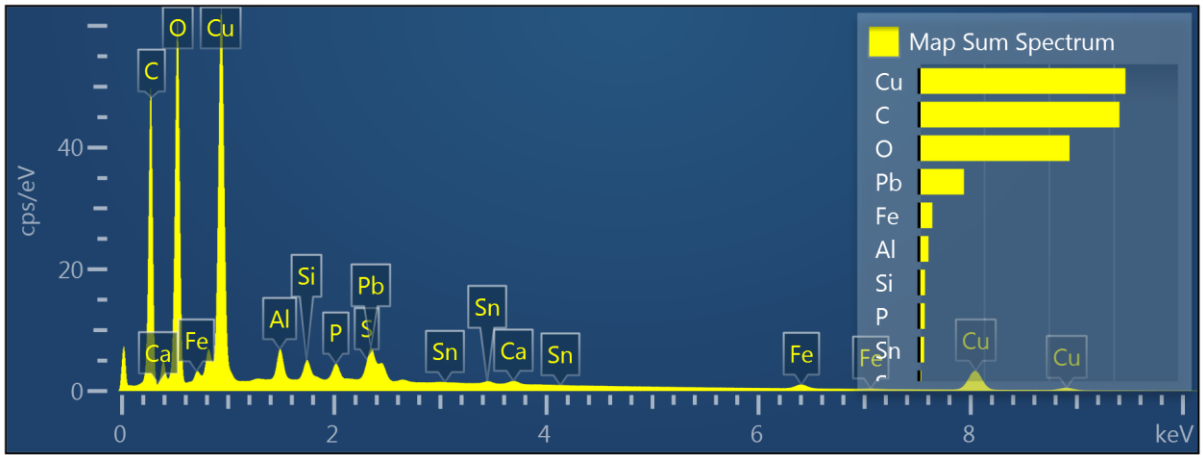
Kuva 116. Yleiskuva näytteen yläpinnan reunakohdassa.

Yleiskuvasta (kuva 116) nähdään, että reunakohdan alkuaineanalyysin tulos on selvästi vaihtelevampi kuin aiemmat yläpinnan kuvat. Selkeinä kohtina erottuvat vasemmalla oleva lyijyalue ja keskellä oleva kuparialue. Muutoin nähdään paljon happea sekä hiiltä.

Erilliskuvista (kuva 117) huomataan esimerkiksi pienen hipun vasemmalla olevan rautahippu. Summaspektrin (kuva 118) tulosten mukaan näytekohta sisälsi eniten kuparia, hiiltä ja happea. Lyijyä oli neljänneksi eniten, jonka jälkeen tasaisen vähän oli rautaa, alumiinia, piitä, fosforia ja tinaa.



Kuva 117. Alkuainekohtaiset jakaumakartat näytteen 9 yläpinnalta, riipuksen reunakohdasta.



Kuva 118. Summaspektri näytteen yläpinnan reunakohdalle.

7 Alkuaineanalyysin tulosten analysointi

Käyn läpi jokaisen näytteen tuloksia erikseen, jonka jälkeen vertaillaan näytettä 4 näytteisiin 8 ja 9. Tämä johtuu siitä, että näytteet 8 ja 9 ovat löytyneet eri paikasta kuin näyte 4. Lisäksi vertailen keskenään näytteitä 8 ja 9. Polttorovion liekki on saattanut sulattaa/höyrystää pois kokonaan joitain alkuaineita, ja liekin lämpö on saattanut jakautua eri tavalla eri puolille näytettä. Polttokenttäkalmistossa näytteet ovat olleet vaikutuksessa maaperän kanssa, mikä osaltaan on saattanut poistaa/tuoda lisää alkuaineita näytteisiin. Arkeologisia esineitä nostettaessa maasta on esineiden säilymisen kannalta erittäin tärkeää, että nosto suoritetaan oikein. Kuitenkin on mahdollista, että noston yhteydessä tai näytettä käsiteltäessä siihen on tarttunut siihen aikaisemmin kuulumattomia alkuaineita. Esimerkiksi joku on voinut vahingossa koskettaa näytettä paljain sormin. Hiiltä ja happea oli jokaisessa näytteessä suhteellisen tasaisesti. Näitä ei tulla erikseen mainitsemaan tulosten analysoinnissa. Taulukkoihin II-IV on koottu jokaisen näytteen ylä- ja alapinnoilla esiintyneet alkuaineet sekä niiden massaprosentit. Hiilen massaprosentteja ei otettu huomioon, koska hiiltä esiintyy kaikkialla paljon. Myös happea esiintyy kaikkialla. Konservointiaineen lisäksi happi voi esiintyä näytteessä oksidina, esimerkiksi piin, alumiinin ja kuparin kanssa. Typeä esiintyy kaikissa näytteissä, ja se voi olla peräisin konservointiaineesta. (30)

Taulukko II Näytteen 4 sisältämät alkuaineet massaprosentteina.

Tähdellä merkittyjen alkuaineiden massaprosentti oli kyseisessä kohdassa alle 1%.

Näyte 4 (alapinta)	Soljen kiinnityskohta	Pääty	Reuna	Näyte 4 (yläpinta)	Tumma	Vihertävä	Keski
O	40	44	39	O	38	44	37
C				C			
Cu	27	23	33	Cu	31	25	35
Sn	2		9	Sn	8	4	8
Si	9	9	3	Si	3	8	3
Al	6	6	3	Al	4	6	2
P	2	3	3	P	3	2	4
Fe	4	6	1	Fe	3	3	2
Pb	*	1	1	Pb	2	1	3
Ca	1	1	*	Ca	1	*	1
Ni			*	Ni			
S	*	*	*	S	*	*	*
K	*	*	*	K	*	*	*
Cl	*	*	*	Cl	*	*	
Ti	*	*		Ti	*	*	
Ag	*			Ag	*	*	
Tb				Tb			
N	5	5	6	N	7	6	4
Zn				Zn			

Taulukko III Näytteen 8 sisältämät alkuaineet massaprosenteina.

Tähdellä merkittyjen alkuaineiden massaprosentti oli kyseisessä kohdassa alle 1%.

Näyte 8 (alapinta)	Ripustuslenkki	Keski	Reuna	Näyte 8 (yläpinta)	Ripustuslenkki	Punertava	Vihertävä
O	29	32	38	O	24	18	26
C				C			
Cu	38	31	29	Cu	38	51	40
Sn	1		*	Sn			
Si	1	4	5	Si	2	1	1
Al	2	3	4	Al	1	*	2
P	*	2	*	P	*	*	*
Fe	*	3	2	Fe	*	*	1
Pb	23	20	13	Pb	30	22	19
Ca	*	*	1	Ca	1	*	*
Ni				Ni			
S	*			S			
K		*	*	K			*
Cl				Cl		*	
Ti		*	*	Ti			*
Ag				Ag			
Tb				Tb			
N	4	4	5	N	2	2	6
Zn	*		1	Zn	*	4	2

Taulukko IV Näytteen 9 sisältämät alkuaineet massaprosentteina

Tähdellä merkittyjen alkuaineiden massaprosentti oli kyseisessä kohdassa alle 1%.

Näyte 9 (alapinta)	Ripustuslenkki	Iso läikkä	Tasainen	Näyte 9 (yläpinta)	Ripustuslenkki	Läikkä	Reuna
O	26	34	32	O	23	24	27
C				C			
Cu	50	40	39	Cu	56	59	47
Sn	*	*	*	Sn	*	*	1
Si	2	4	4	Si	2	*	2
Al	3	3	2	Al	2	*	2
P	*	*	1	P	*	*	1
Fe	2	2	1	Fe	1	2	4
Pb	10	11	14	Pb	10	8	10
Ca	1	*	*	Ca	*	*	*
Ni				Ni			
S	*			S	*	*	*
K	*	*	*	K	*		
Cl	*			Cl			
Ti	*	*	*	Ti	*		
Ag				Ag			
Tb				Tb			
N	4	5	4	N	4	4	4
Zn		1	1	Zn			

7.1 Näyte 4

Näytteen 4 ala- ja yläpinta ovat alkuainejakaumaltaan lähes samanlaiset. Huomioitavaa on lyijyn erittäin pieni määrä ja tinan esiintyminen näytteessä sekä ylä- että alapinnalla.

Mahdollisesti valajan tarkoituksena on siis ollut tehdä tina-lyijy-pronssia. Pii ja alumiini ovat hippuina samoissa kohdissa. Ne ovat luultavasti erittäin pieniä hiekanjyviä maaperästä. Pii ja alumiini ovat yleisimpiä alkuaineita maaperässä mm. hapen ja kalsiumin ohella.

Jatkotutkimuksena voisi tutkia maaperänäytettä kohdasta, josta esine on nostettu. Vaikka näytteet pyritään puhdistamaan mahdollisimman hyvin, epäpuhtauksia jää silti helposti.

Kalsiumia ja fosforia esiintyi jonkin verran. Nämä saattavat olla peräisin poltetun ihmisen jäänteistä, jotka ovat tarttuneet näytteeseen tai niitä on saattanut tulla näytteeseen myös maaperästä. Ihmisen luusto sisältää myös näitä molempia. On oletettavaa, että korun

alapinnalla on ollut rautainen neula, jonka avulla solki on kiinnitetty vaatteisiin. Soljen alapinnan päädyistä ja keskeltä otetut alkuaineanalyysit puoltavat vahvasti tätä, sillä rautaa esiintyi kyseisissä kohdissa enemmän kuin muualla. Yläpinnan reunan tumma ja vihertävä kohta erosivat vähän toisistaan. Tummassa kohdassa on selkeästi enemmän kuparia kuin vihertävässä kohdassa. Tinan ja fosforin määrä on myös selkeästi suurempi. Kuparia on vähän vajaa kolmasosa näytteen alkuaineista. Typeä havaitaan eniten kaikista näytteistä, n. 6 % verran. Typen määrä selittyy konservointiaineella (bentsotriatsoli), joka sisältää typeä. (31,32)

7.2 Näyte 8

Näyte on jo silminnähtävien vaurioitunut. Tämä huomattiin myös alkuainekuvissa, sillä tasaisia kohtia ei juurikaan ollut. Kuvantamiskohdat olivat myös hyvin heterogeenisiä eli alkuaineet eivät olleet tasaisesti jakaantuneet. Lyijyn määrä on tässä näytteessä suurin kaikista näytteistä, kun taas tinan määrä oli lähes minimaalinen. Näytteen ripustuslenkin ylä- ja alapinnassa ei juurikaan havaita lyijyn lisäksi muita alkuaineita. Lyijy on tuskin peräisin kaulaketjusta, koska todennäköisesti se olisi myös löydetty riipuksen kanssa. On mahdollista, että ripustuslenkki on kiinnitetty tai korjattu juottamalla. Kaulanauhassa on voinut myös olla esimerkiksi riipus tai helmi, josta lyijy olisi peräisin. Piitä ja alumiinia löytyi jonkin verran ja ne sijaitsivat kutakuinkin samoissa kohdissa. Ne ovat todennäköisesti maaperästä tarttuneet näytteeseen. Rautaa havaitaan alapinnalla enemmän kuin yläpinnalla. Kalsiumia on koko näytteessä erittäin vähän ja fosforia ei ole juuri ollenkaan. Riipus on voinut kuulua jollekin henkilölle, muttei välttämättä ole roviolla ollut kosketuksissa ihmisjäänteisiin. Tästä voi johtua ihmisjäänteistä Yläpinnan punertava kohta on paljon homogeenisempi kuin näytteen muut kuvantamiskohdat. Punertavasta kohdasta löytyi myös ainakin lyijyä sisältäviä kiteitä (kuva 86). Sinkkiä löytyi vähän ja sitä oli yläpinnalla enemmän kuin alapinnalla. Typeä esiintyy jokaisessa kohdassa n. 4 %.

7.3 Näyte 9

Näytteen ylä- sekä alapinnalla havaittiin runsaasti lyijyä, mutta vähemmän kuin näytteessä 8. Tinaa esiintyi erittäin vähän, alapinnalla hieman enemmän kuin yläpinnalla. Pii ja alumiini esiintyvät yhdessä hippuina ja nämä ovat todennäköisesti peräisin maaperästä. Rautaa esiintyy kaikkialla, yläpinnalla kuitenkin hieman enemmän. Sekä ylä- että alapinnalla havaitaan kalsiumia sekä fosforia ja nämä ovat mahdollisesti peräisin ihmisjäänteistä. Näytteen

kuvantamiskohdat ovat varsin tasaisia pinnaltaan. Typeä havaitaan kaikkialla n. 4 % verran. Näytteen ripustuslenkin alapinnan yleiskuvassa nähdään hyvin tasaisen kohdan ja röpelöisen alueen ero.

7.4 Näytteen 4 eroavaisuudet näytteisiin 8 ja 9

Ulkoisesti näyte 4 näytti eheämmältä kuin näytteet 8 ja 9. Näytteen 4 suurin ero näytteisiin 8 ja 9 verrattuna on se, että siinä havaittiin selkeästi tinaa kun taas näytteissä 8 ja 9 tina määrä oli lähes olematon. Lyijyn suhteen asia on toisinpäin: näytteessä 4 havaitaan erittäin pieni määrä lyijyä ja näytteissä 8 ja 9 lyijyn määrä on paljon suurempi. Kuparia on myös selkeästi enemmän näytteissä 8 ja 9, joissain kohdissa jopa yli 50 atomi-%. Piin ja alumiinin määrää ei ole mielekästä vertailla, sillä kyseessä on todennäköisesti vain maaperästä näytteeseen päätynyttä hiekkaa. Raudan määrä on näytteessä 4 selkeästi suurempi kuin kahdessa muussa näytteessä. Kalsiumia ja fosforia on kaikissa näytteissä todella vähän, mutta näytteessä 4 molempia on vähän enemmän. Sinkkiä ei havaita lainkaan näytteessä 4, kun taas muissa näytteissä sitä esiintyy jonkin verran. Hopeaa havaitaan näytteessä 4 kolmessa kohdassa pieni määrä, kun taas muissa näytteissä ei hopeaa esiinny missään kuvantamiskohdassa. Klooria havaitaan näytteissä 8 ja 9 vain kahdessa kohdassa pieni määrä, kun taas näytteessä 4 sitä on melkein kaikkialla vähän. Tämä saattaa olla kuparioksidin päälle kehittynyttä kuparikloridia, joka on liuennut ympäristöön suurimmaksi osaksi jo muista näytteistä. Vaikka kaikki näytteet ovat löytyneet samalta alueelta, ei ole varmaa onko sama seppä valanut kaikki. Etenkin tina vähäinen määrä näytteissä 8 ja 9 herättää kysymyksiä, sillä oletettavasti kaikki näytteet olivat tina-kuparipronssia. Myös näytteiden korjaaminen ja uudelleenvalaminen voi vaikuttaa tähän tulokseen.

7.5 Näytteiden 8 ja 9 eroavaisuudet

Näyte 8 on silmin nähden paljon vaurioituneempi verrattuna näytteeseen 9.

Alkuainejakaumataulukosta nähdään, että kuparia on selkeästi enemmän näytteessä 9.

Kuparin suuresta määrästä johtuu todennäköisesti se, että lyijyä on enemmän näytteessä 8.

Tinaa ei esiintynyt kummassakaan kovin paljoa, eikä sen tiimoilta eroavaisuutta ole.

Myöskään raudan suhteen ei suurta eroa havaita, vaikka näytteessä 8 sitä on tietyissä kohdissa alle prosentin verran. Kalsiumia ja fosforia esiintyy molemmissa erittäin pieni määrä.

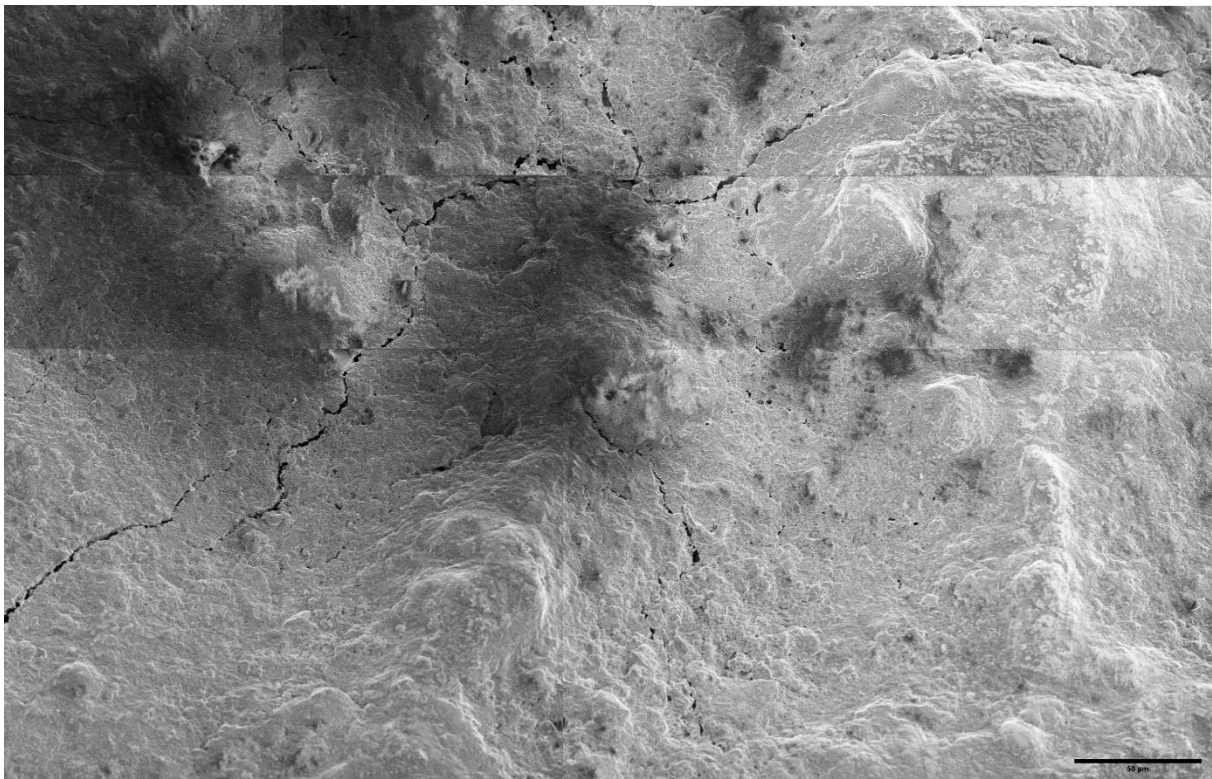
Varsinaisesti näiden kahden välillä ei ole siis mitään suurta eroa liittyen alkuainejakaumiin.

On mahdollista, että sama seppä on valanut näytteet 8 ja 9. Tällöin suurta eroavaisuutta näytteiden välillä ei välttämättä kuulukaan olla.

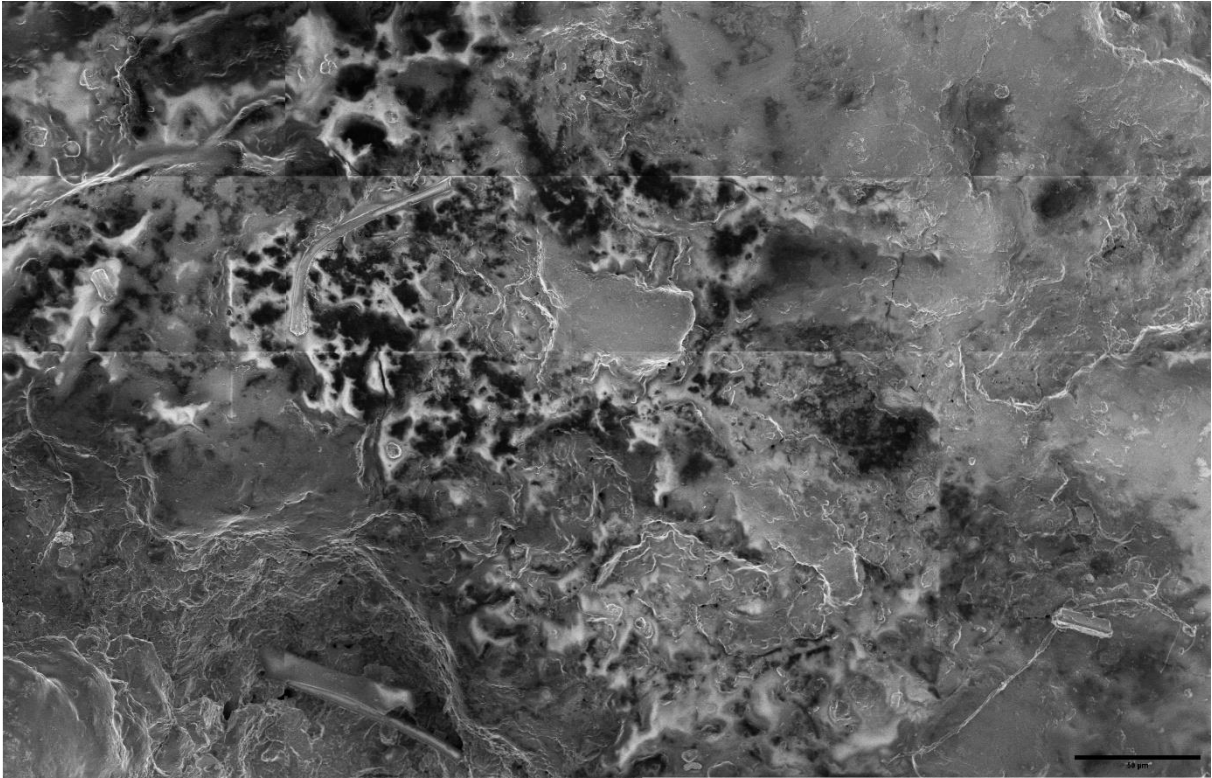
8 Pintarakennekuvien analysointi

Kuten edellä mainittiin, näytteistä otettiin myös kuvia pinnan rakenteen selvittämiseksi. Tämän avulla saadaan tietoa esimerkiksi mahdollisista pinnan halkeamista, joita ei silmin havaita. Pintarakennekuvia otettiin lähes jokaisesta kohdasta, joista myös otettiin alkuaineanalyysi. Käyn läpi jokaisesta näytteestä sekä ylä- että alapinnalta esimerkkikuvia, ja loput pintarakennekuvat löytyvät liitteistä. Musta viiva jokaisen kuvan oikealla alhaalla tarkoittaa pituutta 50 µm.

8.1 Näytteen 4 pintarakennekuvat



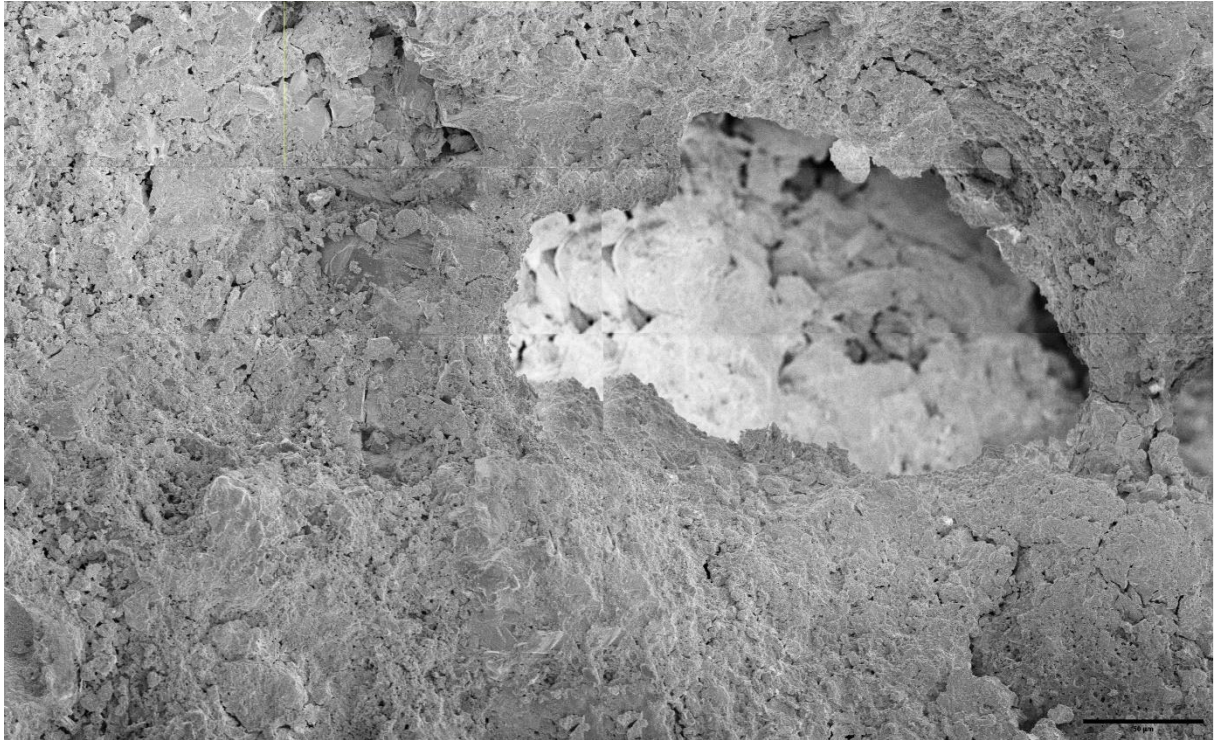
Kuva 119. Näytteen 4 alapinnan päätykohdasta otettu pintarakennekuva.



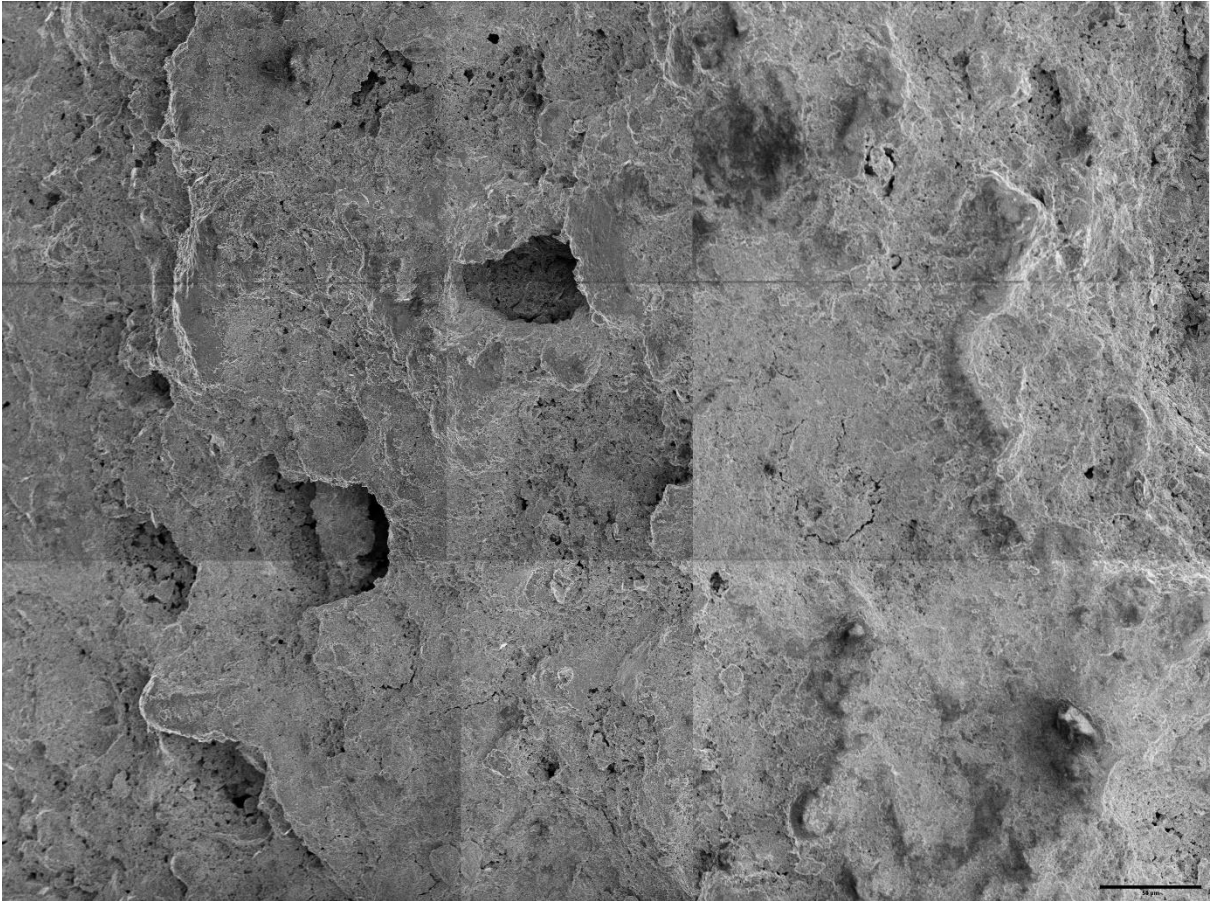
Kuva 120. Näytteen 4 yläpinnan reunakohdasta otettu pintarakennekuva.

Kuvassa 119 havaitaan selkeitä halkeamakohtia, mutta pinta on varsin tasainen. Pinnan korkeus vaihtelee, esimerkiksi alhaalla ja oikealla ylhäällä havaitaan selkeitä kohoumia. Vaaleampi väri viittaa raskaampaan alkuaineeseen kohdassa. Yläpinnan pintarakennekuva (kuva 120) näyttää todella erilaiselta kuin alapinnan pintarakennekuva. Tämä saattaa johtua siitä, että konservointiainetta on ollut yläpinnan kuvauskohdissa selkeästi enemmän. Keskellä vasemmalla huomataan myös, että pitkä juova voisi olla karva, joka on päätynyt näytteen mukana näytekammioon. Karva on todennäköisesti peräisin konservointiaineen siveltimestä.

8.2 Näytteen 8 pintarakennekuvat



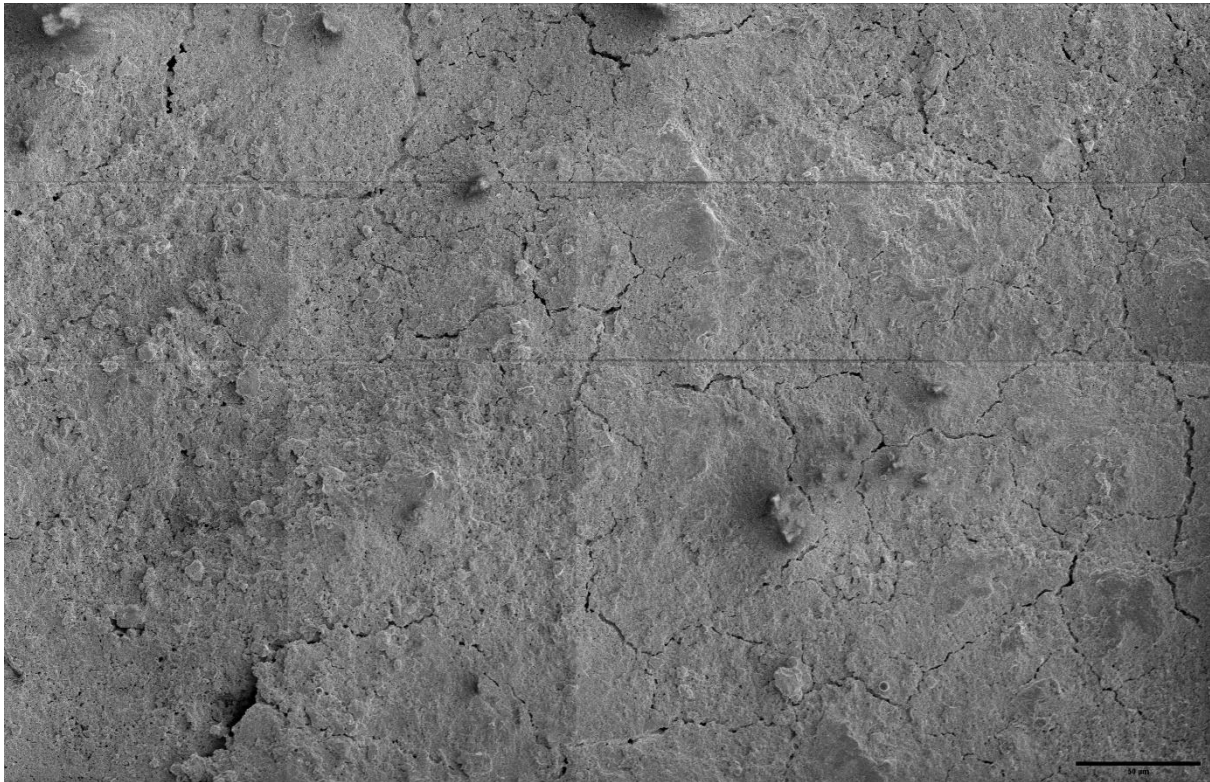
Kuva 121. Näytteen 8 alapinnan reunakohdasta otettu pintarakennekuva.



Kuva 122. Näytteen 8 ripustuslenkin yläpinnasta otettu pintarakennekuva.

Sekä ylä- että alapinnan kuvat näyttävät saman tyyppisiltä: molemmissa on kaikkialla pientä röpelöistä pintarakennetta ja molemmissa havaitaan reikiä näytteen pinnassa. Röpelöinen pinta voisi viitata siihen, että näyte on etenkin näistä kohdista erittäin hauras murentumaan tai murtumaan. Varsinaisia halkeamia ei kuitenkaan havaita näissä kohdissa näytettä. Pinta oli myös silminnähtävän röpelöinen verrattuna muihin näytteisiin.

8.3 Näytteen 9 pintarakennekuvat



Kuva 123. Näytteen 9 alapinnan pienestä läikkäkohdasta otettu pintarakennekuva.



Kuva 124. Näytteen 9 yläpinnan läikkäkohdasta otettu pintarakennekuva.

Kuvien 123 ja 124 perusteella näytteen 9 pinnanrakenne on varsin tasainen. Monta halkeamaa esiintyy kuitenkin molemmissa ja etenkin alapinnan kuvassa. Sekä ylä- että alapinta ovat tasaisen röpelöistä, muttei näytä hauraalta.

Pintarakennekuvien yhteenvetona ei havaita dramaattisen suuria eroja. Ainoastaan näytteen 4 yläpinnan mahdollinen konservointiaine näyttää erilaiselta verrattuna muihin pintarakennekuviin. Tässä tutkimuksessa siis konservointiaine mahdollisesti haittasi tutkimusta.

9 Johtopäätökset

Tarkoituksena oli tutkia tulen ja sen liekin lämmön vaikutusta näytteen pintarakenteeseen ja etenkin alkuainejakaumaan. Pinnanrakenteissa havaitaan tuloksissa pieniä ja isompia halkeamia. Halkeamat voivat johtua erittäin suuresta lämmönvaihtelusta näytteissä. Näytteen pinta jäähtyy esimerkiksi nopeammin kuin kuumempi sisus näytteessä. Halkeamat voivat myös olla seurausta metallin takomisesta tai yleisestä käytöstä. Tutkimuksen kannalta tärkeällä alkuaineella tinalla oli matalin sulamislämpötila (232°C), ja sitä esiintyi etenkin näytteessä 4, mutta myös pieniä määriä näytteissä 8 ja 9. Tina on kuitenkin todennäköisesti seoksena kuparin ja mahdollisesti muiden alkuaineiden kanssa, jolloin sulamispiste on noin 1000°C . Sinkkiä ei havaittu lainkaan näytteessä 4, joten se on mahdollisesti sulanut pois kokonaan soljesta (sulamispiste 420°C). Näytteissä 8 ja 9 sinkkiä havaittiin, joten se voi olla seoksena jonkin muun alkuaineen kanssa, jolloin sulamispiste olisi korkeampi.

Oletuksena oli, että kaikki näytteet olisivat tina-kupariseoksia. Alkuainejakaumatulokset kuitenkin todistavat muuta. Lyijy yksinään sulaisi 327°C lämpötilassa ja tämän johdosta voidaan varsin varmuudella todeta näytteiden 8 ja 9 olevan kupari-lyijyseoksia. Muutoin molempien näytteiden olisi pitänyt olla todella kylmässä kohtaa roviota (rovion lämpötila n. $200\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ riippuen tarkastelukohdasta). Ihmisjäänteitä on mahdollisesti siirtynyt näytteisiin kalsiumin ja fosforin muodossa. Näytteet 8 ja 9 eivät paljon poikenneet alkuainejakaumaltaan, joten on mahdollista, että sama seppä on valanut ne molemmat. Konservattoreille voi myös olla alkuainejakaumatuloksista hyötyä. Nyt he pystyvät mahdollisesti valitsemaan sopivan konservointiaineen, joka sopii juuri näille näytteille niiden pitkään säilymiseksi.

Jatkotutkimusmahdollisuuksia löytyy varmasti monia. Voitaisiin tutkia esimerkiksi, miten sellainen näyte, joka ei ole ollut polttoroviolla eroaa tässä tutkimuksessa käytetyistä näytteistä. Pinnan rakennetta ja halkeamia voisi myös tutkia laajemmin kuin tässä opinnäytetyössä. Kuten aiemmin todettiin, niin näytteiden pintaan jääneet maa-ainekset sekä konservointiaineen kemikaalit sotkevat alkuainejakaumaa. Tästä johtuen jatkotutkimuksissa voisi tutkia maa-ainesta näytteiden nostokohdista sekä konservointiaineita. Käytetyt laitteistot soveltuivat tähän tutkimukseen erittäin hyvin, kuten oli suunniteltukin. Etenkin GAD-detektorit tuli tarpeeseen, jotta saatiin halutunlaiset alkuaineanalyysit aikaiseksi. Tavoitteena oli myös, etteivät lainatut arkeologiset näytteet vahingoittuisi. Myös tässä onnistuttiin hienosti käsittelemällä varovasti näytteitä sekä oikeaoppisella laitevalinnalla sekä -käytöllä. Mikäli olisi mahdollista esimerkiksi halkaista näyte, olisi mielenkiintoista jatkotutkimuksissa

vertailla näytteen sisällä olevaa alkuainejakaumaa verrattuna ulkopinnalla olevaan. Tällöin maa-aineksen ja ihmisjäänteiden vaikutus oletettavasti näkyisi tuloksissa. Mielekästä olisi myös jatkossa tutkia, löytyykö kuvan 86 tapaisia kidekkuja muista näytteistä ja pohtia, miten ne ovat syntyneet.

Lähteet

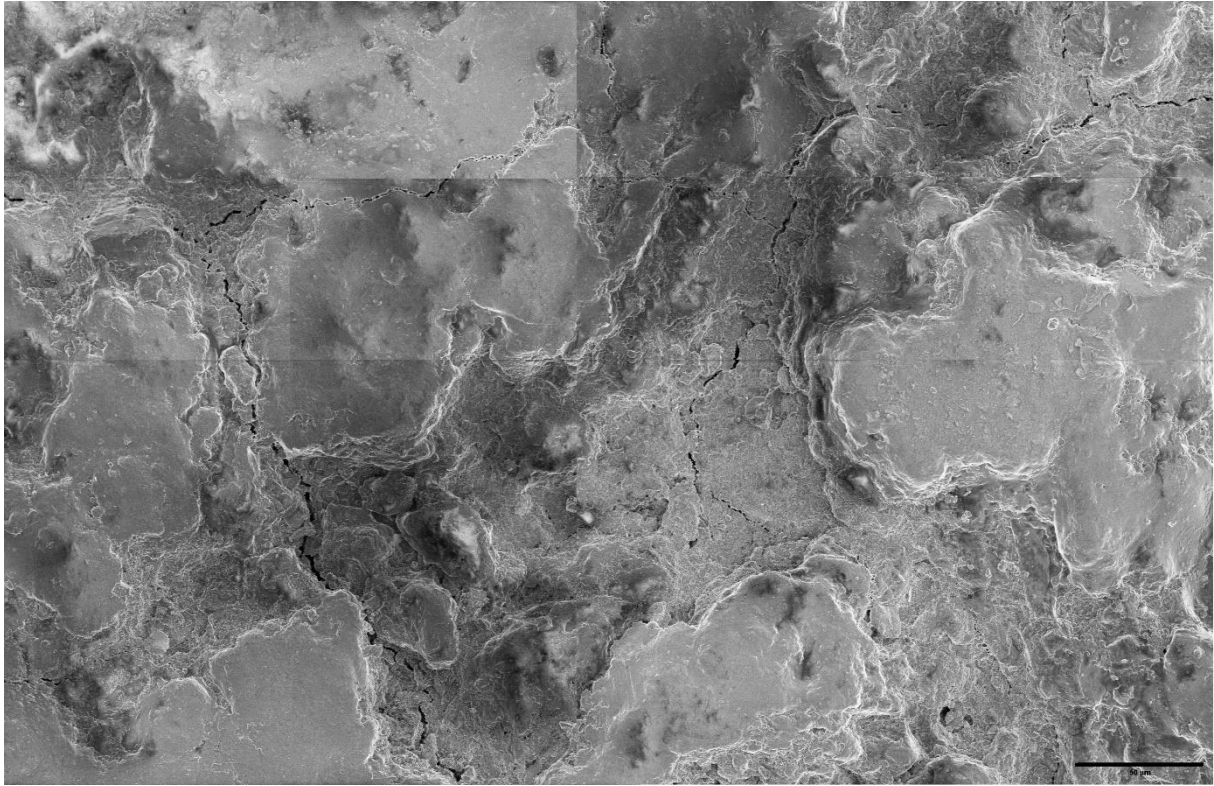
1. Holmqvist E, Wessman A, Mänttari I, Lahaye Y. Lead isotope and geochemical analyses of copper-based metal artefacts from the Iron Age water burial in Levänluhta, Western Finland. *J Archaeol Sci Reports*. 2019 Aug 1;26:101854.
2. Haggrén G, Halinen P, Lavento M, Raninen S, Wessman A. *Muinaisuutemme jäljet*. Gaudeamus Oy; 2015.
3. Kivikoski E. *Die Eisenzeit Finnlands*. 1973.
4. Suomen kansallismuseo / Konservointiyksikön arkisto / KM38535:8, KM38535:9 ja KM38539:4, ks. myös
<https://www.finna.fi/Record/museovirasto.4ED0DB525E4DE257EFBA353C39A2CF23>
5. Museovirasto. Arkeologisten kokoelmien pääluetelo, KM38539. 2012 [Viitattu 8.6.2021]. Linkki:
https://www.kyppi.fi/palveluikkuna/mjreki/read/asp/r_kohde_det.aspx?KOHDE_ID=1000018062
6. Museovirasto. Arkeologisten kokoelmien pääluetelo, KM38535. 2011 [Viitattu 8.6.2021]. Linkki:
https://www.kyppi.fi/palveluikkuna/mjreki/read/asp/r_kohde_det.aspx?KOHDE_ID=1000018061
7. Google Maps. [Viitattu 8.6.2021]. Linkki:
<https://www.google.com/maps/place/Mietinsaari/@61.2366324,28.444927,10.5z/data=!4m5!3m4!1s0x4690a1703ed90799:0x6d4ea12faa467ed6!8m2!3d61.2341577!4d28.5719069>
8. Phenom-World B. Different Types of SEM Imaging – BSE and Secondary Electron Imaging. AZOM. 2020 [Viitattu 26.8.2021]. Linkki:
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14309>
9. Ul-Hamid A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer Cham 2018.
10. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer New York; 2018.
11. Phenom-World B. How to Mix Backscattered and Secondary Electron Images. AZO materials. AZOM. 2018 [Viitattu 14.2.2021]. Linkki:
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=16390>

12. Nanakoudis A. EDX Analysis - SEM - EDS Analysis - Accelerating Microscopy. Thermofisher. 2019 [Viitattu 14.2.2021]. Viitattu: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>
13. Keles H. Mid-IR Imaging and Multivariate Analysis of Dynamic Processes in Pharmaceutically Relevant Microparticles. Sheffield Hallam University (United Kingdom) ProQuest Dissertations Publishing, 2014.
14. Shawn C, Makiuchi Y, Che C. High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication. Lithography. 2010 [Viitattu 14.2.2021]. Linkki: <https://www.intechopen.com/books/lithography/high-energy-electron-beam-lithography-for-nanoscale-fabrication>
15. Electron microscope lenses -Electron microscope (SEM) technical explanation. Matsusada Precision. [Viitattu 9.6.2021]. Linkki: <https://www.matsusada.com/column/sem2.html>
16. MyScope training for advanced research- Transmission Electron Microscope. Australian microscopy and microanalysis research facility. [Viitattu 2.4.2021]. Linkki: <https://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/tem.pdf>
17. SEM electron beams. Thermofisher. [Viitattu 9.8.2021]. Linkki: <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-technology-electron-beam-voltage.html>
18. Pronssit - pronssikauden tärkeimmät metallit. [Viitattu 7.10.2021]. Linkki: <https://copperalliance.fi/kupari-ja-kupariseokset/kuparimetallit-ja-seokset/pronssit/>
19. Lyubomirova V, Djingova R, Kuleff I. Comparison of analytical techniques for analysis of archaeological bronze. *Archaeometry*. 2015 Aug 1;57(4):677–86.
20. Viikinkiaikaiset pronssikorut konservaattorin silmin | Kalevalaisten Naisten Liitto. [Viitattu 22.9.2021]. Linkki: <https://www.kalevalaistennaistenliitto.fi/2020/11/16/viikinkiaikaiset-pronssikorut-konservaattorin-silmin/>
21. Cronyn J. *The Elements of Archeological Conservation*. Taylor & Francis e-library, 2004.
22. Tomanterä L. *Maasta museoon -Arkeologisten materiaalien vaurioituminen maaperässä ja käsittely kentällä (yleiset ohjeet ja metallit)- Museovirasto*. 2008 [Viitattu 22.9.2021] Linkki: <https://www.yumpu.com/fi/document/read/36843152/maasta-museoon-arkeologisten-museovirasto>

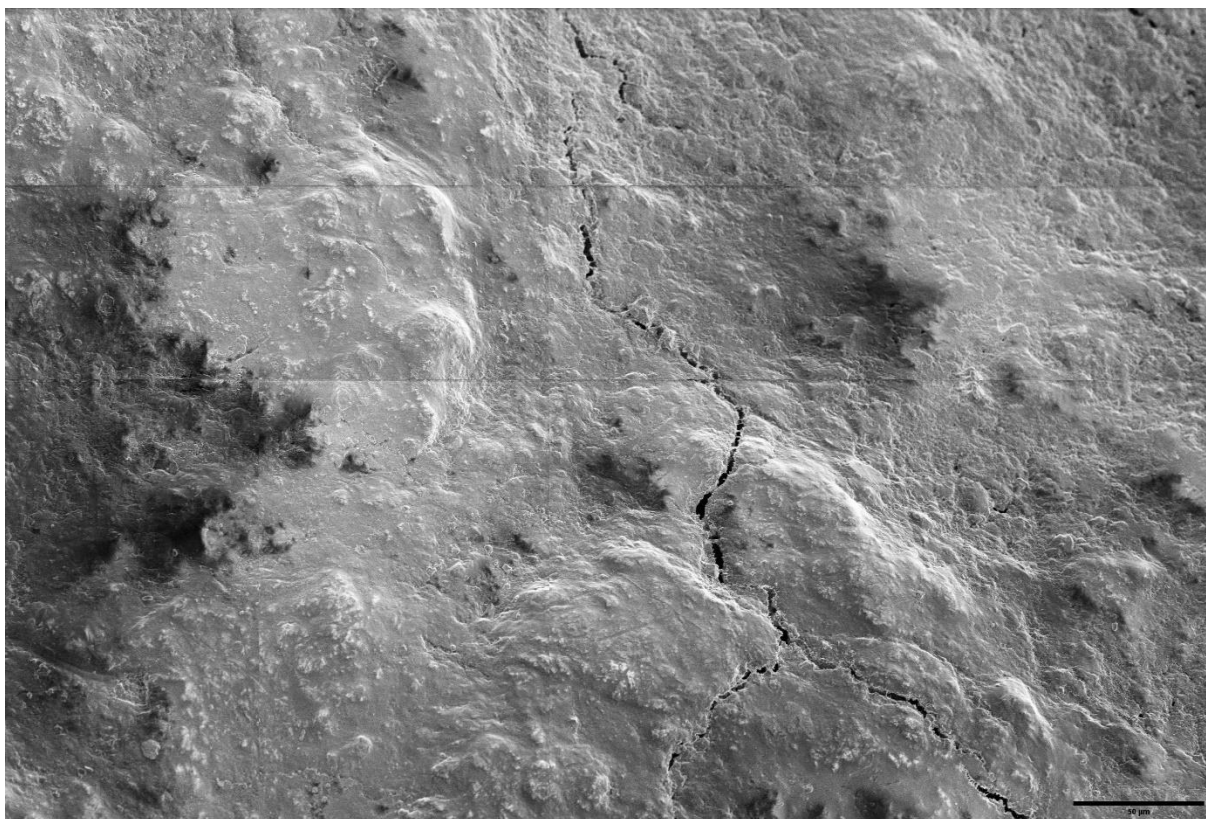
23. Aksoy M, Kuzucu V, Turhan H. A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze. *J Mater Process Technol.* 2002 Jun 10;124(1–2):113–9.
24. Hurtig J. Seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutus kuparin ja tinan välisiin reaktioihin. *Opinnäyte, Elektroniikan ja sähkötekniikan koulutusohjelma.* 2006.
25. Jæger JH, Johansen VL. The cremations of infants/small children: An archaeological experiment concerning the effects of fire on bone weight, *Cadernos de GEEvH 2 (2)* 13-26; 2013.
26. Melting Point of Common Metals, Alloys, & Other Materials. American Elements. [Viitattu 12.10.2021]. Linkki: <https://www.americanelements.com/meltingpoint.html>
27. Alloys of metals-Melting points. The engineering toolbox. [Viitattu 12.10.2021]. Linkki: https://www.engineeringtoolbox.com/melting-points-mixtures-metals-d_1269.html
28. Tomula E. Pronssianalyseja ja pronssien analytikemiallisesta tutkimuksesta. *Suomen museo XXIV* 13-20, 1917.
29. Vincotte A, Beauvoit E, Boyard N, Guilminot E. Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. *Heritage Science* volume 7, Article number: 42 (2019).
30. Halinen, P., Immonen, V., Lavento, M., Mikkola, T., Siiriäinen, A., Uino, P. (Toimittajat) (2008). *Johdatus arkeologiaan.* Gaudeamus Helsinki University Press.
31. Koorevaar P, Menelik G, Dirksen C. *Elements of soil physics.* Elsevier 1983. 227 p.
32. Reginald D. What Chemical Elements are Found in the Human Body? 2021. [Viitattu 8.6.2021] Linkki: <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-Chemical-Elements-are-Found-in-the-Human-Body.aspx>.

Liitteet

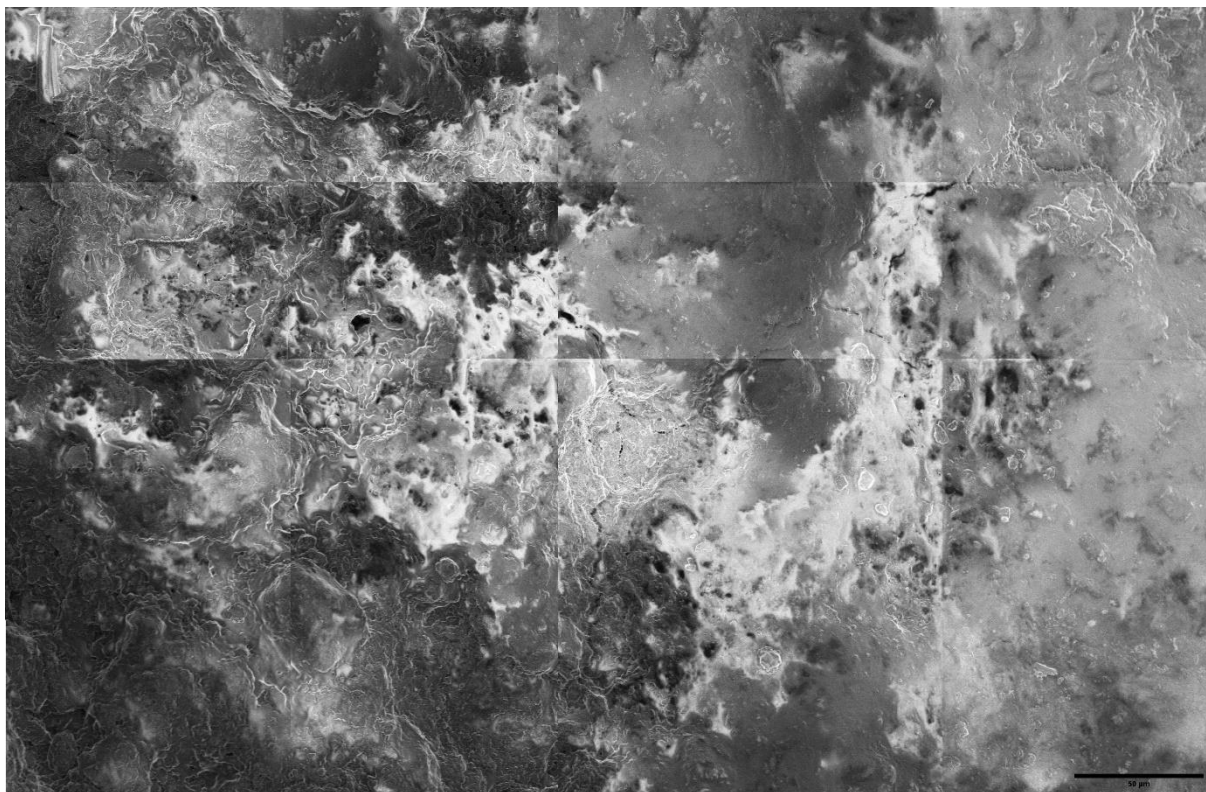
Liite1. Näytteen 4 alapinnan keskikohdasta otettu pintarakennekuva.



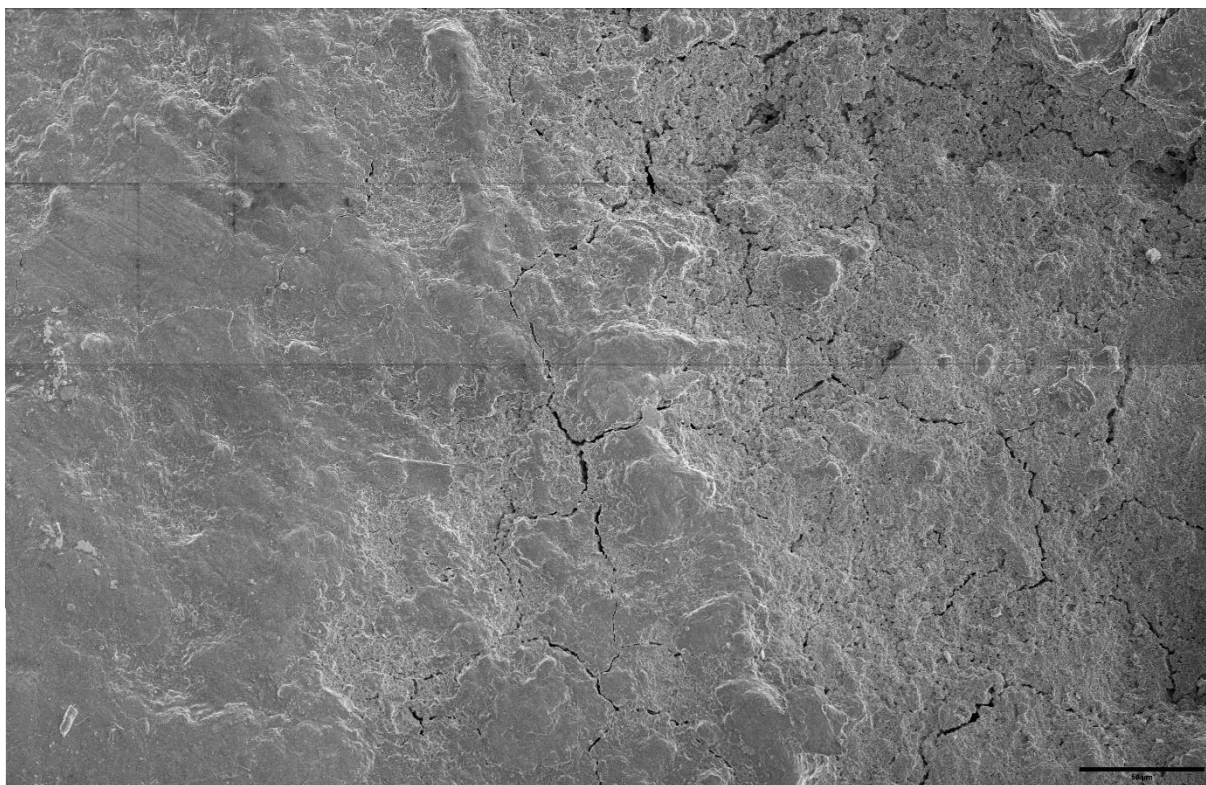
Liite 2. Näytteen 4 alapinnan reunakohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 3. Näytteen 4 yläpinnan keskikohdasta otettu pintarakennekuva.



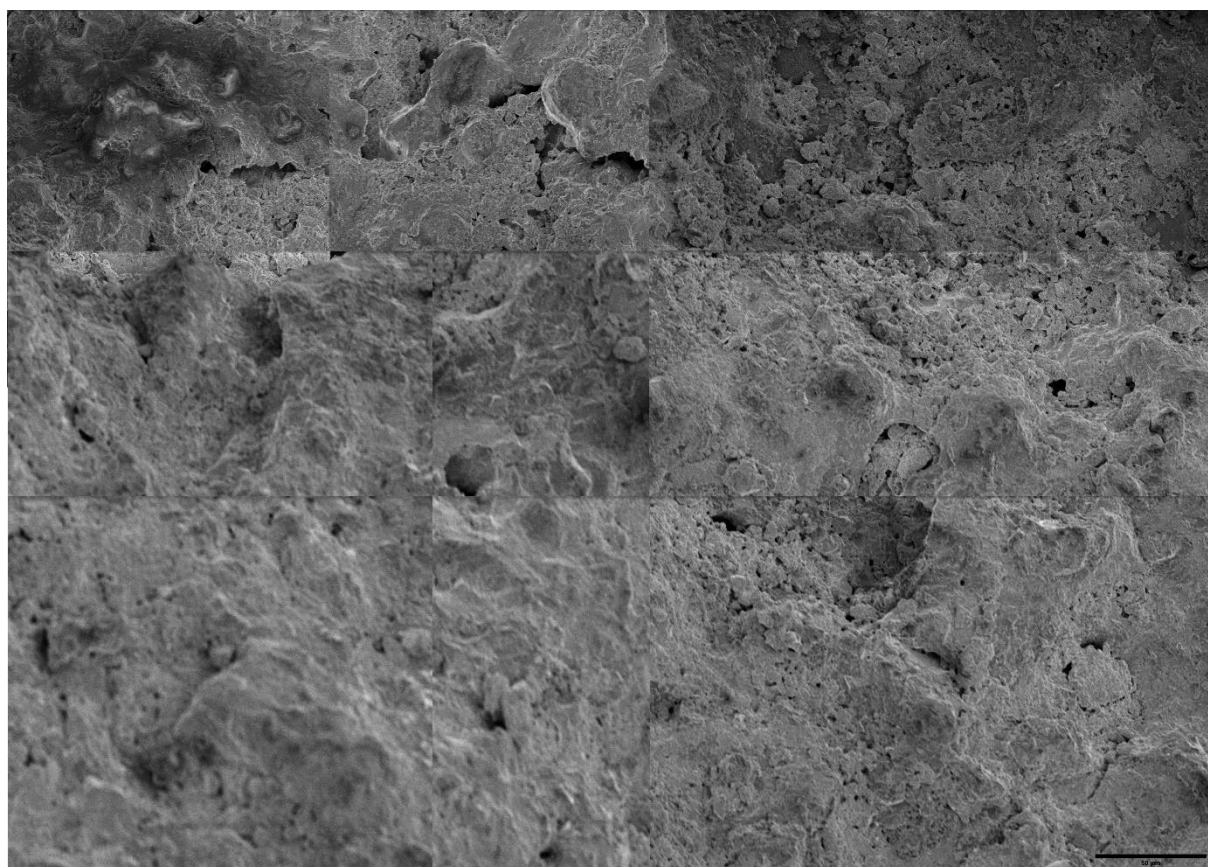
Liite 4. Näytteen 8 ripustuslenkin alapinnasta otettu pintarakennekuva.



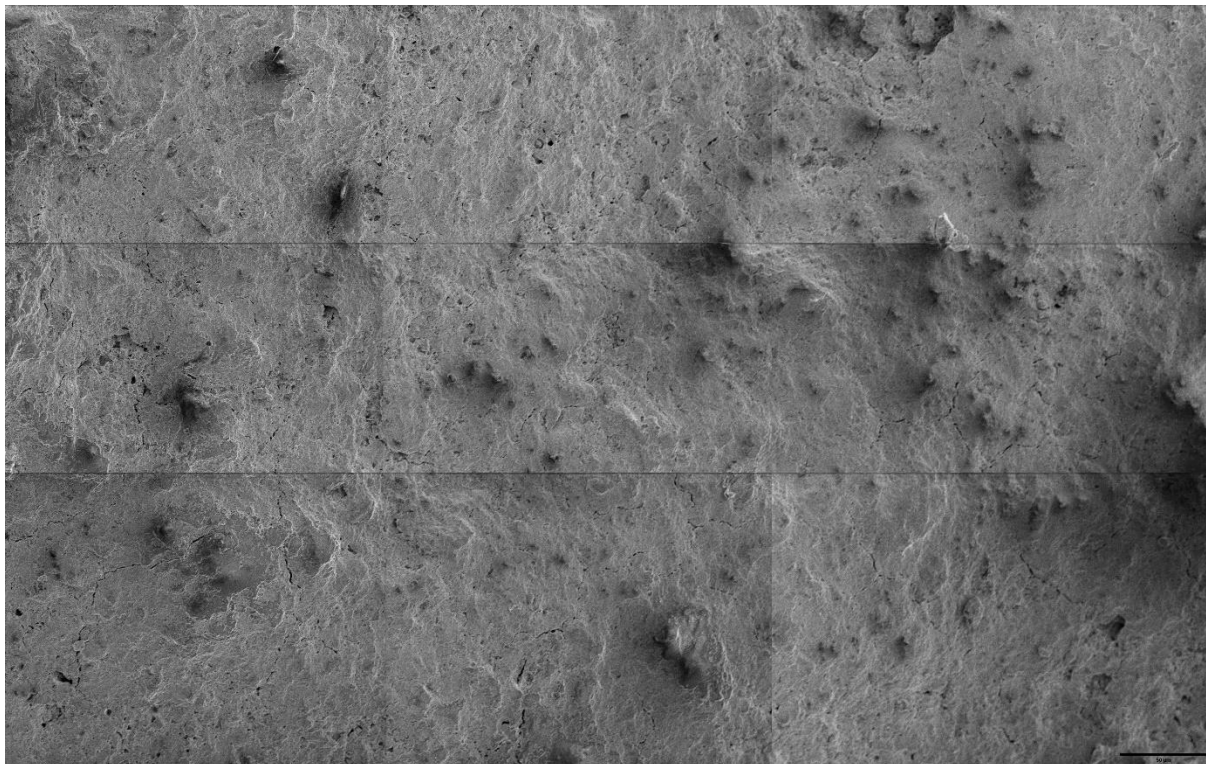
Liite 5. Näytteen 8 alapinnan keskikohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 6. Näytteen 8 yläpinnan punertavasta kohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 7. Näytteen 8 yläpinnan vihertävästä kohdasta otettu pintarakennekuva.



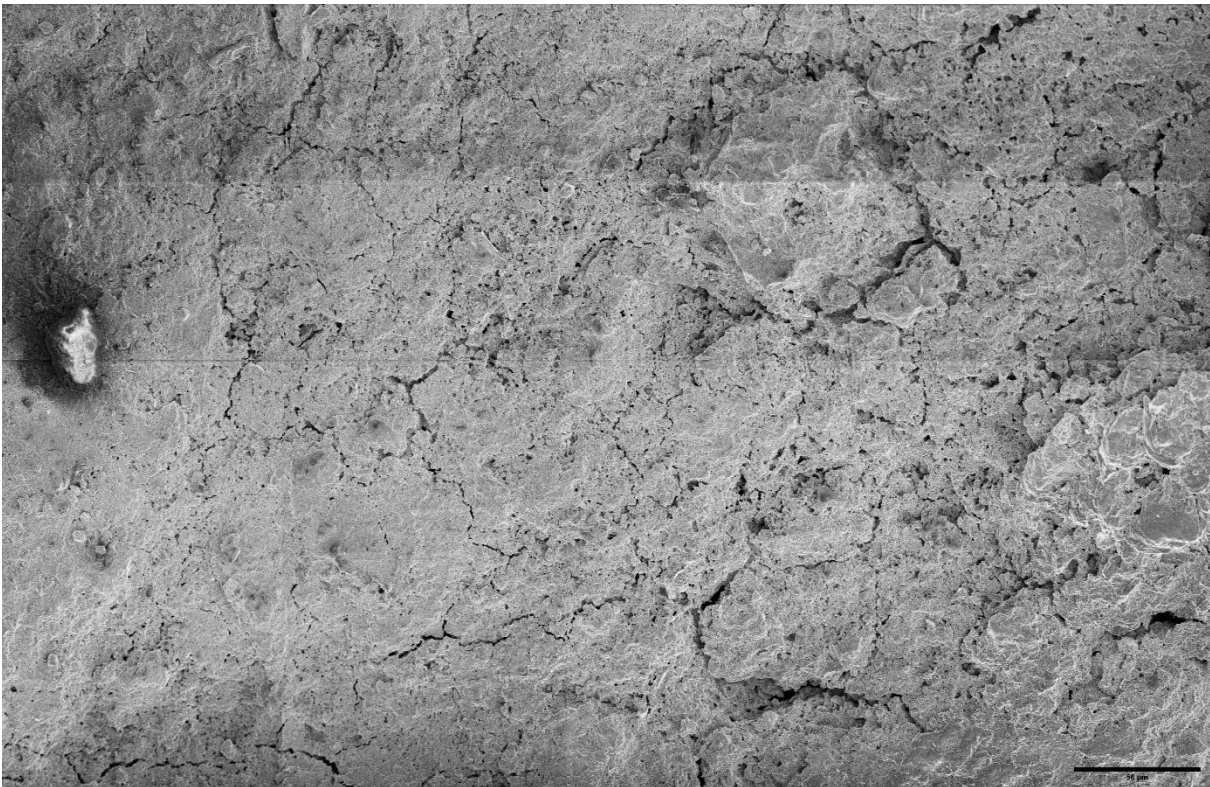
Liite 8. Näytteen 9 alapinnan isosta läikkäkohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 9. Näytteen 9 alapinnan tasaisesta kohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 10. Näytteen 9 yläpinnan reunakohdasta otettu pintarakennekuva.



Liite 11. Näytteen 9 ripustuslenkin yläpinnasta otettu pintarakennekuva.

