

Arkeologisten esinelöytöjen alkuaineanalytiikka Suomessa

Johdanto

Alkuaineanalytiikan käyttö ei kukoista maamme arkeologisiin esinelöytöihin kohdistuvassa tutkimuksessa, ainakin jos tämä johtopäätös vedetään tuoreen ”Johdatus arkeologiaan” -yleisesityksen (Halinen et al. 2008) perusteella. Teos tiivistää arkeologista esineistöä ja sen valmistusta koskevat tutkimusmenetelmät 35-sivuiseksi tietopakettiksi, josta kiviteknologian osuus haukkaa viitisentoista, keramiikkateknologian puolenkymmentä ja metallien tutkimus runsaat kymmenkunta sivua. Kiviteknologinen osuus keskittyy kiven työstämisstrategioita koskevan tutkimuksen kuvailuun, ja mahdollisuus käyttää luonnontieteellisiä analyyseja astian tai sen valmistuksessa käytettyjen raaka-aineiden alkuperän määrittämiseen mainitaan lyhyesti keramiikan käsittelyn yhteydessä. Niinpä alkuaineanalytiikka tulee mainituksi vasta esiteltäessä metalliesineiden tutkimusmenetelmiä ja -välineitä (Hornytzkij & Tomanterä 2008). Aihetta suoranaisesti käsittelevän tekstin kokonaispituus ylittää vain vaivoin yhden sivun. Kun esinetutkimusta käsittelevä alaluku on kaiken lisäksi liitetty osaksi päälukua ”Tulkinnat”, ei menetelmien esitystapaa tai esillepanoa voi kirjan potentiaalisen käyttäjäkunnan kannalta pitää parhaana mahdollisena.

Tämä artikkeli onkin laadittu täyttämään kaksi tehtävää. Sen ensimmäinen tavoite on lisätä alkuaineanalytiikan tunnettuutta maamme arkeologikunnan keskuudessa. Alkuaineanalytiikan käytön edellytyksistä ja sen integroimisesta osaksi arkeologista tutkimusprosessia on jo olemassa ansiokas katsaus (Hornytzkij 1999), joten tuota aspektia ei ole tässä yhteydessä tarpeen toistaa. Pikemminkin toivon lukijani havaitsevan, että monimutkaisilla kirjainyhdistelmillä, kuten XRF-S tai LA-ICP-MS, ristittyjen analyysien takana on periaatteiltaan perusfysiikan ja -kemian tiedoilla ymmärrettäviä menetelmiä.¹ Peruskäsitteistä on lukijan käytännössä tiedettävä etukäteen kolmen keskeisen alkeishiukkasen – protonin, neutronin ja elektronin – olemus osana atomia ja alkuainetta; muu käsitteistö on tarkoitus selittää sen esiintyessä ensimmäistä kertaa.

Artikkelin toinen tarkoitus on toimia tutkimushistoriallisena katsauksena alkuaineanalytiikan käyttöön arkeologisen esinelöytöjen tutkimuksen apuna Suomessa. Rajaus esinetutkimukseen on tietoinen, muttei täysin poissulkeva. Alkuaineanalytiikan yleisiä ja laajalti vakiintuneita soveltamisaloja Suomen arkeologiassa ovat, *in sensu lato*, niin ¹⁴C-radiohiiliajoitus kuin erilaiset maaperätutkimuksetkin (esim. Asplund et al. 1989),

¹ Suositeltavia, erilaisista näkökulmista arkeologisten löytöjen alkuaineanalytiikkaa tarkastelevia yleistieoksia ovat mm. Henderson 2000; Brothwell & Pollard 2001; Caple 2006; Pollard et al. 2007. Niihin ei jatkossa viitata erikseen.

kuten esimerkiksi fosfaattianalyysi. Niiden käsittely kuitenkin paisuttaisi kohtuuttomasti aiheen tarkastelua ja tekisi siitä myös kohtuuttoman yksipuolisen. Lisäksi maaperän alkuaineanalytiikasta eli geokemiallisesta tutkimuksesta on jo olemassa pätevä yleisesitys (Lavento 2004). Sen sijaan eräitä relevantteja analyysimenetelmiä ei ole toistaiseksi sovellettu arkeologisen esineistön tutkimiseen käytännössä lainkaan, jolloin mukaan on liitetty maaperätutkimusta käsittelevä esimerkki.

Kategorisemmin tutkimushistoriallisen katsauksen ulkopuolelle on suljettu suomalaisten tutkijoiden ulkomaiselle esineistölle suorittamat alkuaineanalyysit,² joiden kartoittaminen ei aineiston heterogeenisyyden takia olisi ollut järkevää ja tuskin mahdollistakaan. Aineiston kertyessä kartoitusta päätettiin rajata edelleen julkaistuihin analyysihin, sillä julkaisemattomien raporttien edes jollain tapaa kattava metsästäminen museoiden, yliopistojen ja viranomaistahojen arkistoista ei ollut realistinen vaihtoehto.³ Tutkimuksia etsittiin keskitetysti sekä Nordic Archaeological Abstracts *on line* -tietokannasta että käymällä läpi Suomen arkeologian kannalta keskeisimmät julkaisusarjat. Lisäksi Suomen arkeologikuntaa lähestyttiin 18.12.2008 Arkeologi-lista -nimisen sähköpostilistan kautta “Arkeologi, kaiva geokemialliset luurankosi kaapista!” otsikoidulla informaatiopyynnöllä.⁴

On selvää, että edellä kuvatuilla reunaehdoilla synnytetty kuva alkuaineanalytiikan käytöstä on hieman todellista tilannetta pessimistisempi, sillä ainakin esinekonservoinnin puolella jäljempänä käsiteltävät menetelmät näyttäisivät olevan laajemminkin käytössä (Hornytzkyj 1999). Siksi kartoituksen lopputuloksena tarjoiltava näkemys kertoo pikemminkin siitä, kuinka keskeisesti alkuaineanalytiikka on vaikuttanut julkaisun asteelle päätyneisiin arkeologisiin tutkimusprosesseihin kuin arkeologian ja alkuaineanalytiikan absoluuttisesta kosketuspinnasta maassamme.

Analyyysien olemuksesta

Alkuaineanalytiikan, josta huomattava osa kuuluu analytyttisen kemian piiriin, keskiössä on alkuainepitoisuuksien mittaaminen tutkimuskohteesta eli analyytistä. Menetelmästä riippumatta onnistuneen analyysin kannalta merkittäviä tekijöitä ovat tarkkuus (*precision*) eli mittausten toistettavuus ja virheettömyys, herkkyys (*sensitivity*) eli kyky mitata pieniä pitoisuuksia ja täsmällisyys (*accuracy*) eli todellisen pitoisuuden ja saadun mittaustuloksen vastaavuus. Arkeologista esineistöä tutkittaessa mittauksen kohteena on

² Osa esineistöstä löytyy suomalaisista kokoelmista, ja on tyypiltään käytännössä identtistä kotimaisten esihistoriallisten löytöjen suhteen (ks. esim. Tomula 1917; Kenttämää 1934). Ulkomaisten tutkijoiden Suomessa ulkomaiselle aineistolle suorittamat analyysit (esim. Paama et al. 2000) eivät myöskään kuulu tämän kartoituksen piiriin; ulkomailla kotimaiselle aineistolle tehdyt analyysit (esim. Lamm 1977) on puolestaan sisällytetty mahdollisuuksien mukaan tähän esitykseen. Ajallisesti katsaus ulottuu kevääseen 2009 saakka.

³ Museoviraston arkeologian osaston kokoelma- ja arkistoyksikkö ei kirjaa hakukelpoista merkintää suoritetusta analyysista tietokantamuotoiseen Muinaiskalupäiväkirjaan. Niinpä analyysitulokset sisältävät paperitulosteet löytyvät usein vain asianomaista kohdetta käsittelevän kaivauskertomuksen yhteydestä.

⁴ Tässä yhteydessä haluan osoittaa nöyryimmät kiitokset kaikille aiheesta ja sen vierestä minulle tietoja toimittaneille henkilöille: Petri Halinen, Pirjo Hamari, Tiina Kinnunen, Pentti Koivunen, Pirkko Kuisma-Kursula, Mika Lavento, Markku Mäki vuoti, Milton Nuñez, Riitta Rainio, Tuija Rankama, Rolf Rosenberg, Mervi Suhonen, Leena Söyrinki-Harmo, Jussi-Pekka Taavitsainen, Tuukka Talvio ja Leena Tomanterä. Artikkelin valmistumiseen on merkittävästi myötävaikuttanut Suomen Akatemian myöntämä taloudellinen tuki.

useimmiten esineestä otettu edustava näyte tai esineen pinta; esineen absoluuttista kokonaiskoostumusta ei ole mahdollista, järkevää tai edes tarpeen määrittää.⁵

Kokonaiskoostumuksen sijaan alkuaineanalytiikan keskiössä on kolme osatekijää: 1) ilmiö tai ominaisuus sekä 2) tapa, jolla se tuotetaan ja 3) tapa, jolla se mitataan. Niiden yksilöllinen yhdistelmä on kullekin analyysimenetelmälle tunnusomainen ja erottaa sen muista. Esimerkiksi atomipaino on alkuaine- ja isotooppikohtaisesti vaihteleva ominaisuus, ja siksi periaatteessa myös tärkein mitattavissa oleva suure. Massa puolestaan on helposti ymmärrettävä suure, mutta sen mittaaminen näytteestä absoluuttisina arvoina alkuaineittain tai isotoopeittain olisi paitsi hankalaa myös tarkoituksetonta. Niinpä käytännössä lähes kaikki seuraavaksi käsiteltävät menetelmät ovat luonteeltaan relatiivisia, alkuaineiden keskinäistä määräsuhdetta ilmaisevia. Suurin osa niistä perustuu atomin massasta ja kokonaisenergiasta kertovan epäsuoran tiedon eli niin kutsutun proksitiedon mittaamiseen.

Leijonanosa proksitiedosta on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus vaihtelee lyhytaaltoisesta gammasäteilystä pitkäaaltoisiin radioaaltoihin. Näistä sähkömagneettisen spektrin lyhyet ja korkeaenergiset aallonpituudet, erityisesti gamma- ja röntgensäteily, ovat monen geokemiallisen menetelmän mittaushetkenä. Luonnossa esiintyviä radioaktiivisia isotooppeja lukuun ottamatta, tällainen säteily ei kuitenkaan ole alkuaineille luonteenomaista, joten analyysin suorittamiseksi näyte täytyy saada tavalla tai toisella emittoimaan eli lähettämään sellaista. Tähän tarkoitukseen käyvät niin alkeishiukkaset – protonit, neutronit ja elektronit – kuin myös röntgensäteily.

Kiinteässä muodossa olevaan näytteeseen voidaan esimerkiksi kohdistaa korkean kiihdytysjännitteen (15–30 kV) omaava ja kupari- ja rautamagneeteilla eli ”elektronisilla linsseillä” pienialaiseksi manipuloitu elektronisuihku. Suihkun sisältämät primäärielektronit vapauttavat näytteeseen osuessaan lämpöä sekä matala- ja korkeaenergisiiä elektroneja, ja saavat sen emittoimaan röntgensäteilyä. Tuo säteily syntyy näytteen atomeissa, joissa sisemmiltä elektroneilta pommituksessa irronneet elektronit korvautuvat ulompien kehien elektroneilla. Tapahtuman yhteydessä atomi tasapainottaa viritystilansa luovuttamalla osan energiastaan kyseiselle alkuaineelle karakteristisena röntgensäteilynä (Kuva 1). Neutronipommitus tuottaa puolestaan radioaktiivisia isotooppeja, jolloin analyysissa mittaushetkenä on niiden hajoamisen, so. viritystilan muutoksen yhteydessä syntyvä radioaktiivinen gammasäteily, joka on siis osa sähkömagneettista spektriä.

⁵ Klassinen analyttinen kemia saattoi arkeologiaan sovellettuna vaatia ”tutkimusverona” kokonaisen esineen. Esimerkiksi käy vuonna 1864 tehty Janakkalan Wanajantakan haulalöytö, johon kuulunut pyöreä kupurasolki (KM 567 g) uhrattiin tieteen alttarille pronssin koostumuksen selvittämiseksi (Tomander 1998). Sen analyysitulokset (Koskinen & Ignatius 1866: 69) on tietävästi ensimmäinen arkeologisesta esineestä julkaistu alkuaineanalyysi maassamme. Seuraava raportoitu analyysi sisältyy J. Axin julkaisuun Suomen Museossa (Ax 1896) Sen kohteena oli kuusi pronssi- tai rautakautista esinettä, joista kerrottuja tietoja ovat tyyppi ja löytökunta, osasta on mainittu jopa löytönumero. Analyysitapa, analyysien suorittamisen motiivi tai tulosten tulkinta jäivät tyystin hämäräksi, sillä taulukon ohella puolen sivun ”artikkeli” vain kommentoi lyhyesti yhden löydön (n:o 6) rakennetta – Koskinen & Ignatius (1866: 69–70) puolestaan pohtivat kupurasoljen alkuperää vertailevan tutkimuksen avulla. Molemmat analyysit ovat kuitenkin olleet klassista analyttistä kemiaa (koejärjestelyistä, ks. esim. Tomula 1917), koska Wilhelm Röntgen tuli ylipäättään keksineeksi kuulut X-säteensä marraskuussa 1895, ja Max von Laue havaitsi niiden sähkömagneettisen luonteen diffraktioitumisen perusteella vuonna 1912. Klassisia määrittämenetelmiä hyödynsi edelleen Kampman (1928) tutkiessaan noin 120 viikinkiaikaista punnusta, joista analysoitiin seitsemän. Ne osoittautuivat käytännössä tinattomaksi, lyijyllä ja sinkillä jatketuksi kupariksi, mikä Kampmanin (1928: 60) mukaan osoittaa seoksen olevan tyyppiltään roomalais-skandinaavista, ja todistavan, että maassamme oli rautakaudella käytössä läntinen painojärjestelmä.

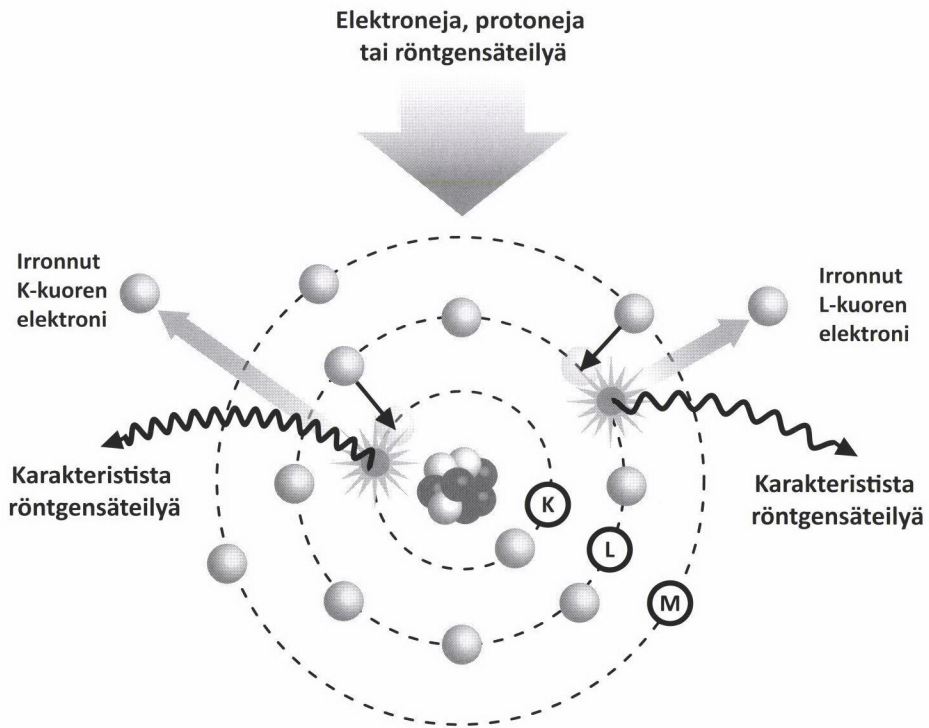
Spektri ja spektrometria

Muiden spektrien tavoin (spektri= kirjo) myös sähkömagneettinen spektri on jaettavissa komponentteihin taajuuden tai energian suhteen, mistä ilmeisin esimerkki on valon spektrin jakaantuminen eri aallonpituuksia edustaviin väriin sateenkaassa. Niinpä aineen alkuainejakaumaa tai sen rakennetta voidaan tutkia spektroskopian keinoin, esimerkiksi elektronien virittyessä sitoman (*absorptio*) tai viritystilan purkautuessa lähettämän (*emissio*) sähkömagneettisen säteilyn avulla. Tätä tarkoitusta varten sähkömagneettinen säteily hajotetaan spektriiksi, jonka mittaaminen on spektrometriaa ja tarkoitukseen käytetty laite on nimeltään spektrometri. Karakteristisella röntgensäteilyllä on spektrometriassa keskeinen osa, mutta menetelmästä riippuen kiinnostus voi myös kohdistua aallonpituuksiin, joita me tapaamme kutsua ultraviolett- ja infrapunasäteilyksi sekä näkyväksi valoksi.

Karakteristisen röntgensäteilyn mittaaminen tapahtuu joko kidespektrometrillä eli aallonpituusdispersiivisellä röntgenspektrometrillä (*wavelength dispersive spectrometer*, WDS) tai energiadiispersiivisellä spektrometrillä (*energy dispersive spectrometer*, EDS). Heikon fluoresenssituoton eli syntyvien röntgenfotonien vähäisen määrän takia kumpikaan spektrometreistä ei sovellu kovin hyvin natriumia keveämpien ($Z < 11$) alkuaineiden määrittämiseen, mutta sitä raskaammat alkuaineet useimmat spektrejä käsittelevät analyysiohjelmat erottelevat toisistaan automaattisesti. Mittaustulokset kalibroidaan vertaamalla näytettä koostumukseltaan tunnettuihin verrokkinäytteisiin eli standardeihin, ja laitteisto ilmoittaa tulokset alkuaineiden painoprosenttijakaumana – isotooppijakauman määrittäminen röntgenspektrometrialla ei siis onnistu.

Kidespektrometrissä tietylle alkuaineelle ominainen röntgensäteily diffraktoituu, toisin sanoen siroaa, voimakkaasti osuessaan määrättyssä kulmassa synteettisesti valmistettuun kiteeseen. Kiteen kallistuskulmaa noudatteleva detektori eli ilmaisimien rekisteröi tämän säteilypiikin, ja alkuaine tunnistetaan sille luonteenomaisesta säteilytyskulmasta. Alkuaineen määrän näytteessä paljastaa säteilyn intensiteetti eli kirkkaus, joka on säteilyn voimakkuuden eli amplitudin itseisarvon neliö. Käytännössä mittalaitteisto voi sisältää jopa viisi ominaisuuksiltaan toisistaan hieman poikkeavaa kidespektrometriä, jotka mahdollistavat koko röntgenspektrin analysoimisen ja myös nopeuttavat analyysin suorittamista.

Energiadiispersiivisessä spektrometrissä ei ole sirontaa aikaansaavaa kidettä vaan herkkä detektori rekisteröi ja erottelee alkuaineet niille karakterististen röntgensäteiden energian perusteella. Laitteisto- ja mittaustapaeroista johtuen ED-spektrometri on nopeakäyttöisempi, kidespektrometri taas on tarkempi erottelemaan sekä alkuaineita että niiden pitoisuuksia. Lisäksi ED-spektrometri antaa enemmän anteeksi näytteenvalmistuksessa: siinä missä kidespektrometri vaatii kiillotetun ohuthieen tai epoksinappiin valetusta näytteestä kiillotetun pintahieen, ED-spektrometri sopii paremmin epäpäästäisten pintojen, mm. pienikokoisten esinelöytöjen tutkimiseen. Käytännössä ED-spektrometri käy laadullisen tunnistamisen lisäksi semikvantitatiivisten analyysien tekemiseen, mutta varsinaisiin pitoisuustutkimuksiin tulisi pääsääntöisesti käyttää kidespektrometrillä varustettua laitteistoa.



Eräitä analyysimenetelmiä

Pyyhkäiselektronimikroskopia

ED-spektrometrillä varustetun pyyhkäiselektronimikroskoopin (*scanning electronic microscope*, SEM) tarkkuus on pääsääntöisesti riittänyt suomalaisten arkeologien tarpeisiin, se nimittäin on yleisimmin käytetty laiteyhdistelmä. Osasyynä on epäilemättä laitteistoon kuuluva elektronioptiikka, jonka tuottama kuva korkeilla suurennoksilla on merkittävästi valo-optisilla mikroskoopeilla saavutettavaa kuvanlaatua parempi ja soveltuu siksi mikrotekstuurien tutkimukseen. Lisäarvoa on varmasti antanut näytteen liikuteltavuus tutkimuksen aikana, jolloin siitä on mahdollista analysoida useampaa kohtaa. Vastaavat ominaisuudet parempaan kvantitatiiviseen analytiikkaan yhdistettynä löytyvät tuonnempana käsiteltävästä mikroanalyyssaattorista.

SEM-EDS-laitteistolla tutkituissa aineistoissa ja menetelmällä saavutetuissa tuloksissa on kuitenkin paljon hajontaa. Esimerkkinä menetelmän onnistuneesta hyödyntämisestä mainittakoon Lavennon ja Hornytzkij'n tutkimukset (Lavento & Hornytzkij 1995; 1996), jotka tähtäsivät keramiikan sekoitteena käytetyn asbestin alkuperän tunnistamiseen. Koska käytettävissä ei ollut kuituisille mineraaleille sopivaa verrokkiaineistoa (Lavento & Hornytzkij 1996: 55), tutkijat päätyivät tunnistamaan 148 näytteen asbestimineraalispesieksit ja tarkastelemaan tuloksia tunnettujen asbestiesiintymien ja esihistoriallisen keramiikan levinnän kautta. Tutkimuksen lopputuloksena oli asbestiraa-

ka-aineen vaihdantaverkostoja käsittelevä malli (Lavento & Hornytzkyj 1996: 62). Valitettavasti tekijöiden lupaus kuituisten mineraalien kvantitatiivisten analyysimenetelmien jatkokehittelystä ei ole toistaiseksi konkretisoitunut.

Hieman suppeammalla aineistolla operoinut Tomanterä (2008) tutki SEM-EDS:lla Inarin Nagunniemen neljää hopeista kaularengasta, ja vertaili niitä mm. tekotavan, koristelun ja metallipitoisuuden perusteella vastaaviin Kuusamon (Lämsä ja Tavajärvi) sekä Karjalan (Hiitola ja Veijola) löytöihin. Viimeksi mainitun löydön analytiikkana oli poikkeuksellisesti ED-XRF (ks. *röntgenfluoresenssispektrometria*). Alkuainemääritykset suoritettiin pienistä näytepaloista ja analyysitulokset on ilmaistu useamman mittauksen keskiarvona pylväsiagrammeihin; Kuusamon tulokset sanallisen kuvauksen lisäksi spektrein. Ratkaisu, jossa alkuaineiden määrasuhteet näkyvät ilman tarkkoja prosentiosuuksia on itse asiassa erittäin toimiva, kun luonnontieteellisellä analytiikalla haettiin ensisijaisesti vastausta suppean aineiston samuuteen tai erilaisuuteen. Tutkimustuloksena oli havainto metallipitoisuuden merkittävästä vaihtelusta silmämääräisesti samankaltaiselta vaikuttavassa aineistossa – otsikoinnin mukaista kotipaikkaa niille ei tuota kautta edes pyritty osoittamaan.

SEM-EDS-laitteistolla suoritettu esinetutkimus perustuu vain harvoin edellä kuvatun kaltaiseen kysymyksenasetteluun, systemaattiseen tutkimusstrategiaan tai laajaan aineistoon. Pikemminkin se on ollut arkeologeille eräänlainen analyttinen monitoimityökalu, jolla on tunnistettu tai tutkittu mm. Yli-Iin Kierikin kupariveistä (Ylimaunu & Costopoulos 1998), kivikautisen keramiikan mahdollista maalauskoristelua (Costopoulos et al. 2006), asbestikeramiikassa luontaisesti tai sekoitteena esiintyvää mineraaliainesta (Ikäheimo 1998) ja historialliselle ajalle ajoittuvan sulatusupokkaan hopeajäämiä (Ylimaunu 2007: 62). Lisäksi laitteistolle on ”rynnistetty” käytännössä aina silloin kun on tarvittu nopea, mutta valitettavasti vain suuntaa-antava vastaus löydön koostumuksesta.

Mikroanalyysi

Kun pyyhkäisyelektronimikroskooppi varustetaan 2–5 kidespektrometrillä ja näytteen korkeusaseman tarkkailuun tarvittavalla valomikroskoopilla tai videokameralla, kutsutaan ”viritettyä” laitteistoa mikroanalysaattoriksi (*electron probe microanalyzer*, EPMA). Sen erikoisominaisuus on tarkkojen kemiallisten analyysitulosten tuottaminen mikroskooppisista, pienimmillään vain 1–2 mikrometrin (1 μm = 0,001 mm) suuruisista kohteista. Kun laitteisto mahdollistaa analysoitavan kohteen samanaikaisen visuaalisen havainnoinnin, sopii menetelmä erityisen hyvin mineraalirakeiden tutkimiseen kontekstissaan (ts. kivessä tai keramiikassa) ja jopa niiden sisäisen koostumusvaihtelun selvittämiseen. Kidespektrometriaan yhdistettynä mikroanalysaattorin visualisointiominaisuudet mahdollistavat myös kaksikulotteisten alkuainekarttojen tuottamisen tutkittavasta kohteesta.

Arkeologiassa mikroanalyysia on kuitenkin käytetty lähinnä esineiden koostumuksen ja/tai alkuperän selvittämiseen, eikä tutkimuksen kohteena ole välttämättä ollut kokonainen esine vaan pienimmillään noin 10–20 milligramman painoinen näyte. Jos näyte homogenisoidaan murskaamalla, siitä on mahdollista määrittää esineen kokonaiskoostumus, mutta toimenpide sotii sinänsä mikroanalysaattorin perusideaa – pienen alueen

koostumuksen tutkiminen – vastaan. Niinpä mikroanalyyttoria on käytetty arkeologiassa 1970-luvulta alkaen mm. lasin, metallien, kuonan, keramiikan ja sen lasitteiden, väripigmenttien sekä obsidiaanin ja erilaisten kivilajien tutkimiseen.

Costopoulos (2003) on tutkinut menetelmällä itäisen ja läntisen piin geokemiallisia eroja pohjoissuomalaisessa aineistossa hyödyntämällä referenssiaineistona aiempaa tutkimusta Etelä-Suomesta (ks. Matiskainen et al. 1989). Analyysin suorittamisen tai tulosten kuvailuun sijaan artikkeli tosin keskittyy enemmän referenssiaineiston muokkaamiseen tilastollisesti vertailukelpoiseksi ja sen uudelleenanalysointiin. Pohjoissuomalaisista aineistoa koskevaa dataa ei ole sisällytetty artikkeliin, mutta tutkitut näytteet ovat peräisin kahdelta kivi- ja pronssikauden taitteeseen ajoittuvalta asuinpaikalta – Ii Olhava Hiidenkangas ja Muhos Halonen (so. Hangaskangas). Hiidenkankaan ainoasta piilöydöstä kerrotaan analysoitavaksi otetun neljä näytelastua ja Halosen löytöaineistoon sisältyvästä piilastusta kaksi, tosin jälkimmäinen tieto ei käy yksiin aineiston koostumusta vertailevan kuvaajan suhteen (ks. Costopoulos 2003: 49, fig. 9). Tästä huolimatta tutkimuksen uskottava tulos on, että analysoitu pohjoissuomalainen aineisto vertautuu geokemialliselta koostumukseltaan itäiseen piihin.

Protoniviritteinen röntgenemissio

Kun karakteristinen röntgensäteily synnytetään elektronien sijasta protoneilla, on kysymyksessä PIXE (*proton induced X-ray emission*) eli protoniviritteinen röntgenemissio, joka tutkimusmenetelmänä hiottiin käyttökelpoiseksi 1960- ja 1970-lukujen taitteessa. Vaikka menetelmä käy alkuaineiden määrittelyyn natriumista ($_{11}\text{Na}$) ja uraaniin ($_{92}\text{U}$), se soveltuu parhaiten järjestysluvultaan argonista ($_{18}\text{Ar}$) zirkoniumiin ($_{40}\text{Zr}$) ulottuvan alkuainesarjan määrittämiseen. PIXE:n etu muihin röntgenspektrometriisiin menetelmiin verrattuna on tarkemman hivenainetutkimuksen mahdollistava parempi erottelukyky, jonka tulokset ilmoitetaan parhaimmillaan *ppb* eli miljardisosina (Kuisma-Kursula 1990). Kun analysoitava kohta on lisäksi mahdollista rajata hyvinkin pienialaiseksi, on PIXE ollut suosittu menetelmä ohuiden näytteiden, erilaisten pinnoitteiden ja yleensä pienien näytekojen tutkimiseen.

Suomessa PIXE-menetelmää sovellettiin tiettävästi ensimmäisen kerran arkeologiseen esineistöön 1980-luvun lopun ”Waldglas”-tutkimuksessa. Sen keskeinen tavoite oli selvittää, erottuvatko 1700-luvulla toimintansa aloittaneet kotimaiset lasiruukit toisistaan tuotteiden hivenainepitoisuuksissa esiintyvien erojen kautta, joiden taustalla olisi paikallisesti hankittujen raaka-aineiden tuottama ”kemiallinen sormenjälki” (Spring et al. 1988; Kuisma et al. 1988; Kuisma-Kursula 1990). Tutkimusaineistona käytettiin kaivauksissa löydettyjä lasileimoja (29 kpl) kolmesta kotimaisesta (Nyby, Åvik ja Marie-dal) ja yhdestä ruotsalaisesta (Björknäs) lasiruukista. Viimeksi mainitusta tuotantokeskuksesta aineistoon sisällytettiin myös sekä värillisiä että värittömiä lasisylinterin paloja (Kuisma-Kursula et al. 1991: 137–8). Analyysin tulos oli, ettei lasiruukkien tuotteita voida erottaa toisistaan tietyn alkuaineen pitoisuuden perusteella, vaan vasta tulosten tilastollisen käsittelyn, tässä tapauksessa kanonisen erotteluanalyysin suorittamisen jälkeen (Kuisma-Kursula et al. 1991: 140). Myöhemmin menetelmällä luotiin läpileikkaus eurooppalaisesta ”Waldglas”-tuotannosta, jonka tutkitut esimerkit ulottuivat Toscanasta Viron Hiiumaalle (Kuisma-Kursula et al. 1997).

Sittemmin arkeologisesti relevantteja PIXE-analyyseja on suorittanut lähinnä Pirkko Kuisma-Kursula. Hän on käyttänyt menetelmää mm. Aboa Vetus -museon tontilta löydettyjen 54 keskiaikaisen lasiastian tai lasiastian fragmentin hivenainemäärytyksiin – pääelementit määritettiin SEM/EDS-laitteistolla – tähtäimenään auttaa arkeologeja astioiden rekonstruoimisessa ja niiden alkuperän tunnistamisessa (Kuisma-Kursula 1997). Lyhyt artikkeli painottuu tutkimusrutiinien kuvaamiseen sekä taulukoidun raakadatan esittämiseen; viimeksi mainittu tapahtuu valitettavasti ilman kytkentää arkeologisiin löytöihin esimerkiksi esinepiirroksin. Tutkimustuloksena oli koko aineiston kemiallinen määrittely yhteisen alkuperän omaavaksi nk. potaskalaksiksi sekä havainto mangaanioksidin (MnO) lisäämisestä lasimassaan sen värittömyyden varmistamiseksi. Samalla SEM-EDS ja PIXE todettiin toisiaan täydentäviksi metodeiksi, kun taas varsinaisia tutkimustuloksia esitettiin käytettäväksi muita havaintoja täydentävänä aineistona jos pyrkimyksenä on rekonstruoida lasiastia.

Sama metodipari oli käytössä kun Kuisma-Kursula ja Räisänen (1999) tutkivat Koroisten keskiaikaisen piispanistuimen kaivausten lasilöytöjä, joihin sisältyvät maamme varhaisimmat ikkunalasit. Aineistosta tutkittiin yhteensä 16 näytettä, joista puolet oli peräisin lasiastioista ja puolet ikkunalasista. Aboa Vetuksen tutkimusta esittelevän artikkelin tavoin painopiste on koejärjestelyjen kuvauksessa sekä mittaustuloksiin sisältyvien kalibrointitoimien ja mahdollisten virhelähteiden esittelyssä – niistä on myös julkaistu laajempi ja seikkaperäisempi artikkeli (Kuisma-Kursula 2000), jonka lisäksi Kuisma-Kursulan väitöskirjan yhteenveto-osa (Kuisma-Kursula 1999) käsittelee pitkälti samaa aihetta. Arkeologisesti kiinnostava tutkimustulos Koroisten löytöjä koskien oli sekä lasiastioiden että ikkunalasin alkuperän varmistuminen lähtöalueeltaan heterogeeniseksi tuonniksi Länsi- ja Keski-Euroopasta. Sen perusteella tutkijat (Kuisma-Kursula & Räisänen 1999: 78) päättelevät Koroisten olleen integroitunut tuon alueen lasitavaroiden kauppaverkostoon.

Röntgenfluoresenssispektrometria

Röntgenfluoresenssispektrometria (*X-ray fluorescence spectrometry*, XRF-S) eroaa aiemmin kuvatuista menetelmistä vain näytteenvalmistuksen sekä karakteristisen röntgensäteilyn tuottamiseen käytettyjen röntgensäteiden kautta; mittaukset suoritetaan edelleen WD- tai ED-spektrometreillä. Tosin myös tällä menetelmällä on mahdollista analysoida kokonaisia esineitä, jos sellainen mahtuu analysaattorin tyhjiökammioon tai mikäli käytössä on kenttäolosuhteisiin suunniteltu käsikäyttöinen XRF-laite. Edellinen vaihtoehto onkin ollut erityisen käytetty pienikokoisten kulta-, hopea- ja kupariesineiden kuten rahojen ja sormusten tutkimuksessa. Niiden ja varsinkin rautaesineiden kohdalla ongelmana on ollut oksidoituminen eli metallin pinnan taipumus hapettua kosketuksissa ilman kanssa, minkä on todettu vääristävän tuloksia – esineen pinnan koostumus kun ei välttämättä vastaa sen kokonaiskoostumusta. Niinpä tutkittava esineen pinta ainakin puhdistetaan ja yleensä pintakerrosta myös poistetaan asteittain, kunnes saadut analyysitulokset ovat yhtenäisiä. Vaihtoehtona on irrottaa esineestä esimerkiksi poralla pieni näytepala, jota tutkimalla päästään suoraan käsiksi sen sisempiin osiin.

Varhaisena esimerkkinä kokonaisen esineen tutkimuksesta kannattaa mainita Kempeleen Linnakankaan esiroomalaiselle rautakaudelle ajoitetun röykkiön kaivauksissa löydetty sormus. Röntgenfluoresenssianalyysi paljasti esineen olevan pronssin sijaan kuparia, joka Mäkivuodin (1984: 36) mukaan oli mahdollisesti ollut hopeoitu. Samansuuntaisia tuloksia antoi SEM-EDS -laitteistolla suoritettu tarkistusanalyysi. Vaikka tulosten raportointi julkaisussa tapahtuu vain luettelemalla sormuksessa havaitut alkuaineet pitoisuusjärjestyksessä, hyödynnetään artikkelissa niitä arkeologisessa tulkinnassa hyvinkin monipuolisesti.

Röntgenfluoresenssispektrometriaa laajempaan aineistoon sovelsi rautakautista hopeaesineistöä tutkinut Tomanterä (1990), kun maamme arkeologikunta perusti aiemmin päätelmänsä metallin laadusta esineiden ulkoisiin piirteisiin ja ominaispainoon (esim. Rinne 1973) vahvistaen tulkinnoillaan todeksi lähinnä omat ennako-olettamuksensa. Menetelmällä tutkittiin yhteensä kaksikymmentä esinettä, mm. puolenkymmentä hopearistiä ja kahdeksan kilvenkupuran muotoista solkea (Tomanterä 1990: 68, 81). Aineistossa havaittiin huomattavia koostumuseroja; sama todettiin myös tutkittaessa korujen pinnoitteita reagenteilla ja täydentämällä havaintoja kahdella XRF-analyysillä. Tutkimustuloksena hahmottui rautakaudella käytettyjen, hopeaa ulkoisesti muistuttavien metalliseosten monimuotoisuus ja niiden alueellinen jakauma, joka sopi huonosti asiasta perinteisesti tarjottuun näkemykseen. Sitten Tomanterä (1991) on käyttänyt menetelmää PIXE:n ohella vahafiligraaniteknikalla valmistetun ja permiläiseksi kutsutun rautakautisen esineistön tutkimiseen; ja osittain samaan aineistoon perustuvaa musiikkiarkeologista väitöskirjatutkimusta viimeistelevä Rainio rautakautisten kulkusten ja tiukujen metallin tutkimiseen (Rainio 2008: 511, Tab. 3).

Yleisempi röntgenfluoresenssispektrometrian muoto on analysoida jauhettu näyte, vähimmäismäärältään noin 100 milligrammaa, josta sopivan sidosaineen kera puristetaan homogeeninen pelletti. Tätä menetelmää on käytetty kansainvälisesti eritoten arkeologisen keramiikan ja kiviesineistön alkuperätutkimuksissa, joissa hivenainejakaumassa esiintyvien säännönmukaisuuksien perusteella on suuria aineistoja ryhmitelty tilastollisesti eri raaka-ainelähteiden tai valmistuskeskusten kesken. Tunnetuin esimerkki lie-nee kuitenkin Stonehengen rakentamisessa käytettyjen kivien alkuperän määrittäminen. Suomen arkeologian tutkimushistoriaan ei näytä sisältyvän tutkimusta, missä analyysiin soveliaasta esineistöstä, esimerkiksi keramiikasta, olisi valmistettu näytenappeja XRF-S -analyysien tekemiseksi. Kivikautisista asumuspainanteista otettujen maanäytteiden tutkimiseen menetelmää ovat hyvin tuloksin soveltaneet Jari Okkonen ja Anne Petäjä-Ronkainen (1996, ks. myös Petäjä-Ronkainen & Okkonen 1995).

Neutroniaktivaatioanalyysi

Elektronien tuottaman karakteristisen röntgensäteilyn lisäksi geokemiallinen analyysi voi perustua alkuaineen epästabiilin isotoopin tuottaman radioaktiivisen säteilyn mittaamiseen. Nämä isotoopit tuotetaan pommittamalla muutamasta milligrammasta gramman osiin painavan näytteen luonnollisia, stabiileja isotooppeja riittävän energian omaavilla alkeishiukkasilla – neutroneilla, ioneilla tai protoneilla – säteilytysajan vaihdelta tutkittavan näytteen ja siitä määriteltävien elementtien mukaan. Yleisimmin ”pommeina”

käytetään väliaineen – grafiitti tai vesi – hidastamia neutroneja, jotka absorboituvat näytteen atomiytimiin ja tuottavat näin ”aktivoituneita” massaluvultaan yhdellä kasvaneita saman alkuaineen isotooppeja (esim $^{35}\text{Cl}+n \rightleftharpoons ^{36}\text{Cl}+\gamma$). Käytetyin tutkimusmenetelmä onkin siksi nimeltään neutroniaktivaatioanalyysi (*neutron activation analysis*, NAA).

Kun ytimen viritystila purkautuu radioaktiivisen isotoopin hajotessa, se lähettää gammasäteilyä eli korkeaenergisää fotoneja (fotoni = valohiukkanen). Gammasäde-spektroskopian avulla säteilystä määritetään isotooppien lähettämien fotonien energian perusteella alkuaineet, ja niiden määrä mitataan käyttämällä verrokkeina koostumukseltaan tunnettuja standardeja. Alkuaineen isotoopin lähettämän säteilyn kesto riippuu sen puoliintumisajasta, joka vaihtelee geologisten pääalkuaineiden (mm. pii, alumiini ja magnesium) muutamista minuuteista hivenaineiden vaatimiin tunteihin, jopa useisiin viikkoihin. Joka tapauksessa yhdestä näytteestä on mahdollista määrittää yli 20 alkuaineen pitoisuus, ja niiden tarkkuus ilmaistaan parhaimmillaan miljardisosissa (ppb). Ensimmäiset arkeologiset NAA-sovellukset julkaistiin 1950-luvulla, ja toistaiseksi ne ovat painottuneet luonnonkuparin, keramiikan ja obsidiaanin alkuperän selvittelyyn sekä kolkoiden metallipitoisuuksien tarkasteluun.

Neutroniaktivaatioanalyysin käyttöä arkeologisessa tutkimuksessa on varmasti jarruttanut maassamme siihen vaaditun laitteiston huomattavat hankinta- ja ylläpitokustannukset. Suomen ainoa tutkimusreaktori (FiR 1) on toiminut valtion omistamana ja VTT:n ylläpitämänä vuodesta 1962 alkaen Helsingin Otaniemessä. Sen palveluita käytettiin arkeologisessa tutkimuksessa hyväksi erityisesti 1980-luvulla. Esimerkiksi Jussi-Pekka Taavitsainen tutkitutti menetelmällä Polvijärven Suovaaran kampakeraamiselta asuinpaikalta löytyneen kuparirenkaan (Taavitsainen 1982). Tarkoista koejärjestelyistä huolimatta (ks. Rosenberg 1982) renkaan alkuperä jäi tutkimuksessa avoimeksi ja siitä mitattu 110 ppm:n wolframipitoisuus vertailuaineiston suhteen poikkeukselliseksi anomaliaksi (Kinnunen 1982: 48). Taavitsainen hyödynsi menetelmää myös Hankasalmen Luojinniemen lapinrauniosta löydetyn kupari- tai pronssilevyn (Taavitsainen 2003a: 27–28) sekä Pohjaslahden Nuijanniemen lapinraunion kupari- tai pronssirenkaiden (Taavitsainen 2003b: 6) tutkimuksessa.

Neutroniaktivaatioanalyysin arkeologisten sovellutusten eturintamassa operoi myös Helsingin yliopiston edesmennyt professori Ari Siiriäinen, jonka Bromarvin pronssimiekkää ja Luopioisten pronssitikaria käsittelevä artikkeli (Siiriäinen 1984) referoi lyhyesti artikkelin liitteenä julkaistuja (Rosenberg 1984) analyyseja, ja vertaa tuloksia saksalaisten 1960-luvulla suorittamien ja näytteen pintakerroksen lähettämien matala-energiisten Auger-elektronien mittaamiseen perustuviin SAM (*Scanning Auger Microanalysis*)-alkuainemäärittäksiin. Tutkimustulos on, analyysitulosten vertailuun liittyvistä epävarmuustekijöistä (ks. Siiriäinen 1984: 54) huolimatta, oman aineiston vertautuminen aiemman tutkimuksen määrittämään pronssityyppiin ja suoritettun tulokinnan vahvistaminen tätä kautta.

Myös VTT:n tutkijoilla näyttää olleen 1980-luvun puolivälissä itsenäisiä intressejä arkeologisen aineiston tutkimiseksi, mistä todistaa sarja tuolloin julkaistuja artikkeleja: yksi tarkastelee hopearahojen pitoisuuksien määrittämISRutiineja (Rosenberg 1985), muiden ollessa aineistoltaan monimuotoisempia (Lipponen et al. 1985; Hölttä & Rosenberg 1986; 1987). Artikkeleita yhdistävä tekijä on arkeologisen aineiston kuvauksen ja tulkinnan laiminlyönti, koska löydöt on lähinnä valjastettu tutkimusmenetelmän

monipuolisuuden esittelyn välineeksi. Esimerkiksi Lipponen (et al. 1985) analysoi viisi metalliesinettä (messinki- ja kuparirengas, miekka, veitsi ja lautanen) sekä kymmenen Harjavallasta peräisin olevaa keramiikkanäytettä, mutta ainoa artikkelissa tarkemmin identifioitu löytö on Polvijärven Suovaaran kuparirengas. Höltän ja Rosenbergin (1987) artikkeli puolestaan kuvailee tutkimusrutiinia, jota on sittemmin käytetty kuuden putkikirveen sekä Suomussalmen kuparitaltan analyysiin.⁶

Hopearahoja koskevan artikkelin arkeologinen referenssiaineisto oli peräisin Kansallismuseosta ajoittuen 1600–1800-luvuille. Motiivin sille oli antanut hieman aiemmin suoritettu, Turusta löydettyjen 1300–1400-luvun hopearahojen tutkimus (Rosenberg 1985: 171). Sen oli pannut vireille jo vuonna 1978 Pekka Sarvas (ks. Sarvas 1989), ja kyseessä on hyvin todennäköisesti ensimmäinen Suomessa arkeologisella aineistolla suoritettu neutroniaktivaatioanalyysiin perustuva tutkimus.⁷

Maininnan arvoinen on myös Kemin Valmarinniemen keskiaikaisen kirkonpaikan vuoden 1981 kalmistokaivauksissa löytyneiden 54 hopearahan tutkimus. Analyysituloksia ei ole varsinaisesti julkaistu, mutta niistä on saatavilla tietoa pro gradu -tutkielman (Jylkkä 2004) ja sen tulokset tiivistävän artikkelin (Jylkkä 2006) muodossa. Rahoista mitattiin vain niiden sisältämän hopean suhteellinen määrä (Jylkkä 2004: 4 viite 3), joten artikkelin analyttinen anti jää rahojen hopeapitoisuuden huomattavaa vaihtelua (9–89 %) sekä eri lähtöalueilta peräisin olevien rahojen hopeapitoisuutta koskeviin mainintoihin (Jylkkä 2006: 392–393).

Atomiabsorptiospektrometria

Atomiabsorptiospektrometria (*atomic absorption spectrometry*, AAS) on menetelmä, jossa tutkimuskohteena on sopivan liuottimen, yleensä typpi-, suola- tai fluorihapon, avulla tuotettu nestemäinen näyte. Näyte sumutetaan aerosoliksi polttimen tuottamaan noin 2200–3200 °C kuumaan asetyleeni-ilma -liekkiin, jolloin se kaasuuntuu ja siinä olevat sidokset hajoavat yksittäisiksi atomeiksi. Syntyneeseen näytekaasuun kohdistetaan seuraavaksi onttokatodilampun tuottamaa ja tutkittavalle alkuaineelle ominaista säteilyä, jota kaasussa mahdollisesti olevat saman alkuaineen atomit sitovat. Kun jokainen alkuaine vaatii oman lamppunsa, voi menetelmällä analysoida vain yhden alkuaineen kerrallaan. Absorboituneen säteilyn määrä, joka siis on suoraan verrannollinen näytteessä olevan tutkittavan alkuaineen määrään, muunnetaan detektorin eli ilmaisimen avulla sähköisesti mitattavaksi signaaliksi. Atomiabsorptiospektrometrian herkkyys vaihtelee alkuaineittain, ja se käy siksi lähinnä metallisten alkuaineiden hivenainepitoisuuksien määrittämiseen.

⁶ Analysoitujen pronssikautisten putkikirveiden tarkempi identifiointi on Museoviraston rekisteriportaalin ja arkeologian osaston arkiston tietojen perusteella seuraava – numerointi 1–6 vastaa artikkelin (Hölttä & Rosenberg 1985: 407, table 4) numerointia: 1. KM 5311: Maaninka; 2. KM 10454: Paimio; 3. KM 10811: Nokia (Tottijärvi) Laukko; 4. KM 11313: Lieksa (Pielisjärvi) Viekijärvi 2; 5. KM 18351 Lapinlahti Tölvä Jokiniemi; 6. KM 10551: Laukaa.

⁷ On mahdollista, että Otaniemessä olisi analysoitu roomalaisia tiliä jo vuonna 1966 Helsingin yliopiston yleisen historian professori Jaakko Suolahden (1918–1987) ja TKK:n reaktorilaboratorion silloisen johtajan, fysiikan professori Pekka Jauhon (1923–) yhteistyönä. Helsingin yliopiston keskusarkistossa säilytettävä Suolahden tutkimusryhmän kirjeenvaihto ei kuitenkaan paljasta, etenikö hanke aietta pidemmälle. Tutkimusprojektista tarkemmin, ks. Ikäheimo 2011.

Varhaisin esimerkki AAS:n käytöstä maastamme löydetyn esineistön tutkimuksessa koskee lyhyttä pronssimiekkaa ja pronssitikaria, jotka löydettiin vuonna 1894 Sundin Sundbystä Ahvenanmaalta. Jo samana vuonna nämä esineet päätyivät Statens Historiska Museetin Tukholmaan (SHM 9724), mistä ne vuonna 1974 deponoitiin pysyväisluonteisesti Ahvenanmaan museon kokoelmiin (inv. 491:1–2). Luonnontieteellisten analyysien suorittaminen maaliskuussa 1974 on tulkittavissa osaksi palautusprosessia, sillä viiden näytteen sarjaa ei analyysikohtien ja -tulosten julkistamisen lisäksi kommentoida lainkaan kyseisessä, Islantiin ja Ahvenanmaalle palautettuja aselöytöjä käsittelevässä artikkelissa (Lamm 1977: 83–85).

Kotimaisista tutkijoista menetelmää hyödynsi sängen varhain Heikki Matiskainen, joka kollegoidensa kera selvitteli sekä kivikautiseen keramiikkaan (Alhonen et al. 1980) että piin ja sertin esiintymiseen (Matiskainen et al. 1989) liittyviä kysymyksiä. Ensiksi mainitun artikkelin tutkimusaineisto käsitti kymmenen tyyppillisen tai myöhäisen kampakeraamiikan vaiheeseen ajoittuvaa saviastiaa Kotkan (Kymin) Niskasuon asuinpaikalta. Niille suoritetun alkuaineanalyysin tulokset eivät, muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta, korreloineet tyylillisen analyysin tuottamien tulosten kanssa vaikka aineistosta analysoitiin erikseen $< 0,2$ mm:n ja $> 0,2$ mm:n fraktio. Kiinnostavin keramiikanvalmistusta koskeva havainto tutkimuksessa oli punaokran mahdollinen käyttö karkeamman hiekkasekoituksen rinnalla (Alhonen et al. 1980: 203).

Piin ja sertin alkuperää käsittelevän tutkimuksen (Matiskainen et al. 1989) aineistoon kuului 70 näytettä: 59 arkeologisesta löydöstä ja 11 verrokinäytettä Venäjältä, Ruotsista ja Tanskasta. Tutkimuksen merkittävin tulos oli läntisen ja itäisen piin erottaminen toisistaan geokemiallisesti, kun aiemmin tässä tarkoituksessa metodina oli käytetty pääasiassa (vrt. Kinnunen et al. 1985) värieroihin perustuvia valistuneita arvauksia. Lisäksi havaittiin kronologinen ero: kivikaudelta pronssikaudelle siirryttäessä läntisen piin määrä aineistoissa näyttäisi kasvavan itäisen piin kustannuksella. Pohjois-Suomesta myöhemmin analysoitu niukka vertailumateriaali ei tosin näyttäisi tukevan tätä tulkintaa koko valtakunnan tasolla (ks. Costopoulos 2003).

Atomiemissiospektrometria

Atomiemissiospektrometrian käytetyin muoto lienee tällä hetkellä induktiivisesti kytetty plasma-atomiemissiospektrometria (*inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry*, ICP-AES). Se on menetelmä, jossa analyysi suoritetaan atomiabsorptiospektrometrian tapaan aerosoliksi suihkutetusta nestemäisestä näytteestä. Aerosoli ohjataan ICP-yksikössä korkealämpöiseen (noin 6000–10 000 °C) plasmaan, toisin sanoen hehkuvaan ja positiivisesti varautuneita ioneja sekä elektroneja sisältävään kaasuun. Plasma synnytetään argon-kaasulla ja sen kuumuutta kasvatetaan induktiosilmukassa radiotaajuuksilla synnytetyn magneettikentän avulla. Kohdatessaan plasman aerosolina oleva näyte hajoaa atomeiksi ja edelleen ioneiksi sekä elektroneiksi samalla emittoiden siinä esiintyville alkuaineille karakteristista sähkömagneettista säteilyä. Säteily hajotetaan alkuaineiden aallonpituuden mukaisiksi spektriviivoiksi, joiden intensiteettiä standardeihin vertaamalla saadaan selville niiden tarkka pitoisuus näytteessä.

ICP-AES-menetelmästä ennustetaan seuraavaa arkeologian ja analyttisen kemian liiton mullistavaa tekniikkaa – tähän mennessä sitä on jo hyödynnetty mm. keramiikan, metallien, luiden ja maanäytteiden tutkimukseen. Yleistymisen puolesta puhuvat suhteellisen edulliset analyysikustannukset, tutkimuslaitteistojen yleistyminen yliopistoissa sekä arkeologisten materiaalien tutkimiseen tarvittavien rutiinien kehittäminen. Lisäksi ICP-AES:n tarvitsema näytemäärä on erittäin pieni, noin 100 milligrammaa, ja itse menetelmä on tarkka ja nopea. Noin 20–30 alkuaineen pitoisuuden määrittäminen näytteestä ppm-tarkkuudella vie aikaa vain muutaman minuutin. Menetelmästä on olemassa myös muunnos, LA-ICP-MS, jossa ”atomihöyry” tuotetaan kiinteän näytteen pinnasta laser-ablaatiolla (*laser ablation*, LA) ja signaalien käsittely tapahtuu ionit massa-varaus-suhteen mukaan erottelevalla massaspektrometrillä (*mass spectrometer*, MS).

Maanäytteiden raskasmetallipitoisuuksien määrittämiseen menetelmää ovat Suomesa käyttäneet Salonen & Taavitsainen (2003) tutkiessaan Turun kaupungin alueella suoritetuissa arkeologisissa kaivauksissa tavattuja eri-ikäisiä maakerroksia, ja analysoidessaan Viipurista hankittua vertailuaineistoa. Itse menetelmän tultua kuvatuksi aiemmassa pilottitutkimuksessa (Salonen et al. 2000), artikkeli painottuu näytteiden käsittelyn ja analytiikan sijasta tutkimustulosten esittelyyn, vertailuun ja tulkintaan. Keskeisin tulos oli havainto Åbo Akademin tontin korkeista raskasmetallipitoisuuksista, jotka selitettiin alueella tapahtuneella kuparin, sinkin ja lyijyn pitkäaikaisella ja keskitetyllä käsittelyllä – seikka, jota ei ollut arkeologisten kaivausten aikana havaittu lainkaan.

Atomiemissiospektrometriasta oli kyse myös Suomussalmen Kukkosaaren kourutalalle (KM 20850) ensimmäisen kerran suoritettussa alkuaineanalyyysissa, jonka tulokset Matti Huurre sisällytti Suomussalmen varhaista metallikautta käsittelevään artikkeliinsa (Huurre 1982). Tutkimuksessa käytetty metodi oli kuitenkin pitkään hämärän peitossa, koska artikkelissa ilmoitetaan vain alkuaineipitoisuudet ilman mainintaa käytetystä tutkimusmenetelmästä tai mittausrutiineista. Artikkelin tarjoamien johtolankojen perusteella niitä tiedusteltiin suoraan Outotec Oy:n Porin tutkimusyksiköstä, missä analyysinumeron perusteella tutkimuksessa käytetyksi laitteistoksi määriteltiin Hilger-merkkinen kaa-riemissiospektrometri.⁸

Havaintoja

Johdatus arkeologiaan -teoksen tarjoama epäsuora todistusaineisto alkuaineanalytiikan käytön harvinaisuudesta maamme arkeologisen esineistön tutkimuksessa näyttäisi kriittisemminkin tarkasteltuna pitävän paikkansa. Ainakaan tutkimuksia ei ole julkaistu kovin paljoa; väljästi määritellen tahti näyttäisi jotakuinkin vakiintuneen tasolle artikkeli per vuosi. Syitä niukkuuteen voi arvailla, mutta analyysieihin käytettävissä olevien varojen riittämättömyys, sopivien poikkiteollisten kurssien puute yliopistojen opetusohjelmista sekä tutkijoidenvälisen yhteistyön niukkuus tulevat mieleen ensimmäisenä (ks. myös Lavento & Jungner 2002). Varsinkin viimeksi mainittu tekijä on myös suoraan vaikuttamassa julkaisujen tai ainakin tulosten ja niiden tulkinnan laatuun.

Taustoituksen, tutkimusmenetelmien sekä tulosten ja niiden tulkinnan tasapainon

⁸ Haluan tässä yhteydessä kiittää Outotec Research Center Porin henkilökuntaa, erityisesti *manager* Matti Santalaa ja *management assistant* Hilikka Silvennoista saamastani avusta.

kannalta hedelmällisimpinä näyttäytyvät *et al.* -tyypin julkaisut; siis sellaiset, joissa työhön on osallistunut ainakin kolme osaamisalueeltaan erilaista tutkijaa (esim. Alhonen et al. 1980; Matiskainen et al. 1989). Pelkältä humanistipohjalla ponnistava arkeologi kertoo pelkistetyimmillään tutkimuksen suorittaneen laboratorion nimen ja alkuaineanalyysin tulokset. Laveimmillaan esillä ovat kaikki analysoidut alkuaineet, siitäkin huolimatta, että niille mitatut arvot jäisivät huomattavasti määritysrajan alapuolelle. Jopa tutkimusmenetelmän nimi (esim. Huurre 1982; Luoto 1993; Ylimaunu 2007: 61) tai analysoitua esineistöä koskevat tunnistetiedot (esim. Lipponen et al. 1985; Costopoulos 2003) voivat jäädä antamatta. Luonnontieteilijän valitettava kohtalo on taas kadota niin syvälle koejärjestelyjen ja kalibroinnin ihmemaahan, että arkeologisen esineistön analyysituloksista väkisin puserrettu tulkinnallinen itsestäänselvyys voi tutkimuksen kalkkiviivoilla alkaa vaikuttaa relevantilta tulokselta.

Arkeologiensa suurpiirteisyys hankaloittaa monia asioita, esimerkiksi ensimmäisen spektrometriaan perustuvan tutkimuksen julkaisuajankohdan määrittämistä. Hyvä tarjokas on Köyliön Pajulasta löydettyjä ja vertailuaineiston perusteella 900-luvulle ajoituvia, luultavasti raaka-aineksi tarkoitettuja pronssivartaita käsittelevä artikkeli (Salmo 1953). Yhdelle vartaalle suoritettu kvantitatiivinen analyysi antoi pääalkuaineiksi kuparin, sinkin ja lyijyn, joiden lisäksi spektrometrillä tehdyssä analyysissä havaittiin pieni määrä hopeaa ja vismuttia. On epäselvää, onko kyse kahdesta erillisestä vai yhdestä ja samasta analyysistä; ilmaisutapa ja artikkelin saksankielinen tiivistelmä viittaavat enemmän jälkimmäiseen vaihtoehtoon.⁹ Analyysit suoritti Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab, jonka asiakkaisiin kuului samoihin aikoihin C.F. Meinander. Hänen pronssikirveiden alkuainekoostumusta koskeva selostuksensa (Meinander 1954: 61–62) tarkoittaa menetelmäksi viime aikoina vähälle käytölle jääneen spektrofotometriä, jonka tuottamia tuloksia Salmo (1953) julkaisussaan todennäköisesti myös käsittelee.

Toinen aineistosta nouseva keskeinen havainto koskee pitkäjänteisyyttä tai pikemminkin sen puutetta. Valtaosa tutkimuksista on jäänyt kertakokeiluiksi eikä määrätietoista menetelmien kehittämistä, toisin sanoen rutiinitutkimusta, ole haluttu tai katsottu tarpeelliseksi tehdä. Sääntöön on muutama poikkeus, erityisesti Kuisma-Kursulan väitöskirjana (1999) kulminoitunut tutkimusprosessi sekä Rosenbergin ja hänen kollegoidensa kokeilut neutroniaktivaatioanalyysin parissa. Tosin, parissa suhteellisen tuoreessa artikkelissa (Lavento & Hornytzkyj 1996; Costopoulos 2003) annettujen lupausten perusteella voidaan kahden muunkin projektin olettaa edistyvän jollain aikataululla. Samalla on positiivista huomata, että varsinaisia ”*been there done that*” -mentaliteetillä laadittuja tutkimuksia tai ”*kunhan se vain näyttää hyvältä*” -tyyppisiä analyyseja (ks. Hornytzkyj 1999: 64) ei tätä artikkelia varten läpikäytyyn aineistoon sisällynyt.

Kolmas havainto on tutkimusten aineistokeskeinen lähtökohta, joka useimmiten korvaa etukäteen muotoillun ja laajempaa relevanssia omaavan arkeologisen tutkimusongelman. Poikkeuksia ovat kivikautisen asbestiraaka-aineen (Lavento & Hornytzkyj 1995,

⁹ ”En kvantitativ analys, utförd på Centrallaboratorium i Helsingfors, visar följande sammansättning: 79,2% koppars (Cu), 13% zink (Zn) och 7% bly (Pb). En spektralanlys gav dessutom spår av silver (Ag) och vismut (Bi) – Salmo 1953: 11.” Köyliön Pajulan pronssivartaita on sittemmin tutkittu sekä pyyhkäisyelektronimikroskooppilla että röntgenfluoresensspektrometrillä, joista viimeksi mainitulla saadut tulokset ovat selvästi kahden muun menetelmän tuottamista tuloksista poikkeavia. Syy voi olla niin menetelmissä kuin aineistossa – yhtäkään varrasta ei nimittäin ole tutkittu kahdella eri menetelmällä.

1996) sekä piin ja sertiin (Matiskainen et al. 1989) leviämistä maassamme kartoittaneet tutkimukset. Materiaaliryhmittäin arvioituna painotus on korostuneesti metallianalyysseissä (ks. Liite 1), joita tarkastelluista tutkimuksista oli hieman yli puolet – seuraavaksi artikkelien määrässä tulevat keramiikka ja lasi. Kiviä tai mineraaleja koskevia analyyseja on puolestaan julkaistu huomattavan vähän. Syynä voi olla mm. periaatteellinen vastahakoisuus kiviesineen ”turmelemaan” näytteenottoon tai nykyisen, kivilajien esihistoriallista käyttöä koskevan tulkinnallisen kuvan läpätunkevuus. Sen sijaan kronologisesta näkökulmasta tarkasteltuna kaikki osa-alueet kivikaudelta uuden ajan arkeologiaan ovat edustettuina, tosin hieman toisistaan poikkeavin materiaalisin painotuksin.

Lopuksi

Katsauksen tarkoituksena on ollut esitellä arkeologian kannalta relevantteja alkuaikaneanalytiikan menetelmiä sekä kartoittaa niiden soveltamista kotimaisten arkeologisten esinelöytöjen tutkimuksessa. Menetelmiä on sovellettu käytettävissä olleen tutkimusmateriaalin perusteella epäsystemaattisesti ja spontaanisti, siinä missä tutkimusongelman pohjalta suunnitellut tutkimusprojektit ovat harvinaisia. Ei ole realistista olettaa, että tilanne tulisi muuttumaan kun yleinen talouskehitys voi hetkellisestä elpymisestä huolimatta sukeltaa kohti taantumaa tai lamaa, samalla kun arkeologia oppiaineena hakee maassamme pesäeroa taantumukselliseksi koetusta positivistis-prosessualistisesta tieteenteoriasta. Silti monet teemoista, jotka aiempi tutkimus on laittanut alulle, olisivat verrattain vaivaton tapa tuottaa relevanttia tietoa tärkeistäkin aiheista. Siinä siemen poikkitieteelliselle tutkijakoululle, joka arkeologian ja alkuaikaneanalytiikan jollain tapaa jo kartoitettua mutta ani harvoin huolella läpikäytyä rajapintaa uudelleen koluten voisi tuottaa niin kansallisesti kuin kansainvälisestikin mielenkiintoisia ja merkittäviä tuloksia.

Bibliografia

- Alhonen, P., Kokkonen, J., Matiskainen, H. & Vuorinen, A. 1980: Application of AAS and diatom analysis and stylistic studies of Finnish sub-Neolithic pottery. *Bulletin of the Geological Survey of Finland* 52: 193–206.
- Asplund, H., Formisto, T. & Ulmer, K. 1989: Kotirinne – a Late Neolithic mixed farming site: osteological and chemical investigations at the Kotirinne dwelling site at Niuskala, Turku, SW Finland. *Norwegian Archaeological Review* 22 (2): 119–129.
- Ax (Ailio), J.E. 1896: Pronssianalysejä. *Suomen Museo* 1896: 38.
- Brothwell, D.R. & Pollard, A.M. 2011: *Handbook of Archaeological Science*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Caple, C. 2006: *Objects. Reluctant witnesses to the past*. Abingdon: Routledge.
- Costopoulos, A. 2003: Prehistoric flint provenance in Finland: reanalysis of southern data and initial results for the north. *Fennoscandia Archaeologica* XX: 41–54.
- Costopoulos, A., Vaneeckhout, S., PaberzYTE, I., Hulse, E. & Okkonen, J. 2006: Clear evidence of black painted Typical Comb ceramics at Kierikki. *Fennoscandia Archaeologica* XXIII: 55–59.

- Halinen, P., Immonen, V., Lavento, M., Mikkola, T., Siiriäinen, A. & Uino, P. (toim.) 2008, *Johdatus arkeologiaan*. Helsinki: Gaudeamus.
- Henderson, J. 2000: *The Science and Archaeology of Materials*. London: Routledge.
- Hornytzkij, S. 1999: Arkeologisten näytteiden analytiikan ongelmista. Teoksessa: Niukkanen, M. (toim.), *Historiallisen ajan arkeologiset menetelmät*: 64–67. Museoviraston rakennushistorian osaston julkaisuja 20. Helsinki: Museovirasto.
- Hornytzkij, S. & Tomanterä, L. 2008: Miten metalleja tutkitaan? Teoksessa: Halinen et al. 2008: 381–393.
- Huurre, M. 1982: Suomussalmen varhaista metallikautta. *Suomen Museo* 88 (1981): 11–30.
- Höltkä, P. & Rosenberg, R. 1986: Determination of the elemental composition of copper and bronze objects by NAA. *Proceedings of the 7th international conference on modern trends in activation analysis. Copenhagen, 23–27 June 1986*: 781–786.
- Höltkä, P. & Rosenberg, R. 1987: Determination of the elemental composition of copper and bronze objects by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 114 (2): 403–408.
- Ikäheimo, J. 1998: Asbestisekoitteista keramiikkaa Haukiputaan Hiidenkankaalta. *Faravid* 21–22: 45–61.
- Ikäheimo, J. & Pääkkönen, M. 2009: Kierikin kupariveitsi – uusimpia tutkimustuloksia. Teoksessa: Ikäheimo, J. & Lipponen, S. (toim.): *Ei kiveäkään kääntämättä. Juhlakirja Pentti Koivuselle*: 165–177. Oulu.
- Ikäheimo, J. 2011: Geologit tiilenpäättä lukemassa, erään tutkimusprojektin anatomia. *Geologi* 1/2011: 6–15.
- Jylkkä, K. 2004: *Kruunun pajasta Kemin maahan. Keminmaan Valmarinniemen rahalöydöt*. Pro gradu -tutkielma: Oulun yliopisto, yleinen arkeologia.
- Jylkkä, K. 2006: A Medieval coin find from Valmarinniemi, Keminmaa, northern Finland. In Herva, V.-P. (ed.), *People, material culture and environment in the north. Proceedings of the 22nd Nordic Archaeology Conference, University of Oulu, 18–23 August 2004*: 391–397. Oulu: University of Oulu.
- Kampman, M. 1928: Kansallismuseon esihistorialliset punnukset. Fysikaalis-kemiallinen tutkielma. *Suomen Museo* 1928: 55–60.
- Kenttämää, M. 1934: Analyttisiä määrytyksiä muutamista siperialaisista ja itävenäläisistä pronssikautisista pronssiesineistä. *Suomen Muinaismuistoyhdistyksen Aikakauskirja* 40: 37–42. Helsinki: Suomen Muinaismuistoyhdistys.
- Kinnunen, K. 1982: The provenance of copper. *Fennoscandia Antiqua* I: 47–49.
- Kinnunen, K., Tynni, R., Hokkanen, K. & Taavitsainen, J.-P. 1985: Flint raw materials of prehistoric Finland: rock types, surface textures and microfossils. *Geological Survey of Finland Bulletin* 334. Espoo, Helsinki: Geologian tutkimuskeskus.
- Koskinen, Y. & Ignatius, K.E.F. 1866: Muinais-jäännökset Wanaantaustalla Janakkalassa. Historiallinen Arkisto 1: 61–72.
- Kuisma-Kursula, P. 1990: Vanhan lasin alkuaineanalyysi – fysiikka arkeologian apuna. *Dimensio* 54 (2): 6–9.
- Kuisma-Kursula, P. 1997: SEM-EDS and PIXE analyses of Medieval glass from the museum Aboa Vetus in Turku. *Iskos* 11: 182–187.
- Kuisma-Kursula, P. 1999: *PIXE and SEM studies of old Finnish and European glass and European oyster, Ostrea edulis*. University of Helsinki, Report Series in Physics HU-P-D80. Doctoral dissertation: University of Helsinki, Department of Physics. <https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/2538/pixeands.pdf?sequence=1>.
- Kuisma-Kursula, P. 2000: Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of Medieval glass. *X-ray Spectrometry* 29: 111–118.

- Kuisma, P., Räisänen, J., Spring, E. & Matiskainen, H. 1988: PIXE analysis of old Finnish glass. *Proceedings of the XXII annual conference of the Finnish physical society, March 24-26, 1988 Jyväskylä*: 8:2.
- Kuisma-Kursula, P., Räisänen, J., Spring, E. & Matiskainen, E. 1991: Proton-induced X-ray emission analysis of early Finnish "Waldglas". *Glastechnische berichte: International Journal of Glass Science and Technology* 64: 137–140.
- Kuisma-Kursula, P., Räisänen, J. & Matiskainen, H. 1997: Chemical analyses of European forest glass. *Journal of Glass studies* 39: 57–68.
- Kuisma-Kursula, P. & Räisänen, J. 1999: Scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry and proton induced X-ray emission analyses of medieval glass from Koroinen (Finland). *Archaeometry* 41: 71–79.
- Lamm, J.P. 1997: Till Island och Åland repatrierade vapenfynd. *Fornvännen* 72: 81–86.
- Lavento, M. 2004: Maannos, maaperä ja niiden tutkimuksen menetelmät: arkeologin näkökulma. Teoksessa: Pesonen, P. & Raike, E. (toim.), *Arkeologipäivät 2003*. Vantaa: Suomen arkeologinen seura.
- Lavento, M. & Hornytzkij, S. 1995: On asbestos used as temper in Finnish Subneolithic, Neolithic and Early Metal Period pottery. *Fennoscandia Archaeologica* XII: 71–75.
- Lavento, M. & Hornytzkij, S. 1996: Asbestos types and their distribution in the Neolithic, Early Metal period and Iron Age pottery in Finland and eastern Karelia. *Pithouses and potmakers in Eastern Finland: reports of the Ancient Lake Saimaa project*: 41–70. Helsinki Papers in Archaeology 9.
- Lavento, M. & Jungner, H. 2002: Mikä vaivaa arkeologian ja luonnontieteiden yhteistoimintaa? *Muinaistutkija* 1/2002: 55–57.
- Lipponen, M., Rosenberg, R.J. & Zilliacus, R. 1985: The analysis of trace element concentration in ancient objects by neutron activation analysis. In: Jungner, H. (ed.), *Proceedings of the third Nordic Conference on the Application of Scientific Methods in Archaeology, Mariehamn, Åland, Finland, 8-11 October 1984*. *Iskos* 5: 411–414.
- Luoto, J. 1993: Metallianalysejä pronssi- ja tinaesineistä. *Faravid* 16 (1992): 377–384.
- Matiskainen, H., Vuorinen, A. & Burman, O. 1989: The provenance of prehistoric flint in Finland. In: Maniatis, Y. (ed.), *Archaeometry. Proceedings of the 25th International Symposium*: 625–643. New York: Elsevier.
- Mäki vuoti, M. 1984: Kempeleen Linnakankaan lapinrauniotutkimus kesällä 1983. *Faravid* 7: 29–37.
- Meinander, C.F. 1954: *Die Bronzezeit in Finnland*. Suomen Muinaismuistoyhdistyksen Aikakauskirja 54. Helsinki: Suomen Muinaismuistoyhdistys.
- Okkonen, J. & Petäjä-Ronkainen, A. 1996: Geokemiallisia havaintoja Kemijokivarren kivikautisista asumuspainanteista. *Meteli* 10. Oulun yliopiston arkeologian laboratorion tutkimusraportti. Oulu: Oulun yliopisto.
- Paama, L., Pitkänen, I. & Perämäki, P. 2000: Analysis of archaeological samples and local clays using ICP-AES, TG-DTG and FTIR techniques. *Talanta* 51 (2): 349–357.
- Petäjä-Ronkainen, A. & Okkonen, J. 1995: Traces of human prehistoric influence on podzol profiles — preliminary remarks. *Fennoscandia Archaeologica* XII: 151.
- Pollard, M., Batt, C., Stern, B. & Young, S.M.M. 2007: *Analytical Chemistry in Archaeology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Rainio, R. 2008: Classifying Iron Age Bells, Pellet Bells and Bell Pendants. In: Both, A.A., Eichmann, R., Hickmann, E. & Koch, L.-C. (hrsg.), *Studien zur Musikarchäologie VI: Herausforderungen und Ziele der Musikarchäologie*: 509–535. *Orient-Archäologie* 22. Berlin & Rahden/Westfalen: Deutsches Archäologisches Institut Orient-Abteilung & Marie Leidorf.

- Rinne, A.-M. 1973: Myöhäisesihistoriallisten hopeasolkien ominaispainomääriä. *Honos Ella Kivikoski*: 113–114. Suomen Muinaismuistoyhdistyksen Aikakauskirja 75. Helsinki: Suomen Muinaismuistoyhdistys.
- Rosenberg, R.J. 1982: Neutron activation analysis of the copper ring. *Fennoscandia Antiqua* I: 47–49 (Appendix to Taavitsainen 1982).
- Rosenberg, R.J. 1984: Neutron activation analysis of the Bromarv and Luopioinen bronze objects. *Fennoscandia Archaeologica* I: 57 (Appendix to Siiriäinen 1984).
- Rosenberg, R.J. 1985: The determination of the silver content of ancient silver coins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 92 (1): 171–176.
- Salmo, H. 1953: Det första fyndet av bronstackor i Finland. *Finskt Museum* 60 (1953), 10–12.
- Salonen, V.-P., Kolu, V. & Salmi, T. 2000: Turun maaperän raskasmetallipitoisuuksista. Teoksessa: *Maaperätieteet ihmiskunnan palveluksessa. Maaperätieteiden päivien laajennetut abstraktit. Pro Terra* 4: 42–44. Helsinki: Suomen maaperätieteiden seura ja Helsingin yliopisto.
- Salonen, V.-P. & Taavitsainen, J.-P. 2003: Saastunut maaperä. Raskasmetallikuormitus ongelmana jo keskiajan Turussa. Teoksessa: Seppänen, L. (toim.), *Kaupunkia pintaa syvemältä – Arkeologisia näkökulmia Turun historiaan*: 393–400. *Archaeologia Medii Aevi Finlandiae* IX. Turku: Suomen keskiajan arkeologian seura ja TS-yhtymä.
- Sarvas, P. 1989: Die mittelalterlichen Brakteaten von Turku (Åbo), Numismatiska Meddelanden 37: 357–364.
- Siiriäinen, A. 1984: Bromarv and Luopioinen: two early Bronze Age finds from Finland. *Fennoscandia Archaeologica* I: 51–56.
- Spring, E., Hyvönen-Dabek, M., Kuisma, P., Räisänen, J. & Matisainen, H. 1988: Elemental composition of the Finnish “Waldglass” determined by the PIXE-method. *Symposium on Archaeometry, Abstracts* 88, *Archaeometry, Toronto, May 16–20, 1988*.
- Taavitsainen, J.-P. 1982: A copper ring from Suovaara in Polvijärvi, northern Karelia. *Fennoscandia Antiqua* I: 41–46.
- Taavitsainen, J.-P. 2003a: Lapp cairns as a source on Metal Period settlement in the inland regions of Finland. *Acta Borealia* 20 (1): 21–47.
- Taavitsainen, J.-P. 2003b: Nuijanniemen lapinraunio. *Pirkan maan alta* 4: 5–12. Tampereen museon julkaisuja 68.
- Tomanterä, L. 1990: »Gott» och »dåligt» silver – eller vem lurade vem? *Finskt Museum* 1989: 65–87.
- Tomanterä, L. 1991: Wachsfiligran. *Fennoscandia Archaeologica* VIII: 35–49.
- Tomanterä, L. 1998: Metallianalysit. Julkaisematon esitelmä arkeologian jatkokoulutusseminaarissa, Vanhalinnan museo 3.4.1998.
- Tomanterä, L. 2008: Onko kaularenkailla kotipaikkaa? Kuusi hopeista kaularengasta Suomen kansallismuseon kokoelmista. Teoksessa: Peets, J. (ed.), *Loodus, inimene ja tehnoloogia. Muinaisaja Teadus* 17. Tallinn: Ajaloo Instituut.
- Tomanterä, L. & Vilkuna, J. 2009: Rautalammin arvoituksellinen koru-uistin - vai pilkkikö se on? Teoksessa: Pellinen, H.-M. (toim.): *Maasta, kivistä ja hengestä – Markus Hiekkänen Festschrift*: 342–351. Turku: Kulttuurien tutkimuksen laitos, arkeologia.
- Tomula, E.S. 1917: Pronssianalyseja ja pronssien analytiskemiallisesta tutkimuksesta. *Suomen Museo* 1917: 13–20.
- Ylimaunu, T. 2007: *Aittakylästä kaupungiksi: arkeologinen tutkimus Tornion kaupungistumisesta 18. vuosisadan loppuun mennessä*. Rovaniemi: Pohjois-Suomen historiallinen yhdistys.
- Ylimaunu, T. & Costopoulos, A. 1998: Oliko kivikausi jo varhaismetallikautta? *Hiidenkivi* 1/1998: 18–20.

Liite 1. Alkuaineanalytiikka Suomen arkeologiassa materiaalityypeittäin (–2009)

| Aineisto | Julkaisu | Aikakausi | Menetelmä(t) |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------|
| Kivet ja mineraalit | Costopoulos 2003 | kivi-/pronssikausi | EPMA |
| | Lavento & Hornytzkj 1995 | kivi-/pronssikausi | SEM-EDS |
| | Lavento & Hornytzkj 1996 | kivi-/pronssikausi | SEM-EDS |
| | Matiskainen et al. 1989 | kivi-/pronssikausi | AAS |
| Keramiikka | Alhonen et al. 1980 | kivikausi | AAS |
| | Costopoulos et al. 2006 | kivikausi | EPMA |
| | Ikäheimo 1998 | kivikausi | SEM-EDS |
| | Lavento & Hornytzkj 1995 | kivi-/pronssikausi | SEM-EDS |
| | Lavento & Hornytzkj 1996 | kivi-/pronssikausi | SEM-EDS |
| | Lipponen et al. 1985 | ? | NAA |
| Lasi | Kuisma et al. 1988 | uusi aika | PIXE, SEM-EDS |
| | Kuisma-Kursula 1990 | uusi aika | PIXE, SEM-EDS |
| | Kuisma-Kursula et al. 1991 | uusi aika | PIXE, SEM-EDS |
| | Kuisma-Kursula 1997 | keskiaika | PIXE, SEM-EDS |
| | Kuisma-Kursula 1999 | keskiaika | PIXE, SEM-EDS |
| | Kuisma-Kursula & Räisänen 1999 | keskiaika | PIXE, SEM-EDS |
| Maaperä | Asplund et al. 1989 | kivikausi | - |
| | Okkonen & Petäjä-Ronkainen 1996 | kivikausi | XRF |
| | Petäjä-Ronkainen & Okkonen 1995 | kivikausi | XRF |
| | Salonen & Taavitsainen 2003 | keski-/hist. aika | ICP-AES |
| Metallit | Huurre 1982 | kivikausi | AES |
| | Hölttä & Rosenberg 1986 | kivi-/pronssikausi | NAA |
| | Hölttä & Rosenberg 1987 | pronssikausi | NAA |
| | Ikäheimo & Pääkkönen 2009 | kivikausi | EPMA |
| | Jylkkä 2006 | keskiaika | NAA |
| | Lamm 1977 | pronssikausi | AAS |
| | Luoto 1993 | pronssi-/rautakausi | SEM-EDS (?) |
| | Meinander 1954 | pronssikausi | XRS |
| | Mäkivuoti 1984 | rautakausi | XRF, SEM-EDS |
| | Rainio 2008 | rautakausi | XRF |
| | Rosenberg 1985 | keskiaika | NAA |
| | Salmo 1953 | rautakausi | XRS |
| | Siiriäinen 1984 | pronssikausi | NAA |
| | (Rosenberg 1984) | | |
| | Taavitsainen 1982 | kivikausi | NAA |
| | (Kinnunen 1982) | | |
| | (Rosenberg 1982) | | |
| | Taavitsainen 2003a | pronssikausi (?) | NAA |
| | Taavitsainen 2003b | rautakausi | NAA |
| | Tomanterä 1990 | rautakausi | XRF |
| Tomanterä 1991 | rautakausi | XRF, PIXE | |
| Tomanterä 2008 | rautakausi | SEM-EDS, XRF | |
| Tomanterä & Vilkuna 2009 | rautakausi/keskiaika | SEM-EDS, XRF | |
| Ylimaunu 2007 | historiallinen aika | ?, SEM-EDS | |
| Ylimaunu & Costopoulos 1998 | kivikausi | SEM-EDS | |