

Tulessa sulaneet - Viikinkiaikaisten
pronssiriipusten pinnan rakenne- ja
alkuaineanalyysi

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2022
LuK Marianna Irri
Tarkastajat:
FT Sari Granroth
Aki Arponen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Irri, Marianna Tulesa sulaneet - Viikinkiaikaisten pronssiriipusten pinnan rakenne- ja alkuaineanalyysi

Pro Gradu, 77 s.

Fysiikka

Joulukuu 2022

Fysiikan ja muiden luonnontieteiden mittausten menetelmille on löytynyt runsaasti käyttöä arkeologian tutkimuksessa. Tässä työssä tutkittiin kahden Suomesta löytyneen, viikinkiaikaisen pronssiriipuksen alkuainekoostumusta ja pintarakennetta. Viikinkiajalla viitataan pohjoisen Euroopan myöhäisen rautakauden ajanjaksoon, vuosiin 800/825-1025/1100. Viikinkiajan ihmisten, etenkin naisten, pronssikorusto oli runsasta ja korulöytöjä on tehty paljon. Useat löydöt ovat peräisin polttokenttäkalmistoista, joihin vainajien jäänteet ja heidän mukanaan poltettu esineistö haudattiin ruumisroviolla polttamisen jälkeen.

Riipusten pintaa kuvattiin pyyhkäiselektronimikroskoopilla (scanning electron microscope, SEM) ja pintakerrosten alkuainekoostumusta mitattiin ja analysoitiin energiaerotteisella röntgenspektroskopiolla (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) ja röntgenfotoelektronispektroskopiolla (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). XPS-mittausten yhteydessä näytettä myös sputteroititiin pinnan puhdistamiseksi ja syvempien kerrosten alkuainejakauman mittaamiseksi. Mittaustulosten perusteella pyrittiin arvioimaan korujen valmistukseen käytetyn metalliseoksen koostumusta sekä ruumisrovion ja hautaamisen vaikutusta alkuainejakaumaan sekä pinnan rakenteeseen. Havaintoja tehtiin myös pinnan kuparin ja lyijyn hapetustilasta.

Riipusten metalliseoksessa vaikuttaisi tulosten perusteella olevan pääosin kuparia ja siihen sekoitettuna lyijyä. Myös sinkkiä havaittiin, ja saattaa olla, että metalliseos on hautaamisen vuoksi etenkin sinkin suhteen köyhtynyt. Pinnan rakenteessa havaittiin merkittävää epätasaisuutta, eikä materiaali vaikuta alkuainejakaumankaan perusteella kovin homogeeniselta. Pinnasta löytyi myös kupari- ja lyijykiteitä. Kupari esiintyi mittausten perusteella pääosin Cu_2O :na ja metallisena kuparina, lyijy puolestaan PbO_2 :na ja metallisena lyijynä.

Asiasanat: arkeologinen pronssi, pronssiriipus, viikinkiaika, polttokenttäkalmisto, pintarakenneanalyysi, alkuaineanalyysi, alkuainejakauma, kuvantaminen, pyyhkäiselektronimikroskopia, energiaerotteinen röntgenspektroskopia, röntgenfotoelektronispektroskopia, sputterointi

Kiitokset Kansallismuseon konservointiyksikölle yhteistyöstä ja Museoviraston arkeologisten kokoelmien esineiden lainasta.

Sisältö

Johdanto	1
1 Arkeologiset näytteet	2
1.1 Viikinkiaika Suomessa	2
1.2 Polttokenttäkalmistot	6
1.3 Viikinkiaikaiset korut	8
1.4 Arkeologinen pronssi	11
1.5 Korunäytteet	12
2 Menetelmät	15
2.1 SEM	17
2.1.1 Laitteen rakenne ja toiminta	19
2.1.2 Kuvanmuodostus elektronisignaaleista	23
2.1.3 Energiaerotteinen spektroskopia	26
2.2 XPS	27
2.2.1 Laitteen rakenne ja toiminta	29
2.2.2 Spektrin muodostuminen ja tulkinta	33
2.2.3 Syvyysprofilointi	36
2.3 Tyhjiötekniikka	38
3 Havainnot ja tulokset	40
3.1 Hypoteesit	40
3.2 Koejärjestely	42
3.3 Näyte 9	48
3.3.1 Alapinta	48
3.3.2 Yläpinta	52
3.4 Näyte 8	57

3.4.1	Yläpinta	57
3.5	Tulosten yhteenveto	66
3.5.1	Näytteiden pintarakenne ja alkuainekoostumus	66
3.5.2	Pronssin alkuainekoostumus	67
3.5.3	Kuparin ja lyijyn hapetustilat	69
4	Yhteenveto	72

Johdanto

Fysiikan mittausmenetelmillä on valtavasti potentiaalisia käyttökohteita arkeologian tutkimuksessa. Arkeologisia näytteitä on viime vuosikymmeninä tutkittu enenevässä määrin fysiikan keinoin, ja useiden mittausmenetelmien käytöstä on löydettävissä julkaisuja. Esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopin eli SEM:n tarjoamia mahdollisuuksia arkeologian tutkimuksessa on alan julkaisuissa nostettu esiin jo vuonna 1969, ja sittemmin sitä on maailmalla hyödynnetty runsaastikin [1, 2]. Myös SEM:iin kiinteästi liittyvä energiaerotteinen spektroskopia eli EDS-menetelmä on saanut käyttöä arkeologian saralla jo pitkään [1]. Instrumentaation kehittyessä myös käyttötavat ja -mahdollisuudet ovat lisääntyneet, ja nykyään SEM-EDS onkin yksi monipuolisimmista arkeologian analyysitekniikoista, jota voidaan hyödyntää laajalle näytekirjolle [2].

Tämän työn puitteissa erityinen kiinnostus kohdistuu arkeologisista pronssiesineistä tehtyyn tutkimukseen. Arkeologisen pronssin tutkimukseen on käytetty useita fysiikan sekä muiden luonnontieteiden menetelmiä, kuten esimerkiksi Lyubomirova et al. esittävät artikkelissaan [3]. Artikkelissa raportoidussa tutkimuksessa kaksi Bulgariasta löydettyä arkeologista pronssiesinettä, varhaispronssikautinen arseenipitoinen pronssikirves sekä 1200-luvulle eaa. ajoitettu tinapitoinen pronssisirppi, leikattiin pieniksi paloiksi ja lähetettiin eri laboratorioihin analysoitavaksi yhteensä kymmenellä eri menetelmällä [3]. Tutkimuksessa arvioitiin menetelmien tarjoamia mahdollisuuksia arkeologisen pronssin kemiallisen koostumuksen tutkimuksessa ja analyysissä [3]. Toisena esimerkkinä Ingo et al. ovat artikkelissaan [4] tutkineet arkeologisten pronssipeilien pinnan mikrokemiallista rakennetta SEM-EDS- ja XPS-menetelmillä. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että näytteiden uloimmista kerroksista voitiin näillä menetelmillä saada yksityiskohtaista tietoa alkuainekoostumuksesta ja rakenteesta, esimerkiksi korroosiosta ja alkuaineiden kemiallisen tilan vaikutuksesta näyttemateriaalin ulkonäköön [4].

Myös Suomessa luonnontieteiden aloilla käytettyjä mittaussuomenetelmiä on hyödynnetty arkeologisen pronssin tutkimuksessa, joskin vähemmän. Esimerkiksi Holmqvist et al. ovat analysoineet rautakautisia kupariseoksista valmistettuja esineitä massaspektrometrialla ja röntgenfluoresenssispektrometrialla artikkelissaan [5]. Tulosten perusteella pääteltiin rautakauden Suomen alueella käytetyn kuparin olevan peräisin pikemmin Etelä-Euroopan kuin Skandinavian seudulta, ja kupariseoksissa havaittiin merkkejä materiaalien pitkistä kierrätysketjuista [5].

Tässä työssä tutkimuskohteena on kaksi viikinkiaikaista (800/825-1025/1100 jaa. [6]), Ruokolahdelta [7] löytynyttä pronssiriipusta. Riipukset ovat todennäköisesti olleet puettuna vainajan ylle polttoroviolla, minkä jälkeen ne lienee haudattu polttokenttäkalmistoon [6, 7]. Riipukset kertovat aikansa esineellisestä kulttuurista ja käytetyistä materiaaleista, vaikka rovin liekit ja maahan haudattuna vietetyt vuosisadat ovatkin jättäneet niihin jälkiään. Tutkimuksen tavoitteena on saada muodostettua käsitys riipusten pintakerrosten rakenteesta ja niiden sisältämistä alkuaineista. Näiden pohjalta pyritään tekemään tarkempia päätelmiä riipusten materiaalista sekä rovin ja hautaamisen vaikutuksista alkuainekoostumukseen. Riipusten tutkimiseen käytetään SEM-EDS- ja XPS-menetelmiä.

1 Arkeologiset näytteet

1.1 Viikinkiaika Suomessa

Viikinkiaika-termillä viitataan pohjoisen Euroopan historialliseen ajanjaksoon, joka sijoittuu myöhäiselle rautakaudelle vuosien 800/825-1025/1100 jaa. välille. Tuolloin skandinaaviset yhteiskunnat elivät historiansa ekspansiivisinta vaihetta, ja skandinaavit liikkuivat niin merirosvoina ja valloittajina kuin kauppiaina ja siirtolaisinakin. Nykyisen Suomen alueelle eniten merkitystä oli niinsanotulla idäntiellä. Idäntieksi kutsuttiin Itämeren ja Itä-Euroopan jokireittien järjestelmää, joka kulki Suomenlah-

delta Luoteis-Venäjälle ja sieltä Volgalle, jonka kauppakaupungit välittivät tuotteita pohjoisesta Kaspianmerelle, Lähi-itään ja Keski-Aasiaan saakka. Toinen idäntien reitti kulki Laatokalta Dneprille, sieltä Mustallemerelle ja edelleen Itä-Roomaan eli Bysanttiin asti. [6, 8, 9]

Suomen alueista vain Ahvenanmaa kuului skandinaaviseen viikinkikulttuuriin; Manner-Suomen asukkaat eivät näytä osallistuneen idänretkiin yhtä laajalti. Todennäköisesti Etelä-Suomen ja Laatokan luoteisrannikon asukkaita liikkui kuitenkin ainakin Itämerellä ja Luoteis-Venäjän seuduilla, kuten joistakin näiden seutujen esinelöydöistä on voitu päätellä. Esinelöytöjen perusteella tiedetään myös, että Manner-Suomen asukkailla oli kontakteja esimerkiksi Birkan kaupunkiin Keski-Ruotsissa. Viikinkiajan Suomi oli kauppajärjestelmässä ensisijaisesti erätuotteiden, kuten turkisten hankinta-alueita. Suomeen puolestaan tuotiin muun muassa metalliesineitä, kuten aseita ja koruja, arvokkaita kankaita sekä lasia etenkin lasimassahelminä. Suomea ei pidetä kovinkaan keskeisenä ryöstöretkien kohteena, sillä viikingit ryöväisivät pääasiassa hopeaa ja orjia, joista kumpaakaan ei harvemmin asutussa Suomessa ollut erityisen hyvin tarjolla. Todisteiden valossa hyökkäyksiltä ei kuitenkaan kokonaan välttytty. [6]

Viikinkiajan asutus Suomessa oli jakautunut hyvin epätasaisesti. Pysyvä asutus keskittyi maan lounaisosiin, etenkin Ahvenanmaalle, lounaisrannikolle ja Euran-Köyliön alueelle. Maanviljely painottui eteläiseen Suomeen, kun taas keski- ja pohjoisosissa elämäntapa perustui pyyntielinkeinoihin. Pyyntielinkeinojen varassa, karuissa olosuhteissa elävä väestö oli hyvin vähälukuista. Suomen alueen väestömäärästä viikinkiajalla ei ole esitetty kovin täsmällisiä arvioita, mutta sitä seuraavalla ristiretkiajalla (1025/1100-1150/1300 jaa.) asukasluvun on arvioitu olleen noin 50 000-90 000. Viikinkiajalla asukasluku on luultavasti ollut jonkin verran tätä pienempi. Etelä-Suomen kalmistolliset asutusalueet muodostivat oman kulttuurialueensa, joka ei ollut sisäisesti yhtenäinen mutta kuitenkin skandinaavisista ja itäbalttilaisista

lähialueista poikkeava. Asutus oli todennäköisesti järjestäytynyt toisistaan riippumattomiksi tai löyhässä, tilapäisessä liittosuhteessa olleiksi maakunniksi. [6, 9]

Viikinkiajan Suomea koskevia kirjallisia aikalaislähteitä on säilynyt hyvin vähän. Tämän vuoksi arkeologisilla löydöillä on hyvin merkittävä rooli ajanjakson tutkimuksessa. Suomessa viikinkiajan arkeologista tutkimusta on tehty ympäri maata. Tutkimuskohteena ovat esimerkiksi viikinkiajan ihmisten asuin- ja hautapaikat sekä esineistöä etenkin kolikot, aseet, erilaiset korut ja koriste-esineet sekä tekstiilit. Arkeologista tutkimusmateriaalia viikinkiajalta on runsaasti etenkin verrattuna aiempiin rautakauden ajanjaksoihin, ja täten tutkimuspotentiaali on huomattava. Viikinkiaikaan erikoistuneita tutkijoita on kuitenkin vähemmän, ja monia tutkimuskohteita ymmärretään yhä verrattain huonosti. [8]

Suuri osa viikinkiajasta saadusta tiedosta on peräisin hautapaikoista. Hautapaikkojen avulla on voitu arvioida esimerkiksi asutuskeskusten sijaintia ja asutuksen tiheyttä, sekä tutkia myös muun muassa itse hautaustapoja ja esineistöä. Nykyisen käsityksen mukaan kiinteää asutusta on ollut myös kalmistollisten alueiden ulkopuolella. On mahdollista, että joillakin alueilla kalmistot ovat yhä löytämättä, tai vainajat on voitu haudata toistaiseksi tuntemattomalla tavalla ilman metalliesineistöä. Tuntematon määrä kalmistoja on myös tuhoutunut maankäytön ja ryöstelyn yhteydessä. Kalmistojen esinelöydöt kertovat sekä viikinkiajan ihmisten elämästä että myös kuolemaan liittyvistä tavoista ja uskomuksista esimerkiksi uhrilahjojen muodossa. [6, 8]

Arkeologisten löytöjen perusteella on pyritty muodostamaan kuvaa viikinkiaikaisesta yhteiskunnasta. Etenkin ruumishautalöydöistä on saatu arvokasta tietoa. Runsaasti metalliesineitä sisältävät haudat viikinkiajalta ovat niin yleisiä, ettei niiden joukosta ole helppo erottaa samanlaisia "päällikönhautoja" kuin aiempien aikakausien haudoista. Kokonaisuudessaan kalmistojen varallisuudessa on silti selviä eroja, joita arvioidessa tulee ottaa huomioon myös hautoihin uhratut eläinten luut,

tekstiilit ja hautaan kuuluvat puurakenteet. Esineellinen hautaus oli todennäköisesti merkki vainajan kohtalaisen hyvästä asemasta yhteisössään, joskin hautaukset tuskin kuvaavat aikansa yhteiskunnan rakennetta kovin suoraviivaisesti. Vaikka viikinkiaikaisessa yhteisössä joidenkin yksilöiden tai sukujen tiedetään olleen vauraampia ja vaikutusvaltaisempia kuin toiset, ruumiillisesta työstä irrottautunutta "aristokratiaa" ei uskota vielä tuolloin syntyneen. Korkean aseman arvioidaan liittyneen maanomistukseen, eränkäyntiin, turkiskauppaan ja poliittisena tai sosiaalisena johtajana toimimiseen. [6]

Taloudet olivat pääosin omavaraisia, mutta joitakin erikoistuneita ammattinharjoittajia, kuten käsityöläisiä, oli jo varhain. Käsityöläiset saattoivat kenties kiertää paikasta toiseen myymässä tuotteitaan ja palveluksiaan. Erityisesti sepän ammatin uskotaan syntyneen jo varhain sen vaatiman laajan erityisosaamisen vuoksi, ja esimerkiksi koru- ja aseseppien oletetaan olleen omia ammattikuntiaan. Useiden käsityöläisten ja kauppiaiden uskotaan olleen ulkomaalaisia, joskin etenkin kotimaan-kaupassa on todennäköisesti ollut mukana kotimaisia kauppiaita. Sotilaita ja vartiostoakin lienee ollut. Eränkävynnin asema oli tärkeä, ja erämiehillä näyttää olleen omia järjestöjäänkin. Uskonnollisista toimijoista ei juuri tiedetä ennen kristinuskon leviämistä, mutta kansanperinteen perusteella on päätelty maanviljelijäyhteisöissä olleen loitsurunoutta hallitsevia tietäjiä. Erityisiä tietäjänhautoja ei kuitenkaan ole tunnistettu, ja saattaa olla, että arvostettu soturi tai kauppias olisi voinut toimia myös tietäjänä. [6, 9]

Miesten ja naisten haudat on usein erotettu toisistaan esinelöytöjen perusteella. Aseiden on katsottu liittyvän miesten hautoihin, kun taas tiettyjä korutyyppejä pidetään merkinä naisten haudoista. Arkisia tarvekaluja, kuten veitsiä ja sirppejä, on löytynyt yhdessä sekä aseiden että korujen kanssa. Hautalöytöjen perusteella on voitu arvioida töiden jakautumista ja sukupuolirooleja. Osa naisiksi tulkittujen vainajien haudoista on esineellisesti hyvin runsaita. Tämä on haluttu nähdä osoi-

tuksena naisen melko hyvästä asemasta viikinkiajan yhteiskunnassa. [6]

1.2 Polttokenttäkalmistot

Hautaustavat olivat Suomen alueella keskenään samankaltaisia, mutta useimmista muista lähialueista eroavia. Viikinkiajan alku- ja keskivaiheilla hautaustavat olivat suoraa jatkumoa edeltävälle merovingiajalle (550/575-800/825 jaa.). Hautapaikat olivat pääasiassa röykkiö- ja polttokenttäkalmistoja, joista ensin mainitut viikinkiajan kuluessa harvinaistuivat ja jälkimmäiset yleistyivät. Viikinkiajan lopulla ruumishautaus, joka oli tietyillä alueilla ollut käytössä jo pitkään, alkoi syrjäyttää polttohautauksen kaikkialla Etelä-Suomessa. Varhaisimmat ruumishaudat tehtiin polttokenttäkalmistojen yhteyteen, ja joissain polttokenttäkalmistoissa ruumishautauksia lienee tehty myös rinta rinnan. Ristiretkiajan kuluessa yleistyivät ruumiskalmistot, joissa jälkiä polttohautauksesta ei enää nähdä. Siirtymistä polttohautauksesta ruumishautaukseen pidetään todisteena kristinuskon leviämisen alkua ajoista Suomessa. [6, 8]

Polttokenttäkalmistoa pidetään nimenomaan eteläsuomalaisena kalmistotyypinä. Nykyisen Suomen alueen ulkopuolelta niitä on löydetty ainoastaan Virosta, Latviasta Kuurinmaan pohjoisosista ja Laatokan luoteisrannikolta. Polttokenttäkalmistossa useiden ihmisten jäänteet lepäsivät yhdessä. Polttokenttäkalmisto koostuu laajasta, tasaisesta mutta epäsäännöllisestä graniittikiveyksestä, jossa kivikerroksia on yhdestä neljään. Joillakin alueilla, esimerkiksi Pirkanmaalla, kiveys on kuitenkin saattanut puuttua lähes kokonaan. Ruumiit poltettiin polttoroviolla, minkä jälkeen rovion jäännökset - esimerkiksi luut, tuhka ja hautaesineet - levitettiin kiveyksen alle, päälle ja kivien väleihin. Useiden vainajien jäännökset sekoittuivat ja yksilöllisyys hävisi. Ajan kuluessa polttokenttäkalmisto tyypillisesti jäi kokonaan maa-aineksen ja kasvillisuuden peittoon, eikä siitä jäänyt maan pinnalle mitään merkkejä, korkeintaan epämääräistä kivikkoa. [6, 9]

Polttokenttäkalmistoista löytyy tyypillisesti eri tavoin haudattuja vainajia. Samasta kalmistosta saattaa löytyä merovingiaikaisia palokuoppahautoja, kollektiivisia polttohautauksia, venepolttohautauksia ja viikinkiajan loppua kohden ruumishautauksia. Kenties viikinkiajan ihmiselle hautapaikka oli hautaustapaa merkityksellisempi. Hautaustapa saattoi riippua ennemminkin vainajan sosiaalisesta ja ideologisesta asemasta; esimerkiksi venehautoja on tyypillisesti pidetty korkean statuksen hautoina. Polttokenttäkalmistojen alueilta on löydetty merkkejä myös hyvinkin monipuolisista hautauksen ulkopuolisista toimista, kuten aterioimisesta, asumisesta, kyntämisestä ja raudanvalmistuksesta. On mahdotonta sanoa, johtuuko tämä viikinkiajan ihmisten uskomuksista ja riiteistä vai käytännön tekijöistä. Joka tapauksessa elämän ja kuoleman voi nähdä sekoittuneen toisiinsa perusteellisesti juuri polttokenttäkalmistoissa. [6]

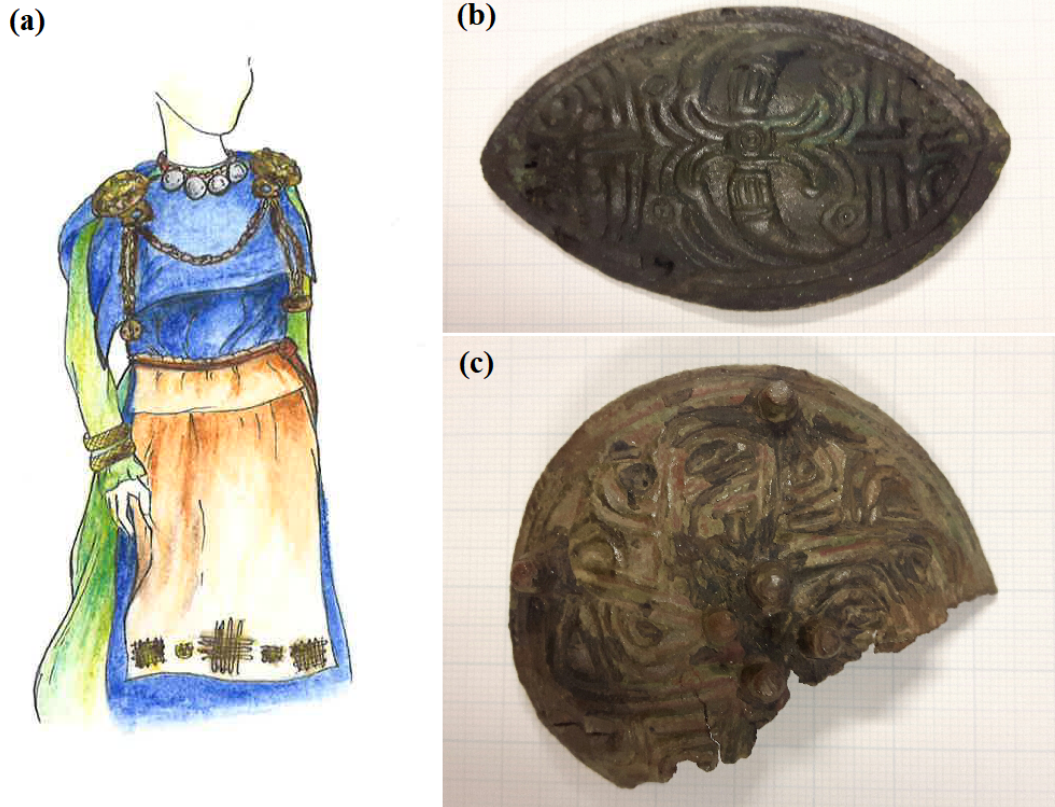
Viikinkiaikaiset polttokenttäkalmistot ovat tutkimuskohteena vaikeatulkintaisempia kuin myöhemmät ruumishaudat, sillä polttokenttäkalmistoissa jäänteet ovat usein hajanaisia. Ruumishaudoista sen sijaan on löydettävissä kokonaisena säilynyttä esineistöä alkuperäisillä paikoillaan. Polttokenttäkalmistojen jäänteiden sekoittuneisuus on herättänyt tutkijoiden joukossa spekulatiota siitä, että hautaus olisi alun perin tehty yksilöllisesti ja sekoittuneisuus olisi myöhempien tapahtumien, kuten haudanryöstelyn ja villieläinten toiminnan tulosta. On kuitenkin mahdotonta uskoa kaikkien Suomen polttokenttäkalmistojen päätyneen sekoittuneeseen tilaansa turmelun vuoksi. Villieläinten ja karjan vaikutusta kalmistoalueeseen saatettiin myös vähentää aitaamalla tuore kalmisto. [6, 8]

Polttokenttäkalmistot ovat tyypillisesti runsaslöytöisiä, mikä kertoo tietynlaisesta vauraudesta. Haudoista löydetty esineistö on hyvin samankaltaista eri puolilla Suomen aluetta. Tyypillisiä löytöjä ovat korut, kuten hevosenkenkäsöljet ja kupurasöljet. Lisäksi kalmistoista on löydetty muun muassa aseita, tarvekaluja, villieläinten luita sekä jäänteitä taljoista. [6, 8]

Ennen päätymistään polttokenttäkalmistoon vainaja poltettiin ruumisroviolla, mikä on monimutkaisempi prosessi kuin usein ajatellaan. Rovio tulee rakentaa huolellisesti, ja sen lämpötilaa täytyy saada nostettua tarpeeksi ja pidettyä mahdollisimman tasaisena. Jotta lämpötila pysyisi korkeana, roviioon täytyy lisätä polttoainetta vainajan palamiseen kuluvien tuntien, arviolta noin 7-8 tunnin, aikana. Liekkien lämpötila saattaa ruumisroviolla nousta ajoittain jopa 1200-1300 celsiusasteeseen, mutta ruumis itsessään tuskin altistuu näin korkealle lämpötilalle. Pehmytkudos syttyy palamaan noin 700 °C lämpötilassa, eikä palamislämpötilaa avoimella roviolla todennäköisesti saada nousemaan merkittävästi kuumemmaksi. Ilma ruokkii palamista, mutta samalla myös viilentää roviota. Säällä ja tuulisuudella on ylipäättään suuri vaikutus rovion lämpötilaan ja hapensaantiin. Hapensaantiin vaikuttaa myös esimerkiksi tuhkan tai rovion polttoaineen kasautuminen palavalle pinnalle. Mikäli palava pinta peittyy, hapen pääsy pinnalle ja siten itse palaminen estyy. Lämpötila tuskin on tasainen koko rovion alueella, vaan keskiosat ovat reunoja kuumempia. Palaminen roviolla on siis useista syistä hyvin epätasaista. Vainaja ja tämän mukana poltettava esineistö altistuvat todennäköisesti vaihteleville lämpötiloille, ja jotkut osat samastakin vainajasta palavat lopulta täydellisemmin kuin toiset. [10, 11]

1.3 Viikinkiaikaiset korut

Hautalöytöjen avulla on voitu muodostaa kuvaa viikinkiajan puku- ja korumuodista. Korujen sijainneista ruumishautoissa on voitu päätellä niiden käyttötapoja, ja pronssikorut ovat edesauttaneet myös orgaanisten materiaalien, kuten tekstiilin, nahkan, turkiksen ja luun säilymistä. Pronssin muodostamilla oksideilla, niin sanottualla pronssihomeella, on orgaanisia materiaaleja konservoiva vaikutus, joten etenkin runsaasti koristetuista naisten puvuista on saatu hyvä käsitys. Vainajat kuitenkin haudattiin tavanomaisesti juhlapuvuissaan, eivätkä hautalöydöt siksi kerro niinkään arkipukeutumisesta; runsaiden korujen ja pronssikoristeisten kankaiden ei uskota



Kuva 1. (a) Esimerkki siitä, miten viikinkiajan naisen uskotaan käyttäneen korujaan. Olkapäällä on pyöreät kupurasoljet, joihin on kiinnitetty ketjulaite riipuksiineen, kaulassa lasihelmin ja hopeakolikoin koristettu kaulanauha, ranteissa pronssisia rannerenkaita ja esiliinan helmassa spiraalikoristeita. Piirros: Marianna Irri. Kuva on piirretty lähteiden [6] ja [12] pohjalta. (b) Ristiretkiaikainen soikea kupurasolki KM40038:1, ns. rapusolki, Ailion tyyppiä H [13]. (c) Viikinkiaikainen pyöreä kupurasolki KM41042:1, Appelgrenin tyyppiä E [13].

kuuluneen viikinkinaisen arkeen. [6, 9, 12]

Viikinkiajan Suomen ehkä tunnusomaisin esine on pyöreä kupurasolki, joita valmistettiin tavanomaisesti kupariseoksista. Niitä käytettiin naisten asuissa erityisesti olkasolkina pareittain, kuten kuvassa 1 (a) on esitetty. Varhaisempien pyöreiden kupurasolkien koristeluissa esiintyy käärmemäisiä eläinhahmoja, kun taas myöhemmissä soljissa koristelu on muuttunut abstrakteiksi viivakuvioinneiksi. Kupurasolkia tunnetaan useita eri tyyppisiä eri ajanjaksoilta, joista esimerkkejä kuvissa 1 (b) ja (c). Muita käytössä olleita solkityyppejä ovat esimerkiksi tasavarsisoljet, joita käy-

tettiin todennäköisesti rintasolkena viittamaisen vaatteen kiinnitykseen. [6, 9]

Viikinkiajan naisen korustoon kuului myös rannerenkaita, kaularenkaita ja esimerkiksi lasihelmin koristeltua kaulanauhaa. Kaulanauhaan saatettiin kiinnittää myös hopeakolikoita tai pronssiriipuksia. Olkasolkiin saattoi olla kiinnitettynä rinnalle laskeutuvia ketjuja, joihin usein kuului erilaisia riipuskoruja. Ketjulaitteet saattoivat olla hyvinkin runsaita ja näyttäviä. Kupariseoksia käytettiin myös vaatekankaisiin kiinnitettäviin spiraalikoristeisiin. Niissä pieniä pronssilangasta kierrettyjä spiraaleja joko ommeltiin kankaaseen tai pujotettiin loimilankoihin suuremmiksi kuviokokonaisuuksiksi. Vaikka korustossa näkyi myös lähialueilta lainattuja piirteitä, yksityiskohdat kuten pyöreät kupurasoljet ja spiraalikoristelut kuuluivat leimallisesti eteläsuomalaisen naisen asuun. [6, 9, 12]

Siinä missä naisten asut ja korut vaikuttavat ilmentävän kantajansa kotiseutua tai etnisyyttä, miesten asuissa korostui aikansa kansainvälisyys. Myös miesten vaatetuksessa käytettiin eteläsuomalaista spiraalikoristelua, mutta muuten korustossa näkyivät lähialueiden kanssa vaalitut yhteydet. Miehellä saattoi olla esimerkiksi metallihelainen vyö, näyttävä sormus ja hevosenkenkäsolkki, jota käytettiin viitan kiinnittämiseen. Erot miesten ja naisten pukujen kansainvälisyydessä selittyvät sukupuolirooleilla ja sosiaalisen statuksen erilaisella rakentumisella. [6]

Kuparipohjaisten metalliseosten tuonti joko valmiina koruina tai raakamateriaalina on ollut edellytys paikalliselle pronssiesinevalmistukselle. Suurin osa tunnetuista viikinkiaikaisista kupariseoskoruista on muotoilun perusteella kotimaista tekoa. Kuparipohjaisia raakamateriaaleja tuotiin pohjoiseen Eurooppaan todennäköisesti Keski-Euroopasta. Varsinaisten korulöytöjen lisäksi Köyliöstä on löydetty viikinkiaikaisia, kuparin ja sinkin seoksesta eli messingistä koostuvia harkkoja. Messinki oli Pohjois-Euroopassa hyvin yleinen korumateriaali. Tuonnin lisäksi materiaalia pronssikoruihin saatiin myös kierrättämällä rikkonaisia tai muodista menneitä esineitä uusiksi koruiksi. On olemassa myös viitteitä siitä, että metallia on viety kierrä-

tystarkoituksessa Suomen alueelta Viron puolelle. Taustalla saattaa olla esineellisen hautaamisen pidemmät perinteet Suomessa. [6, 8]

Kupariseokset ja niistä valmistetut esineet olivat arvokkaita, ja niitä saatettiin keräillä aarteina tai jopa ryöstää haudoista. Viikinkiaikaa edeltävästä merovingiajasta poiketen kupariseoksia käytettiin kuitenkin runsaasti, jopa tuhlailevasti. Etenkin viikinkiajan loppupuolelle ajoitetut vauraiden naisten haudat kertovat koruston rikkaudesta ja runsaudesta, mikä puolestaan viestii vauraudesta ja aktiivisesta statuskilpailusta. [6, 8]

1.4 Arkeologinen pronssi

Pronssi on metalliseos, jossa kuparin joukossa on tiettyä muuta metallia tai metalleja. Esihistoriallisessa ja keskiaikaisessa pronssissa kuparin joukossa on tinaa, sinkkiä tai lyijyä, usein kahta näistä tai kaikkia kolmea [14]. Näiden lisäksi tunnetaan myös arseenipronssi, jota on tavattu etenkin varhaisimmista pronssiesinelöydöistä [15]. Pronssiesineet on usein valmistettu valamalla, jolloin metallin kiderakenne on kaikkialla esineessä samanlainen [14]. Esineen pinnan tasoitus ja kiillotus valun jälkeen tekee siitä usein tiiviimmän ja kovemman verrattuna sisempiin osiin [14].

Pronssiesineissä korroosio etenee pinnasta sisäosia kohti. Näkyvin merkki korroosiosta ovat vihreänsävyiset kuparisuolat. Maahan haudatun esineen pintaan muodostuu ohut, tummanruskea kuparioksidikerros, joka jää lähimmäs metallista ydintä. Kuparioksidikerroksen päälle nousee vihreää kuparikloridia, jota imeytyy myös esineen ympäristöön. Sisäpuolelle sen sijaan muodostuu hitaasti tummanvihreää kuparikarbonaattia eli jalopatinaa. Sen sisäpuolella on usein jauhomainen vaaleanvihreä kerros, joka koostuu pääasiassa tinakloridista. [14]

Arkeologisen pronssiesineen pintakerrokseen vaikuttaa merkittävästi se, onko esine ollut ennen maahan päätymistään tulessa. Mikäli esine ei ole ollut tulessa, jalopatinaakerros edustaa esineen alkuperäistä pintaa, joka on usein mahdollista saada

konservonnissa esille. Jalopatinakerroksessa näkyvät mm. esineeseen aikoinaan tehty koristelu, siihen aiheutuneet naarmut ja muut käytönjäljet. Tullessa olleen pronssiesineen pinnan kiderakenne sen sijaan muuttuu, vaikka esine olisikin säilyttänyt alkuperäisen muotonsa. Kiderakenteen muutosten vuoksi korroosiossa ei synny tasoja, joista esineen alkuperäisen pinnan voisi tunnistaa. Näihinkin esineisiin muodostuu kuitenkin aina jauhomainen kloridikerros. [14]

Korroosion rakenteen vuoksi maasta löydetty pronssiesine on erittäin herkkä mekaanisille vaurioille. Pronssiesineen haurain osa on pinnanalainen tinakloridikerros, joka on esinettä käsiteltäessä syntyneissä murtumissa yleisin murtumaraja. Koska tämä heikoin kohta on alkuperäisen esineen pinnan sisäpuolella, esineen pintaan ei saa kaivauksen yhteydessä kajota. Kosteaa maa-ainesta tukee esinettä, ja saattaa itessäänkin sisältää informaatiota orgaanisista aineista, joita kuparisuolat ovat säilöneet. Löydön pitäminen tasaisen kosteana myös dokumentoinnin aikana on tärkeää. Pronssiesineen kuivussa sekä pintaa peittävä maa-ainesta että erityyppiset korroosiotuotteet esineen pinnassa ja sen sisäpuolella kutistuvat toisistaan eriävillä nopeuksilla. Välittömänä seurauksena ovat esineen halkeilu ja mureneminen. Kuivuneen löydön uudelleenkastelusta ei ole hyötyä, ennemminkin se vahingoittaa näytettä entisestään. [14]

1.5 Korunäytteet

Tässä työssä tutkittavat näytteet ovat puhkonainen riipus KM38535:9 ja puhkonaisen riipuksen fragmentti KM38535:8 [16, 17]. Riipukset on esitelty kuvissa 2 ja 3. Jatkossa näytteisiin viitataan nimillä näyte 9 ja näyte 8. Riipukset on arviolta valmistettu vuosien 800-1050 välillä [16, 17]. Lähteessä [7] näitä kahta riipusta kuvaillaan länsimaisia hopearahoja imitoiviksi myöhäisen viikinkiajan riipuksiksi. Lähteessä [9] puolestaan esitetään läheisesti näytettä 9 muistuttavien pyöreiden levyriipusten muodostama viikinkiaikainen kaulanauha, jota kuvaillaan korutyypinä



Kuva 2. Viikinkiaikainen puhkonainen pronssiriipus KM38535:9, johon tässä työssä viitataan nimellä näyte 9. Vasemmalla riipuksen yläpinta, oikealla alapinta.



Kuva 3. Viikinkiaikainen pronssiriipuksen katkelma KM38535:8, johon tässä työssä viitataan nimellä näyte 8. Vasemmalla riipuksen yläpinta, oikealla alapinta.

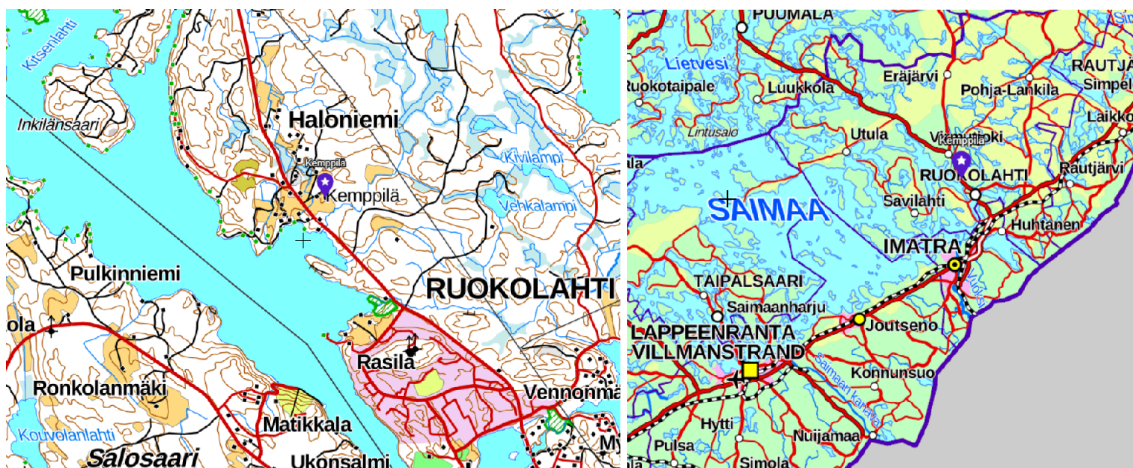


Kuva 4. Pronssinen, viisitappinen soikea kupurasolki KM38535:7. Solki on pahoin sulanut ja sen alapintaan on kiinnittynyt palanutta luuta ja tekstiiliä [18]. Soljessa on oletettavasti kiinni myös lasimassaa. Tässä työssä tutkittu näyte 8 on ilmeisesti ollut löytyessään kiinnittyneenä tämän soljen yläpintaan [18].

harvinaiseksi. Kenties tutkittavat näytteet ovat kerran kuuluneet viikinkiajan naisten kaulanauhoihin.

Näyte 9 on Finna.fi-hakupalveluun kirjattujen tietojen mukaan pyöreä, kovera ja puhkonainen pronssiriipus, jonka reunaa kiertää vierekkäisten viivojen muodostama koristelu (katso kuva 2). Riipuksen keskellä on vierekkäisten viivojen muodostama ristikuvio ja neljä koristereikää, ja sen ripustuslenkki on katkennut. Riipus painaa 6,3 grammaa, se on 6 mm paksu ja sen halkaisija leveimmältä kohtaa on 33 mm. [16]

Näyte 8:aa kuvaillaan Finna.fi-palvelussa pronssiriipuksen katkelmaksi (katso kuva 3). Se on pahoin sulanut, mutta ripustuslenkki on yhä tallella. Riipuksen reunassa on nauhamaista viivakoristelua. Riipus on ollut ilmeisesti löytyessään kiinnittyne-



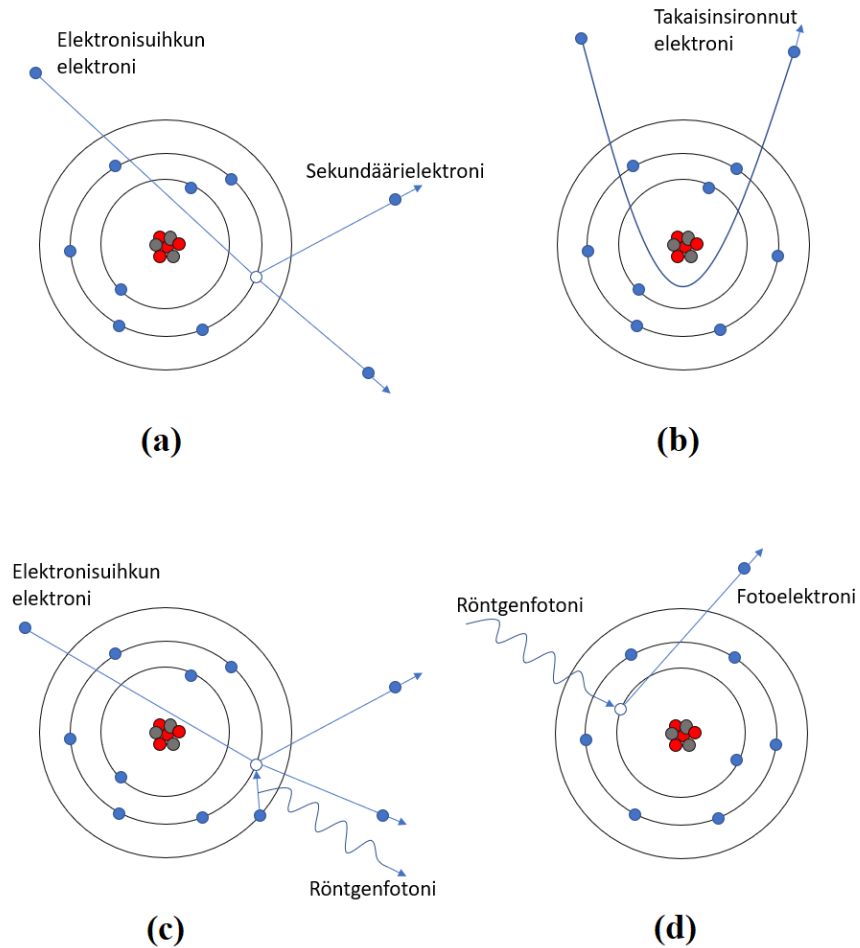
Kuva 5. Riipusten löytöpaikka. Vasemmanpuoleinen kartta näyttää Kemppilän sijainnin tarkemmin, oikeanpuoleisessa kartassa puolestaan näkyy sijainti suhteessa lähialueen suurimpiin kaupunkeihin. Kartat ovat lähteestä [19].

nä kupurasoljen KM38535:7 pintaan (katso kuva 4). Riipuksen paksuus on 7,5 mm, leveimmän kohdan halkaisija 39 mm ja paino 7,3 g. [17]

Näytteet löydettiin Ruokolahden keskustan pohjoispuolelta Kemppilästä vuonna 2010. Löytöpaikka on merkitty karttaan kuvassa 5. Samasta löytöpaikasta löytyi riipusten lisäksi muun muassa erityyppisiä kupurasolkia, tasavartisen soljen puolikas, lasimassaa ja palanutta luuta. Löytöpaikka itsessään on marjapuutarhaa, jossa ei voitu tehdä laajempia kaivauksia, mutta on hyvinkin mahdollista, että tällä paikalla olisi polttokenttäkalmisto. [7]

2 Menetelmät

Näytteiden pintarakenteen ja koostumuksen tutkimiseen käytettiin kolmea mittausmenetelmää: pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (scanning electron microscopy, SEM), siihen läheisesti liittyvää energiaerotteista röntgenspektroskopiaa (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) ja röntgenfotoelektronispektroskopiaa (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [20, 21]. Menetelmät perustuvat elektronien ja röntgensäteilyn erilaisiin vuorovaikutuksiin näyttemateriaalin atomien kanssa, mitkä on koo-



Kuva 6. (a) Elektronisuihkun elektroni siroaa epäelastisesti näytteen atomin elektronista irrottaen sen kuoreltaan. Kuorelta irronnutta elektronia kutsutaan sekundäärielektroniksi. Niitä hyödynnetään SEM-kuvantamisessa. (b) Elektronisuihkun elektroni siroaa elastisesti näytteen atomista ja päättyy takaisin näytteen ulkopuolelle. Näitä elektroneja kutsutaan takaisinsironneiksi elektroneiksi, ja niitä hyödynnetään SEM-kuvantamisessa. (c) Elektronisuihkun elektroni irrottaa näytteen atomin sisäkuorelta elektronin. Aukko täyttyy ulomman kuoren elektronilla ja siirtymän mukainen energiamäärä emittoituu röntgenfotonina. Röntgenfotoneja mitataan EDS-mittauksessa. (d) Näytteen atomin elektroni absorboi röntgenfotonin, ja seurauksena atomi emittoi fotoelektronin. Fotoelektroneja mitataan XPS-mittauksessa. Kuva on piirretty lähteiden [20, 21] pohjalta.

tusti esitetty kuvassa 6. Kuhunkin vuorovaikutukseen palataan niitä hyödyntävien menetelmien yhteydessä.

Sekä EDS- että XPS-menetelmää käytettiin näytteen alkuainekoostumuksen mittaamiseen ja analysointiin toisiaan täydentävästi. EDS-mittauksessa signaali on peräisin noin 5 mikrometrin syvyydeltä näytteen pinnasta [20]. XPS-mittauksessa analysointisyvyys puolestaan on nanometrien luokkaa, korkeintaan 10 nm [21]. XPS-mittauksesta saadaan alkuainekoostumuksen lisäksi tietoa myös pinnan atomien kemiallisesta tilasta [21].

2.1 SEM

Pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM; lyhennettä käytetään sekä laitteesta että tekniikasta) voidaan kuvata näytteen pintaa mikroskooppisella tasolla. Suurennetuista kuvista saadaan tietoa mm. näytteen koosta, muodosta ja rakenteellisesta koostumuksesta. Kuva muodostetaan näytteen pintaan ohjatun korkeaenergisien elektronisuihkun avulla. Elektroneja käyttämällä voidaan erottaa huomattavasti pienempiä kohteita verrattuna näkyvään valoon elektronien pienemmän aallonpituuden ansiosta. SEM:llä on mahdollista suurentaa tutkittava kohde miljoonakertaiseksi ja erottaa yhtä nanometriäkin pienempiä yksityiskohtia. Elektronisuihkun vuorovaikutus näytemateriaalin kanssa aiheuttaa myös karakteristista röntgenemissiota näytteestä. Tätä mittaamalla saadaan tietoa näytteen kemiallisesta koostumuksesta. [20, 22]

Laitteena SEM:n rakenne on samankaltainen optisen mikroskoopin kanssa. SEM:n pääosat ovat elektronitykki ja -optiikka, näytekammio, erilaiset detektorit, ohjauselektroniikka sekä datankeruujärjestelmä. Elektronitykki muodostaa elektronisuihkun, jonka elektromagneettiset linssit fokusoivat halkaisijaltaan muutaman nanometrin kokoiseksi. Elektronisuihkun ohjaukseen liittyvät liikuttavat elektronisuihkua näytteen pinnalla näytekammiossa. Laitteen sisäosissa on tyhjiö, jotta elektronisuihkun

muodostuminen ja eteneminen on mahdollista; ilmassa tai muussa väliaineessa elektronit törmäilisivät väliaineen atomeihin. Elektronit tunkeutuvat muutamien mikrometrien syvyydelle näytteeseen mittausparametreista (esimerkiksi elektronisuihkun kiihdytysjännite) ja näytteestä (esimerkiksi näytteen tiheys) riippuen ja vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa. Vuorovaikutuksesta syntyy muun muassa sekundaärelektroneja, takaisinsironneita elektroneja ja karakteristisia röntgensäteitä, joita voidaan kerätä erilaisilla detektoreilla ja prosessoida edelleen kuviksi näytteen topografiasta ja kemiallisesta koostumuksesta. [20]

SEM:llä voidaan tutkia ja kuvata laajaa skaalaa erilaisia materiaaleja, kuten metalleja, keraameja, polymeerejä, kalvoja ja biologisia näytteitä. Näytteiden materiaali voi itsessään olla johtavaa tai eristävää, mutta eristävä näyte täytyy pinnoittaa johtavalla materiaalilla kuvauksen mahdollistamiseksi tai vaihtoehtoisesti kuvaus tulee suorittaa heikommassa tyhjiössä, jolloin pinnan varautumista voidaan kompensoida vesihöyryn avulla. Olomuodoltaan näytteen tulee olla kiinteä kappale tai jauhe. Näytettä voidaan tutkia sellaisenaan tai käsiteltynä halutunlaiseksi, esimerkiksi kiillotettuna, jauhettuna tai etsattuna. Tutkimuksessa ja teollisuudessa SEM:a käytetään muun muassa metallien murtumakohtien ja korroosioesiintymien tutkimiseen, materiaalien laadun ja rakenteen tarkkailuun, kiviaineksen mineraalien tutkimiseen sekä ohutkalvojen ja pinnoitteiden tarkasteluun. Perusteellisen materiaalianalyysin tekemiseen tarvitaan kuitenkin usein muitakin tutkimusmenetelmiä. Esimerkiksi materiaalien sisäosien koostumusta tutkittaessa voidaan käyttää röntgenfluoresenssia, ja ohuempien pintojen tutkimuksessa fotoelektronispektroskopia voi olla hyvä menetelmä. [20]

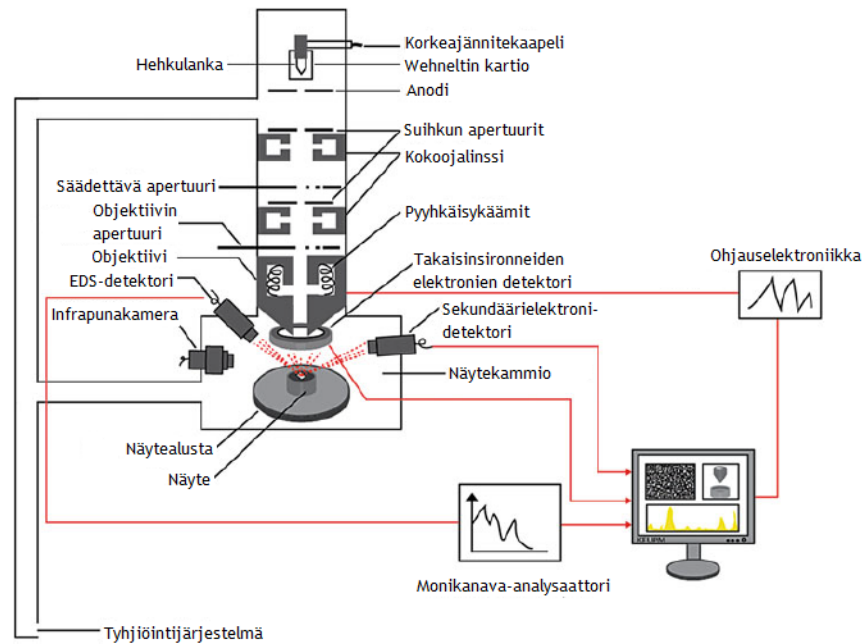
SEM:n useat hyödylliset ominaisuudet ovat tehneet siitä tärkeän ja paljon käytetyn työkalun tutkimuksessa, opetuksessa ja teollisuudessa. SEM:n vahvuuksia ovat muun muassa laaja näytekirjo, verrattain nopea ja helppo näytteen valmistelu, helpokäyttöisyys, kuvaamisen ja tulosten saamisen nopeus, verrattain suoraviivainen

kuvien tulkinta, hyvä syväterävyys ja resoluutio, näytteen tuhoutumattomuus ja erilaiset kuvantamis- ja materiaalitutkimustavat. Menetelmän ja laitteiston käyttöä puolestaan rajoittavat näytteiltä vaadittu kiinteä olomuoto, näytteen rajallinen koko, tyhjiöolosuhteiden pakollisuus, kemiallisen koostumuksen tutkimuksen rajoitteet muihin menetelmiin verrattuna ja tarve huomioida johtamattomien näytteiden varautuminen. [20]

2.1.1 Laitteen rakenne ja toiminta

Karkeasti jaotellen SEM-laitteisto koostuu elektronitykistä ja -optiikasta, näytekammion detektoreineen, ohjauselektronikasta ja datankeruujärjestelmästä. Laitteistoon voi kuulua useita erilaisia detektoreita, kuten sekundäärielektronien ja takaisinsironneiden elektronien detektorit, energiaerotteinen röntgenspektrometri (EDS), matalassa tyhjiössä toimiva detektorit sekä takaisinsironneiden elektronien diffraktiodetektorit (electron backscattered diffraction, EBSD). Pääosiansa lisäksi SEM-laitteisto tarvitsee toimiakseen muitakin komponentteja, kuten tyhjiöpumppuja ja jäädyttimiä. SEM:n käyttäjä ohjaa pääkomponentteja jatkuvasti, ja siten vaikuttaa suoraan kerättyjen kuvien ja datan laatuun. Nykyaikaisia SEM-laitteistoja ohjataan tietokoneella, mutta kuvanlaatu riippuu silti pääosin käyttäjän asettamista parametreista. [20]

Periaatekuva SEM-laitteistosta on esitetty kuvassa 7. Elektronitykki ja -optiikka sijaitsevat pitkänomaisessa sylinterissä näytekammion yläpuolella. Elektronitykki koostuu katodista ja elektrodeista, jotka on liitetty korkea-jännitteiseen (30-40 kV) virtakaapeliin. Elektronitykki toimii nimensä mukaisesti elektronien lähteenä, ja ne kiihdytetään elektronitykiltä alaspäin potentiaalieron avulla. Nopeus, jolla elektronit kulkevat tykiltä näytekammioon, ja voima, jolla ne lopulta osuvat näytteeseen, riippuvat käytetystä kiihdytysjännitteestä. Kiihdytysjännite on yleensä 2-30 kV näytteestä ja analysointimenetelmästä riippuen. Elektronitykki pidetään jatku-



Kuva 7. Periaatekuva SEM-laitteiston rakenteesta ja toiminnasta. Kuvan mikroskoopissa elektronilähteenä on volframifilamentti tai lantaaniheksaboridikide. Kuva on muokattu lähteestä [20].

vasti tyhjiöolosuhteissa, jotta generoidut elektronit eivät pääse siroamaan väliaineen molekyyleistä. Elektronisuihkun halutaan olevan kirkas, stabiili, mahdollisimman monokromaattinen ja hyvin kohdistettu. Näiden ominaisuuksien toteutuminen riippuu elektronitykin tyypistä. Elektronitykkeitä on neljää päätyyppiä: volframifilamentti, lantaaniheksaboridi- eli LaB_6 -lähde, Schottky-kenttäemissiolaite ja kylmäkenttäemissiolaite. Volframifilamentti on ollut yksinkertaisuutensa ja luotettavuutensa vuoksi perinteisesti käytetyin elektronien lähde, mutta nykyään etenkin vaativampiin tutkimuksiin käytetään ensisijaisesti kenttäemissiolaitteita. Niiden ominaisuudet ovat pääosin merkittävästi paremmat, mutta ne myös vaativat spesifimmät toimintaolosuhteet ja enemmän huoltotoimenpiteitä. Tässä työssä elektronitykkinä käytettiin Schottky-kenttäemissiolaitetta. [20]

Elektronitykiltä elektronit ohjataan optisen systeemin läpi. Elektronioptikkaan kuuluu elektromagneettisia linsejä, apertuureja, stigmaattori ja elektronisuihkua

poikkeuttavat käämit. Näiden osien tarkoituksena on muodostaa tarkka, kapea elektronisuihku ja ohjata se rasteroimaan haluttua aluetta näytteestä. Kuvanmuodostus elektromagneettisissa linseissä poikkeaa suuresti tavallisista optisista linseistä. Elektromagneettinen linssi itsessään on spesifin muotoisen magneettikentän tuottava käämisysteemi, joka taittaa elektronisuihkuja kuten optinen linssi valoa. Elektronitykin alapuolella on tyypillisesti kaksi tai kolme kokoojalinssiä riippuen halutusta elektronisuihkun halkaisijasta. Näiden alapuolella on apertuuriliuska, jossa on useita erikokoisia aukkoja. Niistä käyttäjä voi valita sopivan säätämään optisen systeemin läpi kulkevien elektronien määrää ja kohdistuskulmaa. Viimeinen linssi systeemissä on objektiivi, jolla elektronisuihku säädetään lopulliseen muotoonsa ennen osumista näytteeseen. SEM:n käyttäjä säätää objektiivia suoraan tarkentaessaan muodostuvaa kuvaa. [20]

Elektronisuihkun fokusointia elektromagneettisissa linseissä rajoittavat erilaiset aberraatiot, kuten pallomainen ja kromaattinen aberraatio sekä astigmatismi. Nämä aiheuttavat vääristymiä ja epätarkkuuksia mikroskoopin muodostamaan kuvaan. Vääristymien vaikutusta pyritään minimoimaan säätämällä optisen systeemin osia ja laitteiston parametreja, kuten apertuurin kokoa tai elektronien kiihdytysjännitettä. Astigmatismia korjataan erityisellä stigmaattorilla. Stigmaattori on sähkömagneettinen systeemi, jonka muodostaman magneettikentän avulla elektronisädetä voidaan muokata sekä x- että y-suunnassa. [20]

Elektronisuihkuja liikutetaan näytteen pinnalla poikkeuttavien käämien avulla. Suihku ohjataan näytepinnan yli edestakaisin ensin x-suunnassa, minkä jälkeen sitä siirretään alemmas ja ohjataan uudelleen edestakaisin x-suunnassa. Näin saadaan muodostettua kaksiulotteinen, suorakulmainen rasteri näytepinnasta. Elektronisuihkun rasteroima kuva saadaan suurennettuna näkyviin tietokoneen näytölle. Suurennos riippuu sekä rasteroidun alueen koosta että koosta, jossa kuva näkyy itse näytöllä. Käytännössä suurennosta kasvatetaan pienentämällä rasteroitavan alueen ko-

koa. Käyttäjä säätää suurennosta vaikuttamalla suihkua poikkeuttavissa käämeissä kulkevaan virtaan. Suurennokseen vaikuttaa myös näytepinnan etäisyys objektiivin päästä, eli niin sanottu työskentelyetäisyys (engl. working distance). [20]

Optisten osien alapuolella sijaitsee näytekammio. Näytekammiossa on näytealusta ja -pidike, CCD-kamera, erilaisia detektoreja kuvantamisen ja kemiallisen analyysin tarpeisiin sekä mahdollisesti myös ilmalukkokammio. Mittausten ajaksi näytekammio tyhjiöidään; riittävä tyhjiö on noin 10^{-3} Pa, eli usein huomattavasti matalampi kuin elektronitykin ja -optiikan vaatima tyhjiö. Näytealustoja ja niille kiinnitettäviä näyttteenpitimiä on saatavilla useita erilaisia. Näytealustaa voidaan liikuttaa kolmiulotteisesti näytteen eri alueiden kuvaamisen mahdollistamiseksi ja eri detektorien saaman signaalin vahvistamiseksi, sekä myös näytteen asettamisen ja vaihtamisen helpottamiseksi. Joissakin SEM-laitteistoissa on ilmalukkokammio, joka mahdollistaa näytekammion pitämisen tyhjiössä näytteen vaihtamisen aikana. Monissa nykyaikaisissa SEM:n näytekammioissa on myös infrapunakamera näytealustan ja -pitimen liikkeen seuraamiseen reaaliajassa. Kammio on valaistu infrapunasäteilyä emittoivilla diodeilla eli LED:lla. [20]

Detektorit keräävät näytteeltä tulevia signaaleja ja välittävät ne eteenpäin tietokoneen käsiteltäväksi ja lopulta näytölle nähtäväksi. SEM:ssa käytetään useita erilaisia detektoreja, joista osa on kiinteästi näytekammiossa ja osa voidaan asettaa paikoilleen tarvittaessa. Detektorit keräävät pääasiassa näytteeltä tulevia sekundäärielektroneja ja takaisinsironneita elektroneja sekä röntgensäteitä. Yleisimpiä käytössä olevia detektorityyppejä ovat kumpaakin elektronityyppiä keräävä mutta pääosin sekundäärielektronikuvien luomiseen käytetty Everhart-Thornley -detektori (ETD), objektiivin läpi kulkeutuneita sekundäärielektroneja keräävät, elektronikolumniin sijoitetut detektorit, joita yleensä kutsutaan in-lens- tai through-the-lens (TTL) -detektoreiksi, ja takaisinsironneita elektroneja keräävä BSE-detektori (engl. backscattered electron detector). [20]

Joissakin laitteistoissa näytekammioon voidaan tarvittaessa injektoida pienehkö määrä kaasu- tai vesimolekyylejä ja siten luoda matala tyhjiö. Tämä on hyödyksi varautuvien näytteiden kuvaamisessa. Elektronisuihkun osuessa eristävään näytteeseen elektronit eivät pääse johtumaan maadoitettuun näytealustaan, vaan muodostavat näytteeseen negatiivisesti varautuneen alueen. Tämä häiritsee erityisesti sekundäärielektronien emissiota näytteestä ja siten heikentää kuvantamismahdollisuuksia. Varautumista voidaan ehkäistä tai vähentää monin keinoin, kuten pienellä kiihdytysjännitteellä, näytteen pinnoittamisella tai jo mainitulla matalalla tyhjiöllä. Tässä työssä näytekammioon injektointiin vesimolekyylejä, jotka elektronisuihku ionisoi positiivisiksi ioneiksi. Näytepinnan varautuessa negatiivisesti se vetää kammiosta positiivisia ioneita puoleensa ja siten neutraloi varausta. Matalassa tyhjiössä on usein tarpeen käyttää siihen erikseen suunniteltua detektoria. [20, 23]

Edellä esiteltyjen osien lisäksi SEM-laitteisto tarvitsee ohjausjärjestelmän ja -ohjelmiston, tyhjiölaitteiston, virtalähteen, jäähdytysjärjestelmän ja lämmittimen mahdollisten kontaminaatioiden poistamiseksi. Laitteiston sijoituspaikka on myös syytä valita huolellisesti. Alustan värinä ja liikkeet sekä ulkopuolelta muista laitteistoista tuleva elektromagneettinen säteily tulee minimoida. [20]

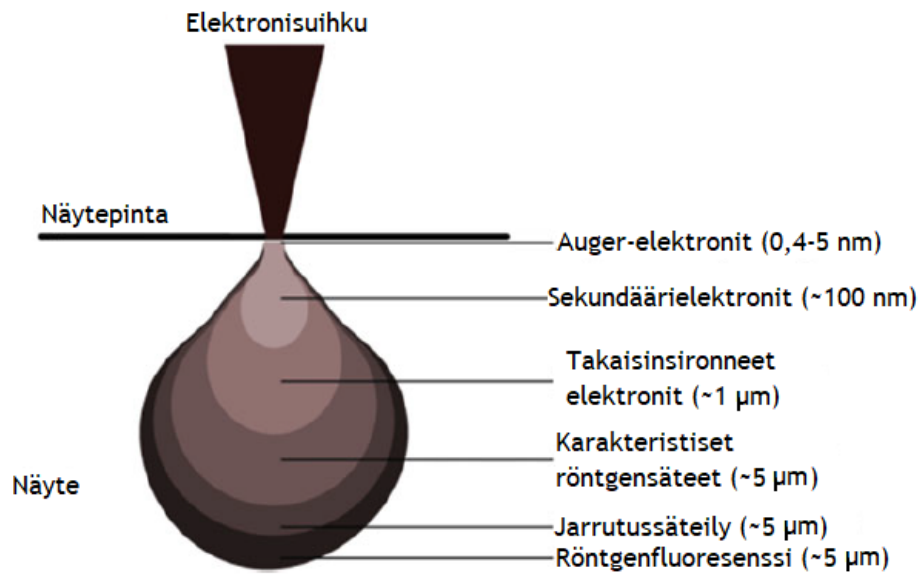
2.1.2 Kuvanmuodostus elektronisignaaleista

Mittauksen aikana elektronisuihku läpäisee näytteen pisaranmuotoiselta alueelta noin 100 nm - 5 μ m syvyydeltä elektronisuihkun energiasta ja virtatiheydestä sekä näyttemateriaalin tiheydestä ja näytteen kallistuskulmasta riippuen. Elektronisuihkun ja näytteen vuorovaikutuksesta syntyy erilaisia elektronisignaaleja, joista merkittävimpiä ovat sekundäärielektronit ja takaisinsironneet elektronit. Näitä voidaan kerätä detektoreilla ja prosessoida edelleen kuviksi. Sekundäärielektroneista saadaan muodostettua topografisia kuvia näytteen pinnasta, kun taas takaisinsironneista elektroneista muodostetuissa kuvissa korostuu rakenteellinen kontrasti.

[20, 22]

Elektronisuihkun elektronit pääsevät kulkemaan näyttekammion tyhjiössä hyvin vapaasti, mutta näyttemateriaalin pinnalla atomaarinen tiheys kasvaa äkillisesti, ja suihkun elektronit joutuvat vuorovaikutukseen näyttemateriaalin kanssa. Käytännössä elektronien energiaa siirtyy näytteen atomeille, mikä rajoittaa niiden kulkua näytteessä, ja niiden liikesuunta muuttuu. Näitä prosesseja kutsutaan siroamisiksi. Elektronit voivat sirota näytteestä elastisesti tai epäelastisesti. Näytteen atomin ytimen positiivinen varaus kohdistaa elektroniin voiman, joka muuttaa sen liikerataa. Mikäli ydin poikkeuttaa elektronin niin, ettei se menetä yhtään kineettistä energiaa, puhutaan elastisesta siroamisesta. Tällöin vain elektronin kulkusuunta muuttuu. Elastisen siroamisen todennäköisyys riippuu suuresti ytimen varauksesta ja elektronin energiasta; suuremmilla suihkun energioilla ja pienemmällä ytimen varauksilla todennäköisyys pienenee. Mikäli vuorovaikutuksessa suihkun elektronin kineettistä energiaa siirtyy atomille, kyseessä on inelastinen siroaminen, jossa suihkun elektroni irrottaa näyteatomin elektronin paikaltaan elektronikuorella. Samalla suihkun elektroni menettää vakanssin luomiseen vaadittavan määrän energiaa ja jatkaa matkaansa näyttemateriaalin sisällä mahdollisesti siroten uudelleen, kunnes kaikki kineettinen energia on kulunut. Elektronin menettämään energiamäärään vaikuttavat näyttemateriaalin tiheys ja elektronin kulkema matka. Tällaisessa siroamisessa elektronin liikesuunta muuttuu vain vähän. [20, 22]

Elektronisuihkun osuessa näytteeseen elektronit eivät siis jää ainoastaan näytteen pinnalle tai läpäise näyttemateriaalia suoraan, vaan siroamisten seurauksena ne päätyvät tiettyyn syvyyteen ja levittäytyvät näytteessä myös sivusuunnassa. Näin muodostuva elektronisuihkun vaikutusalue näytteessä on siis verrattain suuri ja muodoltaan pisaramainen, kuten on esitetty kuvassa 8. Detektorien keräämät signaalit ja siten SEM-mittauksista saatava informaatio ovat peräisin tältä alueelta. Vaikutusalueen muodostumista voidaan tutkia ja havainnollistaa simulaatioilla.



Kuva 8. Periaatekuva elektronisuihkun vaikutusalueesta näytteen pinnalta alaspäin. Kuvaan on merkitty syvyydet, joilta eri signaalit ovat peräisin. Kuva on muokattu lähteestä [20].

Merkittävin näistä on Monte Carlo -liikeratasimulaatio. [20, 22]

Elektronisuihkun elektroneja, jotka siroavat elastisesti näytteestä ja päätyvät lopulta näytteen ulkopuolelle, sanotaan takaisinsironneiksi elektroneiksi (katso kuva 6 (b)). Suurin osa näytteestä kerättävästä signaalista koostuu takaisinsironneista elektroneista, ja ne vievät mukanaan valtaosan elektronisuihkun mukana näytteen tulleesta energiasta. Näytekamion tyhjiöstä takaisinsironneet elektronit voidaan kerätä sopivalla detektorilla ja prosessoida kuvaksi. Tällaisen kuvan kontrastia kutsutaan rakenteelliseksi kontrastiksi. [20]

Näytteestä emittoituu elektronisuihkun vaikutuksesta myös näytteen omia elektroneja, jotka suihkun elektroni on irrottanut kuoreltaan epäelastisessa siroamisessa (katso kuva 6 (a)). Nämä näytteen elektronit ovat usein ulompien elektronikuorien elektroneja näytteen pinnan lähetyviltä. Mikäli ne saavat törmäyksessä riittävästi energiaa, ne saattavat päätyä näytteen ulkopuolelle tyhjiöön, josta ne voidaan kerätä detektorilla. Näitä elektroneja kutsutaan sekundäärielektroneiksi, ja niistä saatavas-

ta signaalista voidaan muodostaa topografisen kontrastin näyttävä sekundäärielektronikuva. Sekundäärielektronit ja takaisinsironneet elektronit ovat pohjimmiltaan täysin samanlaisia, joten ne voidaan erotella toisistaan ainoastaan kineettisen energian perusteella. Elektronit, joiden kineettinen energia on alle 50 eV luokitellaan sekundäärielektroneiksi, ja tätä korkeamman kineettisen energian omaavat elektronit takaisinsironneiksi elektroneiksi. [20]

2.1.3 Energiaerotteinen spektroskopia

Elektronisignaalien lisäksi elektronisuihkun ja näyttemateriaalin vuorovaikutuksessa syntyy röntgensäteitä. Röntgensäteiden perusteella voidaan tehdä mikrokemiallinen analyysi halutulta näytealueelta ja siten saada selville näytteen alkuainekoostumus. Tätä kutsutaan energiaerotteiseksi röntgenspektroskopiaksi (EDS). Röntgensignaalien keräämiseen käytetään erillistä näytekammioon integroitua EDS-detektoria, joka mittaa röntgenkvanttien energian ja intensiteettijakauman. Signaalia analysoimalla voidaan sekä tunnistaa kvalitatiivisesti näytealueella esiintyvät alkuaineet että mitata kvantitatiivisesti niiden pitoisuudet. EDS-tekniikalla voidaan havaita kaikki alkuaineet vetyä ja heliumia lukuunottamatta. [20]

Röntgensignaali koostuu materiaalin karakteristisista röntgensäteistä ja jarrutussäteilystä. Suihkun elektronien tunkeutuessa näyttemateriaaliin ja vuorovaikuttaessa näyttemateriaalin atomien kanssa ne voivat ulkokuorien elektronien lisäksi irrottaa paikaltaan myös sisempien kuorien elektroneja. Tällöin atomin sisäkuorelle muodostuu aukko, joka täyttyy välittömästi atomin ulomman kuoren elektronilla. Elektronin siirtymä palauttaa atomin matalaenergisempään tilaansa ja samalla vapauttaa kuorien sidosenergioiden erotuksen verran energiaa röntgenfotonina (katso kuva 6 (c)). Kuorien sidosenergiat ovat karakteristiset kullekin alkuaineelle, joten syntyvien röntgenkvanttien energiat ovat uniikit kullekin alkuaineelle ja kuorien väliselle siirtymälle. Näytteestä löytyvä alkuaine voidaan siis tunnistaa röntgenkvant-

tien energian perusteella. Näitä röntgensäteitä kutsutaan karakteristisiksi röntgensäteiksi. Näiden lisäksi elektronisuihkun vaikutuksesta syntyy jarrutussäteilyä, kun suihkun elektronit menettävät energiaa näytteessä positiivisten atomiytimien vaikutuksesta. Hidastumisen elektronilta poistama energia emittoittuu fotonina, jonka energia voi olla mitä tahansa nollan ja elektronin alkuperäisen energian väliltä. [20]

EDS-detektorin keräämää signaalia analysoimalla voidaan muodostaa spektri. Spektrissä jarrutussäteily muodostaa jatkuvan taustan, josta näytteen alkuaineiden karakteristiset röntgensäteet erottuvat piikkeinä. Piikit ovat tyypillisesti hyvin teräviä ja kapeita. EDS-spektri voidaan mitata yhdestä tai useammasta mittauspisteestä, tai vaihtoehtoisesti haluttua aluetta voidaan skannata alkuainekartan luomiseksi. Alkuainekartta esittää näytealueen alkuainekoostumuksen spektrien pohjalta muodostettuna kuvana. Kuten elektronisignaalien yhteydessä todettiin, mitattu signaali on peräisin pisanamuotoiselta vaikutusalueelta näytteen sisältä (katso kuva 8). [20]

2.2 XPS

Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS) on käytetyin pintojen karakterisointimenetelmä. Se tunnetaan myös kemiallisen analyysin elektronispektroskopiana (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA). XPS-laitteistossa näyte asetetaan tyhjiöön ja sitä säteilytetään röntgenfotoneilla, joita näytteen elektronit absorboivat häviöttömästi. Kun fotonin energia siirtyy näytteen atomin sisäkuoren elektronille, atomi emittoi fotoelektronin (katso kuva 6 (d)). Lähellä näytepintaa olevien atomien emittoimat fotoelektronit saattavat päästä pakenemaan näytteestä tyhjiöön, josta ne voidaan havaita, laskea ja jaotella energian mukaan. Fotoelektronin energia riippuu sen syntypaikan atomaarisesta ja molekulaarisesta ympäristöstä. Emittoituneiden elektronien määrä riippuu niitä emittoivien atomien konsentraatiosta näytteessä. Fotoelektronin kineettisen energian perusteella voidaan tunnistaa, mistä alkuaineesta se on peräisin. Mittaustulokset esitetään tavallisesti spektreinä. Mit-

tausmenetelmä sopii sekä johteille että eristeille, ja näyte voi olla joko kiinteässä tai kaasumaisessa muodossa. Myös jauhemaisia näytteitä voidaan käyttää. [21, 24]

XPS perustuu valosähköiseen ilmiöön, joka löydettiin jo 1800-luvun lopulla. Ilmiötä hyödyntävä mittaussmenetelmä puolestaan kehitettiin 1960-luvun puolivälissä. Valosähköisessä ilmiössä fotonin luovuttaa energiansa häviöttömästi säteilytettävän pinnan atomin elektronille, joka emittoituu atomista. Fotonin saattaa myös läpäistä aineen reagoimatta elektronien kanssa, tai se voi siirtää energiaa elektronista menettäen osan energiastaan, mitä kutsutaan Comptonin sironnaksi. [21, 25]

Fotoemissioita havaitaan, kun säteilyn fotonien energia ylittää alkuaineen sisäkuoren elektronille karakteristisen raja-arvon, sidosenergian. Kun fotonin elektronille luovuttama energia ylittää raja-arvon, emittoituneiden elektronien määrä on verrannollinen säteilyn intensiteettiin. Emittoituneiden elektronien kineettinen energia taas on suoraan verrannollinen fotonien energiaan, sillä elektronin irrottamisesta ylijäävä energia siirtyy kaikkineen kineettiseksi energiaksi. Kaasumaisilla näytteillä sidosenergia vastaa ionisaatioenergiaa irrotettavalle sisäkuoren elektronille, mutta kiinteässä näytteessä energiaa tarvitaan myös elektronin poistamiseen näytepinnalta. Tätä energiaa kutsutaan työfunktiksi. [21, 24]

Fotoelektronien muodostuminen voidaan esittää valosähköisen ilmiön yhtälöllä

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spektrometri},$$

jossa BE on elektronin sidosenergia atomissa, $h\nu$ on absorboituvan röntgenfotonin energia, KE on emittoituvan fotoelektronin kineettinen energia ja $\Phi_{spektrometri}$ on spektrometrin työfunktio. [25]

Jotta emittoituneen fotoelektronin voidaan tunnistaa olevan peräisin tietyn alkuaineen atomista, sen täytyy päästä pakenemaan näytteen sisältä vuorovaikuttamatta materiaalin kanssa. Keskimääräinen elektronin pakosyvyys voidaan arvioida universaalikäyrältä. Universaalikäyrä esittää elektronin keskimääräisen vapaamatkan kineettisen energian funktiona. Yleisimmin käytetyillä röntgenlähteillä XPS:n

keskimääräinen analysointisyvyys on 5-10 nm. [21]

XPS-laitteiston tärkeimmät osat ovat röntgensäteilylähde, tyhjiölaitteisto, analysaattori sekä ohjaus- ja datankäsittelyohjelma. Säteilylähde tuottaa fotoelektronien luomiseen tarvittavat fotonit. Tyhjiölaitteistoa tarvitaan luomaan mittauksen vaatimat tyhjiöolosuhteet, jotta elektronit pääsevät kulkemaan näytekammiosta analysaattoriin. Analysaattorilaitteistoon kuuluu kokoavia linsejä, varsinainen energia-analysaattori sekä detektori. Yleisin energia-analysaattorityyppi on sähköstaattinen puolipalloanalysaattori. Laitteiston ohjaaminen ja datan käsittely tehdään tietokoneella asiaankuuluvalla ohjelmistolla. [21]

XPS:lla voidaan saada monenlaista informaatiota tutkittavasta materiaalista. Yksinkertaisellakin analyysillä saadaan sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista tietoa pinnan sisältämistä alkuaineista lukuunottamatta vetyä ja heliumia. Mittauksilla voidaan havaita 0,1 atomiprosenttia suuremmat alkuainekonsentraatiot. Monimutkaisemmilla mittauksilla saadaan tietoa muun muassa näytepinnan elektronisesta rakenteesta, atomien kemiallisesta tilasta sekä näytteen syvyysprofiilista. Destruktiivisen sputteroinnin avulla syvyysprofiilia voidaan mitata useamman sadan nanometrin syvyydeltä. [21, 25]

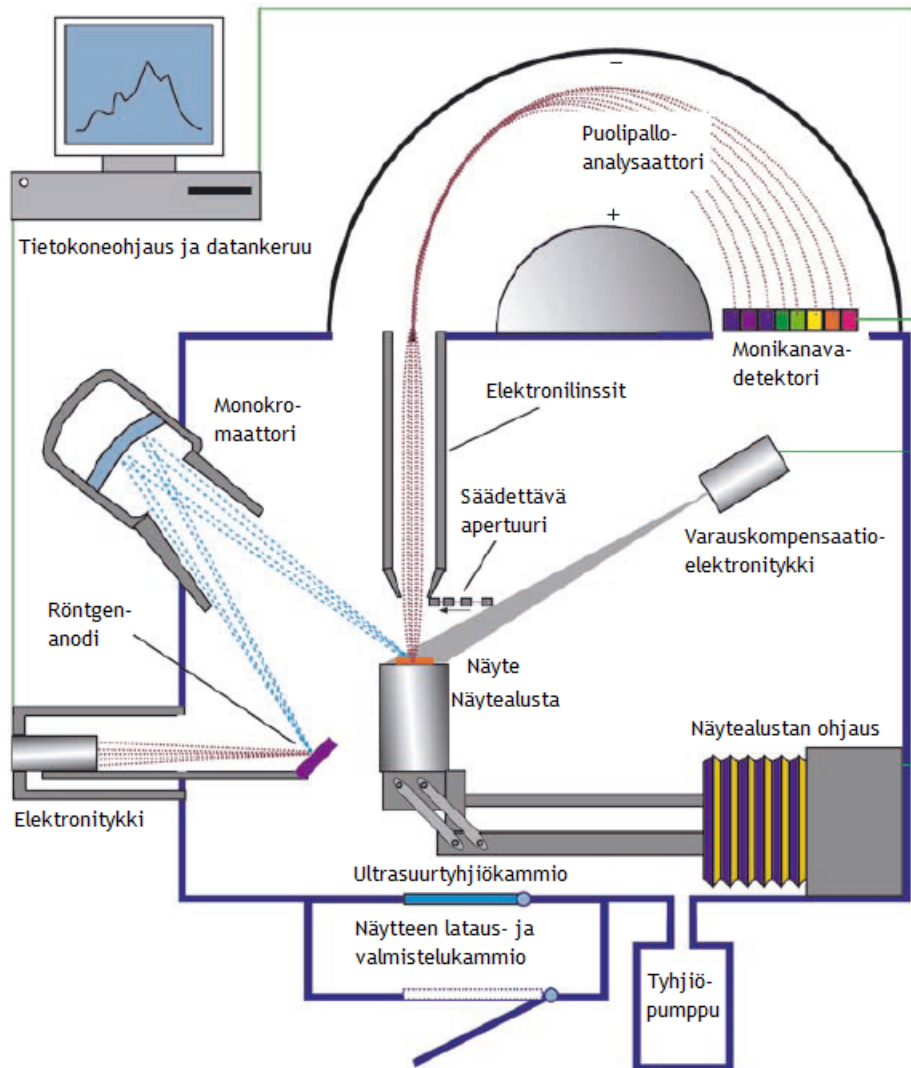
2.2.1 Laitteen rakenne ja toiminta

XPS-laitteistojen rakenne vaihtelee, mutta tyypillinen, moderni korkean resoluution XPS-laitteisto koostuu tyhjiölaitteistosta, röntgensäteilylähteestä, monokromaattorista, elektronien energia-analysaattorista, detektorista ja ohjaus- ja datankäsittelyohjelmasta. Näiden lisäksi laitteistossa voi olla useita lisäosia, kuten ioni- ja elektronitykkeitä, kaasun annostelujärjestelmiä ja massaspektrometrejä. Esimerkiksi elektronitykkiä tarvitaan eristävien näytteiden mittaamisessa varauskompensatioon, ja ionitykkiä näytepinnan sputterointiin. Periaatekuva tyypillisen laitteiston rakenteesta on esitetty kuvassa 9. Käytännössä XPS-laitteisto on usein osana

laajempaa mittalaitetekonaisuutta, jossa samaan näytekammioon on liitetty muitakin mittaustekniikoita mahdollistavia laitteita. Näitä tekniikoita ovat esimerkiksi Auger-elektronispektroskopia ja matalaenergistien elektronien diffraktio (low energy electron diffraction, LEED). [21, 24, 25]

XPS:n näytekammioon täytyy saada aikaan ultrasuurtyhjiö mittausten ajaksi kolmesta syystä. Ensinnäkin emittoituneiden fotoelektronien tulee päästä kulkemaan näytteestä analysaattoriin ja edelleen detektorille törmäämättä kaasumolekyyleihin. Törmäyksissä elektronit siroaisivat eikä niistä saataisi enää mitattua haluttua informaatiota. Toiseksi jotkin laitteistossa tarvittavista osista, esimerkiksi röntgensäteilylähde, tarvitsevat tyhjiöolosuhteet pysyäkseen toimintakuntoisina. Kolmas syy tyhjiön käyttöön on näytepinnan kontaminaation minimointi mittauksen aikana. XPS on hyvin pintaherkkä menetelmä, jossa valtaosa kerätyistä fotoelektroneista on peräisin parista päällimmäisestä atomikerroksesta. Täten epäpuhtaudet näytepinnalla voivat vaikuttaa merkittävästi mittaustuloksiin. Mittauskammion ultrasuurtyhjiö huolehtii siitä, että näytepintaan kaasumolekyylien vaikutuksesta muodostuvia epäpuhtauksia muodostuu riittävän hitaasti, etteivät ne vaikuta negatiivisesti mittaustuloksiin. [21, 26]

Näytteet ladataan XPS-laitteistoon tyypillisesti erillisen latauskammion kautta. Latauskammio on tilavuudeltaan pieni, muusta näytekammioista eristetty osa, joka voidaan tyhjiöidä erikseen näytteen lataamisen jälkeen ja vastaavasti ilmata erikseen näytettä poistettaessa. Tyhjiöinti voi mittausvaatimuksista ja näytteestä riippuen kestää minuuteista tunteihin, ja latauskammiossa voi olla näytteen valmistelua auttavia lisäosia, kuten ionitykkeitä ja näytteen kuumennuksen ja jäähdytyksen mahdollistavia laitteita. Tyhjiöinnin jälkeen näyte siirtyy latauskammioista varsinaiseen näytekammioon, jossa se asetetaan mittaukselle sopivaan asentoon liikuteltavan näytealustan avulla. Tietokoneohjattavalla näytealustalla näytettä voi kääntää ja kiertää sopivimman mittauskulman aikaansaamiseksi. Joissakin näytealustoissa



Kuva 9. Periaatekuva XPS-laitteiston rakenteesta ja toiminnasta. Kuva on muokattu lähteestä [21].

on myös mahdollisuus lämpötilan säätelyyn. [21]

XPS-mittauksessa käytettävät röntgensäteet tuotetaan tyypillisesti kohdistamalla korkeaenerginen elektronisuihku röntgenlähdemateriaaliin eli anodiin. Elektronisuihkun vaikutuksesta röntgenlähdemateriaalin atomien sisäkuorille syntyy aukkoja, jotka ulomman kuoren elektronilla täytyessään emittoivat materiaalille karakteristisia fluoresenssiröntgensäteitä. Jokainen anodimateriaali tuottaa siten itselleen ominaisia säteitä, joiden energia tunnetaan. Monissa XPS-laitteistoissa on saatavilla useampia anodimateriaaleja. Yleisimmät ovat alumiini ja magnesium. Anodeissa on tavallisesti vesijäähdytys kulumisen hidastamiseksi. [21]

Mittauksessa voidaan käyttää anodista emittoituvaa röntgensäteilyä sellaisenaan, jolloin saadaan voimakas säteilyvuo. Tällöin energioresoluutio jää kuitenkin heikommaksi fluoresenssisäteilyn energian luontaisen vaihtelun takia, ja näyte voi myös vahingoittua siihen samalla osuvien elektronien, taustasäteilyn ja kuumuuden vaikutuksesta. Näytteeseen osuvassa säteilyssä mukana ovat myös heikommasta, pienemmistä elektronisiirtymistä syntyneet fluoresenssisäteet, jotka aiheuttavat mittaustaatan satelliittipiikkejä. Säteilyn energia voidaan yhtenäistää monokromaattorikiteen avulla, ja näytteeseen osuvat elektronit ja taustasäteily voidaan minimoida ohuella, röntgensäteitä läpäisevällä kalvolla. Nämä asetetaan säteilylähteen ja näytteen väliin. Näin voidaan välttää yllä mainitut ongelmat, mutta samalla menetetään osa säteilyn intensiteetistä. Tätä voidaan kompensoida käyttämällä tehokasta analysaattorilaitteistoa. [21]

Analysaattorilaitteistoon kuuluu kokoomalinssi, energia-analysaattori ja detektori. Kokoomalinssi kerää tutkittavat fotoelektronit ja vähentää niiden kineettisen energian asetettuun raja-arvoon, läpäisyenergiaan (engl. pass energy), jotta ne kulkevat haluttua lentorataa pitkin analysaattorin läpi. Yleisin analysaattorityyppi on sähköstaattinen puolipalloanalysaattori, jollainen on myös tässä työssä käytetyssä XPS-laitteistossa. Puolipalloanalysaattori koostuu kahdesta samankeskisestä, sisäk-

käisestä puolipallosta. Niiden välillä on potentiaaliero; ulompi pallo on negatiivinen ja sisempi positiivinen suhteessa niiden välille muodostuvan alueen keskikohtaan, joka vastaa läpäisyenergiaa. Puolipalloanalyssaattorissa sähköstaattinen kenttä poikkeuttaa elektroneja niin, että tietyllä vaihteluvälillä energialtaan olevat elektronit pystyvät kulkemaan sen läpi törmäämättä kumpaankaan puolipalloon. Vaihteluvälin suuruus riippuu läpäisyenergiasta, analyssaattorin sisääntuloaukon koosta ja kulmasta, jossa elektronit tulevat analyssaattoriin. Analyssaattorin läpäisseet elektronit osuvat detektoriin, joka laskee ne. Tehokkainta on käyttää monikanavadetektoria, jolla voidaan havaita ja laskea eri energisiä elektroneja samanaikaisesti. Joissakin analyssaattoreissa saadaan säilytettyä tieto myös fotoelektronin lähtöpaikasta näytte-pinnalla, jolloin pinnan kuvantaminen mittauksen perusteella on mahdollista. [21]

Mittauksen ohjaamiseen ja mittausdatan käsittelyyn käytetään sopivaa tietokoneohjelmaa. Moderneja XPS-laitteistoja ohjataan yksinomaan tietokoneella, jolla myös useimpia lisälaitteita voidaan ohjata ja monitoroida. Ohjelmistolla voidaan rakentaa valmiiksi monimutkaisia, useita tuntejakin kestäviä mittausjärjestelmiä, jotka XPS-laitteisto sitten suorittaa vaatimatta käyttäjän valvontaa. Ohjelmistoissa on myös runsaasti työkaluja datan käsittelyyn. Nykyaikaisten tietokoneiden avulla ja niiden yhä kehittyessä XPS-mittausten suorittamisesta tulee yhä tehokkaampaa. [21]

2.2.2 Spektrin muodostuminen ja tulkinta

Mittauksessa fotoelektronit kerätään kineettisen energian funktiona spektriin. Näytteestä irronneet fotoelektronit, jotka eivät ole menettäneet energiaansa näytteestä poistuessaan, muodostavat spektrissä erottuvat terävät fotoemissiopiikit. Taustaspektri puolestaan muodostuu fotoelektroneista, jotka siroavat epäelastisesti näytteestä poistuessaan ja menettävät siten energiaansa. Taustaspektri on jatkuva, koska siroamisia tapahtuu runsaasti ja ne ovat sattumanvaraisia. Jotta spektristä saataisiin

selville halutut, täsmälliset parametrit, mittausspektriin tulee sovittaa fotoemissio-piikkejä mallintavat matemaattiset käyränmuodot mahdollisimman tarkasti. Sovittamisessa hyödynnetään piikin muotoa, paikkaa, korkeutta ja leveyttä sekä spektrin taustaa. Yleisin menetelmä taustan mallintamiseen on Shirley-algoritmi. [21, 24]

Fotoelektronipiikit ovat kullekin alkuaineelle karakteristisia, joten piikkien paikkaa energia-akselilla voidaan käyttää näyttemateriaalin alkuaineiden tunnistamiseen. Nämä piikit ovat tavallisesti kapeita ja verrattain symmetrisiä. Mitä korkeampi piikki on, sitä enemmän sen energiaa vastaavia elektroneja on havaittu. Piikin leveys riippuu fotoelektronien luomisessa käytetyn röntgensäteilyn ominaisuuksista, XPS-laitteiston itsensä aiheuttamista tekijöistä sekä siitä, kuinka kauan näytteen atomilla kestää täyttää kuorelle muodostunut aukko fotoelektronin irrottua. Lähtöatomin kemiallinen tila vaikuttaa fotoemissiopiikin tarkkaan paikkaan kineettisen energian akselilla, koska elektronin sidosenergia atomissa riippuu atomin kemiallisesta tilasta. [21, 24]

Fotoelektronin emittoituminen atomin sisäkuorelta voi luoda aukon useammallakin tavalla. Tämän vuoksi fotoelektronin kineettinen energia riippuu myös emittoituneen elektronin spinistä ja siitä, millainen spinkonfiguraatio ioniin muodostuu ja mille energiatasolle se asettuu. Tämä näkyy spektrissä spin-ratasilpoumana (engl. spin-orbit splitting), eli asymmetrisesti kahteen tai useampaan osaan silpoutuneina piikkeinä. Piikkien pinta-alojen suhde riippuu näyttemateriaalin ioniin muodostuneesta orbitaalikonfiguraatiosta. [21, 24]

Fotoelektronipiikkien lisäksi spektrissä näkyy useita muitakin piikkityyppejä, kuten Auger-piikkejä, röntgenlähteestä riippuvia satelliitti- ja haamupiikkejä sekä niin sanottuja shake-up -piikkejä. Auger-piikit johtuvat Auger-elektroneista, joita syntyy ikään kuin fotoelektronien sivutuotteena. Kun fotoelektronin jättämä aukko atomin sisäkuorella täyttyy ylemmän kuoren elektronilla, atomi siirtyy matalaenergisempään tilaan. Atomi voi poistaa ylijäävän energian esimerkiksi irrottamalla ulkokuo-

reltaan elektronin ja siirtämällä ylimääräisen energian sen liike-energiaksi. Tällaista elektronia kutsutaan Auger-elektroniksi. Myös näitä elektroneja päätyy detektorille XPS-mittauksessa, ja spektrissä ne näkyvät tavallisesti monimutkaisina piikkiryhminä. Röntgenlähteestä riippuvat satelliittipiikit puolestaan aiheutuvat röntgenlähteen karakteristisen röntgensäteilyn energiasta poikkavista fotoneista, joita saattaa päästä mittauksessa näytteelle. Mikäli laitteistossa käytetään monokromaattoria, satelliittipiikkejä ei havaita. Haamupiikit johtuvat yleensä röntgenlähdemateriaalin epäpuhtauksista. [21, 24]

Shake-up -piikkejä syntyy, jos emittoituva fotoelektroni jättää osan röntgenfotonilta saamastaan energiasta lähtöatomiin, joka siten jää virittyneeseen tilaan. Tällaisen fotoelektronin kineettinen energia on hieman alhaisempi muihin vastaaviin fotoelektroneihin nähden. Elektronien energiaero vastaa näyttemateriaaliin jääneen ionin perustilan ja virittyneen tilan energiaeroa. Täten mittausspektriin muodostuu shake-up -satelliittipiikki alkuaineen pääasiallisen piikin viereen, alhaisemmalle kineettiselle energialle (tai korkeammalle sidosenergialle). Merkittäviä shake-up -piikkejä muodostuu pääasiassa tietyille alkuaineille tietyissä sidoskonfiguraatioissa. Esimerkiksi aromaattisten yhdisteiden hiilet muodostavat spektriin niille karakteristisen shake-up -piikin. Shake-up -piikkien paikoista ja intensiteeteistä voidaan saada tärkeää informaatiota näytteen atomien kemiallisesta tilasta. [24]

XPS-spektrin tulkinta kannattaa yleensä aloittaa niiden alkuaineiden piikeistä, joita spektreissä havaitaan useimmiten; erityisesti hiili ja happi löytyvät lähes aina. Tämän jälkeen siirrytään tunnistamaan selkeät, kapeat karakteristiset piikit muille alkuaineille, sekä niihin tunnetusti liittyvät heikommät piikit. Lopuksi tunnistetaan loput heikommista piikeistä. Piikit voidaan tunnistaa vertaamalla niitä eri alkuaineista mitattuihin verrokkispektreihin, joita löytyy kirjallisuudesta, esimerkiksi lähteestä [24]. Nykyaikaisissa XPS-datankäsittelyohjelmissa on yleensä piikkien tunnistusalgorithmi, jolla piikit voidaan tunnistaa automaattisesti. Jos spektri on hyvin

kohinainen tai algoritmin käyttämän tietokannan rajoitteet tulevat vastaan, on manuaalinen tunnistaminen välttämätöntä. [24]

XPS-spektrissä näkyvien piikkien intensiteeteistä saadaan tietoa näytteen alkuainekonsentraatioista. Piikkien pinta-alojen suhteesta voidaan johtaa kunkin alkuaineen prosentuaalinen osuus näyttemateriaalissa. Alkuainekonsentraatioiden laskemiseen on olemassa erilaisia menetelmiä, joissa huomioidaan muun muassa herkkyskerroin, joka kuvaa analysaattorin kykyä havaita eri alkuaineiden eri elektroni-kuorilta emittoituneet fotoelektronit. [21, 24]

2.2.3 Syvyysprofilointi

Pintaherkkänä menetelmänä XPS mahdollistaa tavallisesti korkeintaan 10 nm syvyydelle ulottuvat mittaukset, joiden tuloksena saadaan konvoluutio mittausalueen atomikerroksista saadusta datasta. Atomikerrokset voivat olla koostumukseltaan hyvin erilaisia, mutta tämä tieto menetetään tavanomaisessa XPS-mittauksessa. Syvyysprofilointimenetelmiä käytetään juurikin fotoelektronisignaalien mittaamiseen syvyyden funktiona, jolloin saadaan informaatiota materiaalin kemiallisen koostumuksen muutoksista syvemmälle materiaaliin mentäessä. Syvyysprofileja voidaan mitata joku nondeskrktiivisilla tai destruktiivisilla menetelmillä. Käytännössä nondeskrktiivista syvyysprofilia varten mitataan kemiallinen koostumus ohuista, äärimmillään yhden atomikerroksen levyisistä materiaalikerroksista syvyyden funktiona. 10 nm syvyyteen ulottuvien mittausten lisäksi erityisillä, syvyysprofilointiin tarkoitettuilla röntgensäteilylähteillä (kova röntgensäteily) voidaan saavuttaa 20 nm mitaussyvyys näytettä vahingoittamatta. Destruktiivisia eli näyttemateriaalia vahingoittavia menetelmiä käyttämällä voidaan päästä mittaamaan jopa 1000 nm syvyyteen näytteen pinnalta. Näytteen pintakerroksia pystytään poistamaan hyvinkin hellävaraisesti, jopa atomikerros atomikerrokselta. [21, 25, 26]

Näytepinnan päällimmäisistä atomikerroksista saadaan muodostettua syvyys-

profiili kulmariippuvaisen mittauksen avulla. Kun näytepinnan kulmaa suhteessa analysaattorin sisääntuloaukkoon kasvatetaan, analysaattoriin päätyvät fotoelektronit ovat peräisin yhä tarkemmin rajatulta näytepinnan alueelta. Jos informaatiota kerätään usemmasta mittauskulmasta ja käsitellään mittausohjelmassa sopivaan muotoon, dataa voidaan käyttää näytteen kemiallisen koostumuksen tutkimiseen syvyyden funktiona. Näytettä vahingoittamatonta syvyysprofilointia voidaan tehdä myös käyttämällä korkeaenergisempää röntgensäteilylähdettä, joka synnyttää korkeaenergisiä fotoelektroneja. Tällaisilla fotoelektroneilla on mahdollisuus päästä pakenemaan syvemmältä näyttemateriaalista tyhjiöön ja siten mitattavaksi. Esimerkiksi kromianodilla tai synkrotronilähteellä saadaan aikaan korkeaenergisempää säteilyä kuin yleisesti käytetyillä alumiinilla ja magnesiumilla. Täten myös syvyysprofiili voidaan tehdä laajemmalla alueelta näytteestä. [21]

Vielä syvemmälle ulottuvia mittauksia varten näytepintaa voidaan sputteroida. Sputteroidessa näytettä pommitetaan tavanomaisesti ioneilla, esimerkiksi Ar^+ tai Cs^+ -ioneilla. Tämä poistaa näytepinnalta atomeja luoden osumakohtaan kraatterin. Sputterointia voidaan käyttää esimerkiksi vain pinnan epäpuhtauksien poistamiseen, mutta myös verrattain syvän syvyysprofiilin mittaamiseen. Syvyysprofiili mitataan, kun mittauskohtaa pommitetaan ja kraatterin pohja analysoidaan XPS:lla tietyin väliajoin. Näin saadaan kerättyä tietoa paljon syvemmältä näytteestä kuin tavanomaisella XPS-mittauksella. Negatiivisena puolena sputterointi luonnollisesti vahingoittaa näytepintaa, joskin hyvin pieneltä alueelta. Ionisuihku saattaa myös sekoittaa näytteen rakennetta ja mittauskraatterin pohjalle saattaa päätyä atomeja muista kerroksista, mikä heikentää mittausten tarkkuutta. Etenkin orgaanisia materiaaleja tutkittaessa rakenteellista informaatiota myös menetetään näytteen vahingoittumisen takia. Profiilia saattaa myös vääristää eri materiaalien erilainen sputterautuminen (engl. preferential sputtering). [21, 25]

Ionipommituksen haittavaikutusten minimoimiseksi viime vuosina on tutkittu

sputterointia klusterien avulla. Tällöin näytepintaa pommitetaan esimerkiksi kymmenien, satojen tai muutamien tuhansien atomien kokoisilla ioniklustereilla, jotka näytteeseen osuessaan hajoavat. Tällöin kineettinen energia jakautuu kaikille klusterin atomeille, ja seurauksena ne vahingoittavat näytettä merkittävästi vähemmän. [21]

2.3 Tyhjiötekniikka

Sekä SEM että XPS vaativat toimiakseen tyhjiöolosuhteet. Tyhjiö määritellään tilaksi, jossa säiliössä olevan kaasun paine alittaa ympäröivän ilmakehän paineen. Kaasut ovat tiheydeltään harvoja, atomeista ja molekyyleistä koostuvia kokonaisuksia, joiden rakenneosien yleensä katsotaan vaikuttavan toisiinsa vain törmäyksissä. Kaasun molekyylit ovat tavallisesti kaukana toisistaan eikä niiden avaruudellisessa järjestäytymisessä ole säännöllisyyttä. Molekyylit liikkuvat sattumanvaraisiin suuntiin vaihtelevilla nopeuksilla törmäillen astiansa seiniin ja toisiinsa. Matkaa, jonka molekyyli keskimäärin etenee törmäysten välissä, kutsutaan keskimääräiseksi vapaamatkaksi. Keskimääräisen vapaamatkan kasvattaminen on usein tärkein syy tyhjiöolosuhteiden käyttämiseen. Se on kääntäen verrannollinen molekyylien lukumäärätiheyteen ja siten kaasun paineeseen. Tyhjiötekniikan tarkoitus onkin yksinkertaistetusti pienentää partikkelien lukumäärätiheyttä - ja siten painetta - tietyssä tilavuudessa. [21, 27]

Kaasun paineen muuttuessa sen käyttäytyminenkin muuttuu, mikä usein määrittää tietyn mittauksen vaatiman tyhjiön paineen. Tyhjiöt jaotellaan tyypillisesti paineen mukaan neljään kategoriaan, joiden sisällä kaasu käyttäytyy samankaltaisesti. Näitä ovat karkea tyhjiö (1000-1 mbar), keskisuuryhjiö ($1\text{-}10^{-3}$ mbar), suuryhjiö ($10^{-3}\text{-}10^{-7}$ mbar) ja ultrasuuryhjiö (10^{-7} mbar tai alempi). Jako on karkea, eivätkä kategorioiden rajat ole tarkkoja. Merkittävin ero kategorioiden välillä havaitaan kaasun virtauksessa. Alemmissa tyhjiöissä eli korkeammassa paineessa kaasu-

molekyylien vuorovaikutus vaikuttaa virtauksen luonteeseen, kun taas korkeammassa tyhjiöissä molekyylien liike on vapaampaa. [21]

Tyhjiö saadaan tavallisesti aikaan tyhjiöpumpulla, jonka tehtävä on poistaa kaasupartikkeleita tyhjiötävästä säiliöstä. Tyhjiöpumppuja on useita eri tyyppisiä, ja ne voidaan jaotella kaasumolekyylejä siirtäviin ja sitoviin pumppuihin. Tavallisesti yhden mittalaitteen yhteydessä käytetään useampia pumpputyyppejä. Tässä työssä käytetyissä mittalaitteistoissa käytetään scroll-pumppua, turbomolekulaaripumppua ja ionipumppua. Pumppujen ja itse tyhjiötävän kammion lisäksi tyhjiölaitteistoon kuuluu esimerkiksi venttiileitä, tyhjiön painetta mittaavia laitteita ja kammion puhdistamiseen liittyviä laitteita. [21, 27]

Scroll-pumppu on kaasumolekyylejä siirtävä pumppu, joka koostuu kahdesta sisäkkäisestä spiraalista [28]. Spiraalit liikkuvat toistensa suhteen ympyränmuotoisella radalla, jolloin niiden väliin jäävä tilavuus liikkuu spiraaleja pitkin [28]. Näin kaasu siirtyy spiraalien ulkoreunoilta kohti keskipistettä ja sieltä ulos [28]. Scroll-pumppuissa ei käytetä öljyä, joten sitä ei voi päätyä pumpusta kontaminoimaan mitauskammiota [28]. XPS-laitteistossa scroll-pumppu toimii esipumppuna, joka mahdollistaa turbomolekulaaripumpun tehokkaamman käytön.

Turbomolekulaaripumppu on kaasumolekyylejä siirtävä pumppu, joka muistuttaa rakenteeltaan turbiinia. Sitä käytetään suur- ja ultrasuurtyhjiöalueella. Pumpattava kaasu siirtyy turbomolekulaaripumppuun suoraan sisääntuloaukon kautta. Kaasu etenee ensin turbiinisysteemin suurella nopeudella pyöriviin leveämpiin siivekkeisiin, jotka keräävät kaasumolekyylit, ja niistä kapeampiin siivekkeisiin, jotka tiivistävät kaasun poistoa varten. Turbomolekulaaripumppuun on liitettynä toinen pumppu, tässä tapauksessa scroll-pumppu, joka poistaa turbomolekulaaripumpun keräämät kaasumolekyylit. [21, 27]

Ionipumppu kuuluu kaasumolekyylejä sitoviin pumppuihin. Ionipumpussa on kaksi rinnakkaista titaanikatodia, joiden välissä on lieriömäisiä, ruostumattomas-

ta teräksestä valmistettuja anodeja. Katodin potentiaali on korkea ja negatiivinen suhteessa anodiin, ja koko elektrodisysteemiä pidetään korkeassa homogeenisessä magneettikentässä. Anodilieriöihin muodostuu korkea elektronitiheys, ja kaasumolekyylien liikkeessa lieriöissä elektronit törmäilevät niihin ionisoiden niitä. Syntyvät ionit puolestaan törmäävät katodiin, tunkeutuvat katodimateriaaliin ja siten poistuvat tyhjiötävästä tilasta. Pumpun katodi voidaan pinnoittaa pumppaamisen aikana höyrystämällä siihen titaania. [21]

Tyhjiötävän kammion tulee olla puhdas, jotta haluttu paine saavutetaan mahdollisimman nopeasti. Tyypillisiä kontaminantteja ovat laitteiston ruuveista ja tiivisteistä irronnut rasva, näytteistä irtoavat hiukkaset ja mittauksen aikana syntyvät reaktiotuotteet sekä kammion pinnoille tiivistyvä höyry, yleensä vesi. Epäpuhtauksien vähentämiseksi ja pumppauksen nopeuttamiseksi laitteistoa voidaan puhdistaa paistamalla. [21, 27]

3 Havainnot ja tulokset

3.1 Hypoteesit

Tässä työssä tutkitut riipukset on valmistettu viikinkiajalla. Niissä on todennäköisesti jo uutena ollut jonkinlaista epätasaisuutta, eikä alkuainekoostumuskaan liene ollut täysin tasainen. Aikaan, jonka ne ovat olleet käytössä ennen päätymistään ruumisroviolle ja siitä haudatuiksi kalmistoon, ei voida ottaa kantaa. Joka tapauksessa ne ovat todennäköisesti merkittävästi vaurioituneet viimeistään rovion kuumuudessa ja maa-aineksen armoilla. Korujen pinnan voidaan jo silminnähden havaita olevan hyvin epätasainen, ja siitä erottuu selkeästi erivärisiä ja tekstuuriltaan erilaisia alueita. Lähempi tarkastelu SEM:llä paljastanee pinnasta esimerkiksi tarkempia pinnanmuotoja, halkeamia ja pintaan tarttunutta muuta materiaalia.

Koruista oletetaan löytyvän alkuaineita, joita arkeologisen pronssin tiedetään ta-

vallisesti sisältävän: kuparia, sinkkiä, tinaa ja lyijyä [14], mahdollisesti myös arseenia [15]. Rovion kuumuus on todennäköisesti aiheuttanut muutoksia korujen rakenteseen ja alkuainepitoisuuteen. Aiemmin rovion arvioitiin pysyvän pidempiä aikoja korkeintaan jonkin verran yli 700 °C lämpötilassa [10]. Kuparin sulamispiste on 1084,62 °C, sinkin 419,53 °C, tinan 231,93 °C ja lyijyn 327,46 °C [29]. Arseni sulaa 817 °C lämpötilassa, mutta se voi myös sublimoitua kiinteästä suoraan kaasumaiseen olomuotoon jo 616 °C lämpötilassa [29]. Riipuksen materiaali on kuitenkin metalliseosta, joten sen sulaminen on prosessina monimutkaisempi kuin puhtaan metallin. Metalliseosten sulamispisteet poikkeavat merkittävästi puhtaiden metallien sulamispisteistä, ja riippuvat tyypillisesti voimakkaasti alkuainemetallien sekoitussuhteesta. Esimerkiksi kuparin ja tinan seos, jossa tinaa on 15 at.%, sulaa noin 850 °C lämpötilassa [30]. Kuparin ja lyijyn seos, jossa lyijyä on 15 at.%, puolestaan sulaa noin 980 °C lämpötilassa [31]. Tarkka lämpötila kuitenkin vaihtelee lähteestä toiseen riippuen käytetystä mallinnustavasta. Sulamislämpötiloista voidaan arvella esimerkiksi joidenkin alkuaineiden mahdollista kōyhtymistä materiaalissa, mutta tarkempien päätelmien tekemiseen tarvittaisiin kattavaa metalliseosten faasitransitioanalyysiä.

Korut ovat olleet vuosisatoja hautautuneina maahan, joten niistä havaitaan varmasti merkkejä korroosiosta. Koska korujen tiedetään olleen roviolla ennen hautaamista, niiden pintaan ei ole todennäköisesti muodostunut selkeää kerrosrakennetta, mutta ainakin kloridikerroksen oletetaan löytyvän. Korun materiaalista tulee todennäköisesti löytymään myös hiiltä ja happea. Maahan haudatun esineen korroosion vaikutuksia on ylipäättään vaikeaa mallintaa tai ennustaa maa-ainekseen liittyvistä parametreista, joita on jo itsessään runsaasti, ja korroosiosta saatu data on tavallisesti hyvin monimutkaista tulkita [32]. Esimerkiksi maa-aineksen kosteus, pH, ilmaisuus, tiheys ja erilaiset ionikonsentraatiot ovat vain muutama esimerkki tekijöistä, jotka vaikuttavat korroosion etenemiseen [32].

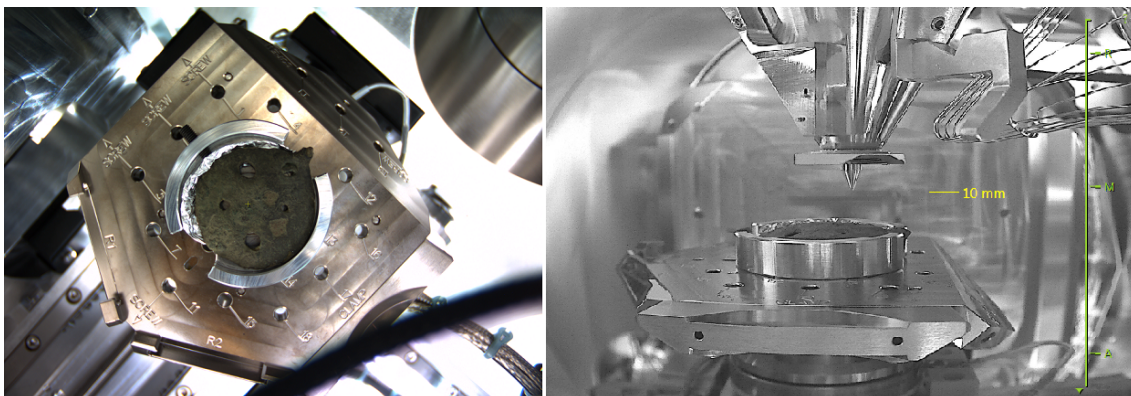
Etenkin korujen pinnasta löytynee runsaasti merkkejä maa-aineksestä. Maa-aines

koostuu pääasiassa 17 alkuaineesta, jotka ovat laskevan konsentraation mukaisessa järjestyksessä seuraavat: O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P, Sr ja Zr [33]. Näistä etenkin suuremman konsentraation alkuaineita, kuten O, Si, Al ja C, tullaan hyvin varmasti havaitsemaan korunäytteistä. Muitakin maaperän alkuaineita tulee todennäköisesti löytymään joko suhteellisen tasaisesti näytteen pinnalta tai tiettyihin kohtiin keskittyneinä. Maaperän alkuaineita havaitaan todennäköisesti eniten näytteiden ulkopinnalta. Pintaa sputteroidessa niiden osuus oletettavasti pienenee ja kuparin ja muiden korujen metalliseoksesta löytyvien alkuaineiden osuus kasvaa. Hapetta ja hiiltä havaitaan todennäköisesti runsaasti myös sisemmältä korusta.

Koruista saatetaan löytää myös jälkiä vainajasta. Ihmiskeho koostuu pääasiassa 11 alkuaineesta: N, C, Ca, Na, Cl, K, H, P, O, S ja Mg [34]. Luonnollisesti alkuaineet ovat pitkälti samoja kuin maaperässä, ja käytännössähän vainajan jäänteetkin ovat korujen ympäriltä muuttuneet pitkälti maaksi. Oletuksena kuitenkin on, että koruihin saattaa olla sulautuneena esimerkiksi vainajan luuta (vertaa kuva 4). Luu koostuu pääasiassa kalsiumista, fosforista, magnesiumista ja rikistä [35], joten mikäli etenkin näitä alkuaineita sisältäviä kohtia havaitaan, ne saattavat olla peräisin luusta.

3.2 Koejärjestely

Viikinkiaikaisista korunäytteistä valittiin tässä työssä tutkittavaksi näytteet 8 ja 9, sillä ne olivat riittävän pieniä mahtuakseen XPS-mittauskammioon. Suuremmat näytteet, kuten soljet ja niiden osat, olisivat joko ylittäneet näytealustan mitat tai olleet liian korkeita mahtuakseen kulkemaan alustalla kammioon. Tässä työssä käytetyllä XPS-laitteistolla mitattavan näytteen tulee mahtua 60 mm x 60 mm kokoiselle alueelle, ja se saa olla enintään 20 mm korkea. SEM-laitteistoon olisi mahtunut suurempikin näyte, sillä sen näytealusta on 110 mm x 110 mm kokoinen ja korkeu-



Kuva 10. Näyte 9 näytealustalla SEM-mittauskammiossa. Vasemmalla navigointikameralla otettu kuva ja oikealla CCD-kamerakuva näytteestä mittausten aikana.

deltaankin näyte voi olla arviolta noin 50 mm korkea.

Näytteet 8 ja 9 olivat hyvä vertailupari kokojensa lisäksi myös siksi, että näyte 9 on pintapuolisesti tarkasteltuna säilynyt huomattavasti paremmassa kunnossa kuin näyte 8. Näin päästiin tarkastelemaan myös sitä, millaisia eroja ehjemmän ja rikkonaisemman riipuksen välillä voidaan havaita mikro- ja nanometrien mittakaavassa. Näytteestä 9 tutkittiin sekä koristeltua yläpintaa että tasaisempaa alapintaa, ja näytteestä 8 tutkittiin yläpintaa erityisesti ripustuslenkin alueelta. Koska etenkin XPS on menetelmänä hyvin pintaherkkä, näytteitä käsiteltiin suojahanskat kädessä kontaminaation välttämiseksi.

Mittauksia varten näytteet tuli kiinnittää näytealustoihin jämäkästi, mutta myös näytepinnan hauraus ja näytteiden epätasainen muoto huomioiden. Näytepinnan vuoksi kiinnityksissä yleisesti käytetyt teipit eivät tulleet kysymykseen, eikä näytteitä ollut mahdollista kiristää pelkkien kiristysruuvien väliin. Näytteille päädyttiin valitsemaan muodoltaan mahdollisimman sopiva alusta, jota vuorattiin tarpeen mukaan alumiinifoliolla. Kiristysruuvit kiristettiin varovasti foliokerrosta vasten. Kiinnityksissä käytettiin paikoin myös metallilankoja, joilla näyte kiinnitettiin alustaan sen omaa muotoa ja pinnan reikäkoristeluja hyödyntäen. Kuvassa 10 näkyy näyte 9 alapinta ylöspäin näytealustaan kiinnitettynä SEM-mittauskammiossa.

Näyteriipukset on käsitelty Paraloid B-72 -konservointiaineella, jonka tarkoitus on suojata herkkää näytepintaa. Paraloid B-72 on akryylihartsia, joka koostuu etyyli-metakrylaatista ja metyyliakrylaatista [36]. Alkuainetutkimuksissa konservointiaine siis havaitaan hiilenä ja happena. Konservointiaine hankaloitti mittauksia, sillä ensinnäkin näytepintaa tutkiessa signaaleja saadaan väistämättä myös konservointiainekerroksesta. Toiseksi konservointiaine eristeenä vaikeutti mittauksen aikana näytepinnalle muodostuvan varauksen tasaantumista. Näytteet itsessään metallisina ovat johtavia, mutta eristävä konservointiaine aiheutti elektronipommituksessa varauskeskittymiä. Mittauksissa tämä näkyy laadultaan huonoina, kohinaisina kuvina ja spektreinä, joista ei saada enää luotettavaa informaatiota pinnan koostumuksesta. Varautumista pyrittiin ehkäisemään käyttämällä SEM-mittauksissa matalaa tyhjiötä sekä näihin olosuhteisiin sopivia LVD- ja GAD -detektoreja (low vacuum detector, gaseous analytical detector [23]). Suurtyhjiössä ETD-detektorin avulla kuvatesa kuvat koitettiin ottaa ripeästi, jottei elektronisuihkua pidettäisi kauaa samassa kohdassa. XPS-mittauksissa puolestaan tyhjiöön päästettiin varauskompensaatioelektroneja. Näytteestä 8 konservointiainetta oli myös yritetty poistaa upottamalla näyte noin 10 sekunniksi asetoniin. Tällä oli mahdollisesti jonkin verran vaikutusta konservointiainekerrokseen, mutta konservointiainetta havaittiin mittauksissa silti paikoin runsaastikin myös tästä näytteestä.

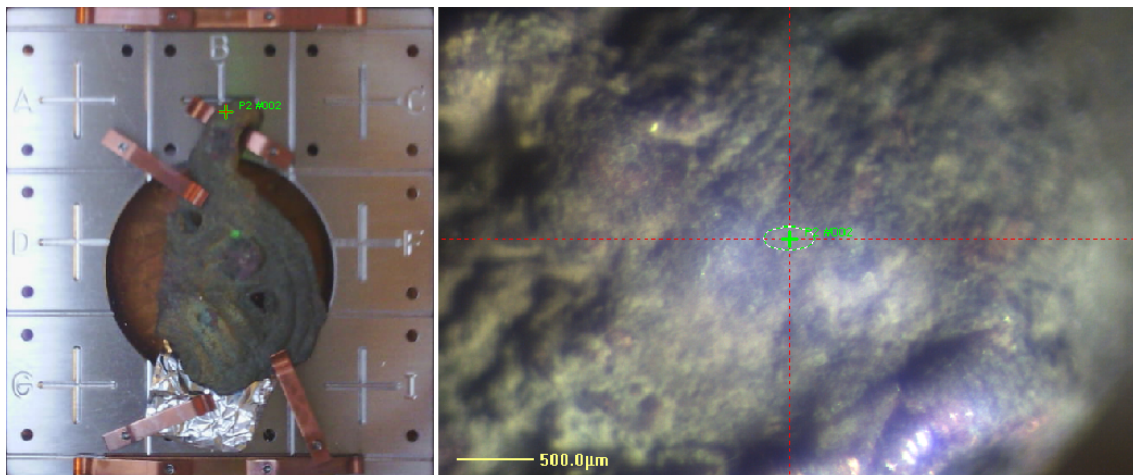
Pronssiesineet käsitellään myös bentsotriatsolilla (BTA), joka on korroosiota estävä aine [37]. Bentsotriatsolikäsittelyssä esineet upotetaan useimmiten 1-prosenttiseen BTA-vesiliuokseen, alipainekäsitellään ja lopuksi huuhdellaan etanolilla ja deionisoidulla vedellä ylimääräisen BTA:n poistamiseksi. Koska BTA:ta on imeytetty esineisiin alipaineessa, sitä löytyy esineistä huuhtelusta huolimatta. BTA saattaa myös osaltaan selittää hiilen ja typen löytymistä näytteestä [37].

Näytteiden tutkiminen aloitettiin SEM-mittauksilla. Pinnan kuvantaminen ja alkuainekoostumusmittaukset suoritettiin Thermo Scientific Apreo 2 SEM -laitteistolla.

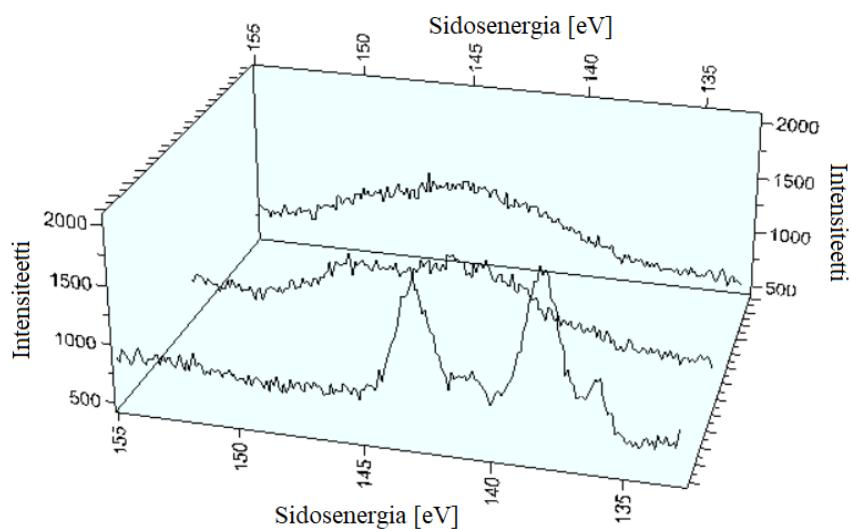
Laitteistossa on elektronytkkinä Schottky-kenttäemissiolaite. Olosuhteista riippuen kuvantamisessa detektorina käytettiin ETD-, LVD- tai GAD-detektoria, ja alkuainekoostumusmittauksissa EDS-detektoria. Tutkittaviksi alueiksi valittiin silmämääräisesti eri värisiä tai näköisiä alueita, joita sitten tarkasteltiin lähemmin ja kuvattiin ETD-detektorilla. Seuraavaksi siirryttiin matalaan tyjiöön, jossa pintaa kuvattiin LVD- ja GAD-detektoreilla ja valittiin kiinnostavat pisteet EDS-analyysiä sekä myöhempää XPS-mittausta varten. Mittauskohtien valintaan vaikutti myös näytteen pinnan muoto ja tutkittavan kohteen paikka suhteessa EDS-detektoriin. Mikäli pinnan muoto varjostaa detektorille menevää signaalia, signaali ei ole riittävän vahva luotettavan analyysin tekemiseksi eikä tällaisesta pisteestä voida siten mitata alkuainekoostumusta.

Kuvantamisen ja EDS-analyysin jälkeen näytteitä siirryttiin tutkimaan XPS:llä. XPS-mittauksissa käytettiin Thermo Scientific Nexsa XPS -laitteistoa, jossa on $Al\ K\alpha$ -säteilylähde (energia 1486,6 eV [24]). XPS-mittaus vaatii korkeamman tyhjiön kuin SEM-mittaus, ja näyttekammion tyhjiöinnin havaittiin kestävän tavanomaista kauemmin korunäytteen ollessa sisällä. Korunäyte siis vaikuttaa vapauttavan kaasuja verrattain runsaasti, mikä saattaa johtua esimerkiksi konservointiaineesta. Näytteitä päädyttiin tyhjiöimään yön yli ennen mittausten suorittamista.

Kuvassa 11 on esitetty näyte 8 kiinnitettynä näytealustaan sekä XPS-mittausalueen muoto ja koko näytteen ollessa mittauskammiossa. XPS-mittaukset pyrittiin suorittamaan mahdollisuuksien mukaan samalla alueella, josta aiemmin tehtiin EDS-analyysit. Käytännössä täysin saman alueen mittaaminen ei voikaan onnistua, sillä EDS-mittapiste on huomattavasti XPS-mittauskohtaa pienempi, eikä XPS-ohjelmalla voi navigoida yhtä tarkasti kuin SEM:llä. Myös XPS-mittauksissa mittauskohdan valintaan vaikutti se, saadaanko pisteestä riittävä signaali vai varjostavatko pinnan muodot tai rakenteet signaalin kulkua. Sopivan mittauskohdan löydyttyä siitä mitattiin alkuainekoostumus koko sidosenergia-alueen kattavana spektrinä. Analyy-



Kuva 11. Vasemmalla näyte 8 XPS-näytealustalla. Kuvaan on merkitty XPS-mittauksissa käytetty mittauskohhta. Oikealla kuva näytteen pinnasta näytteen ollessa kammiossa. Kuvassa näkyy myös mittauskohdan sijainti ja koko.

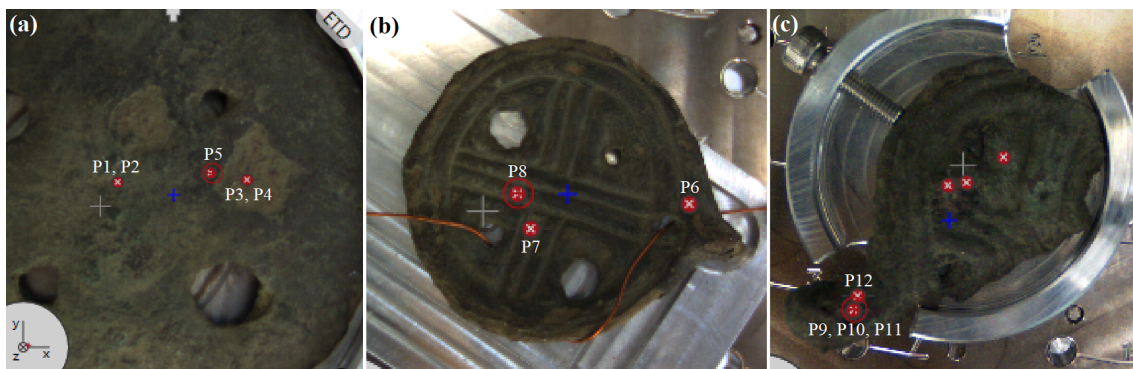


Kuva 12. Esimerkki siitä, miten näyttemateriaalin varautuminen mittauskohdasta vaikuttaa mitattavaan signaaliin. Kuvassa näkyy lyijyn 4f-tuplapiikki, joka mittaus-
ten alussa koostuu kahdesta selkeästä, terävästä piikistä ja niiden oikeisiin reunoihin muodostuvista matalammista piikeistä. Jo ensimmäisen tehokkaamman sputrausjakson jälkeen piikki on leventynyt niin, että suurin osa piikin muodosta katoaa. Myös piikin paikan energia-akselilla havaitaan siirtyneen. Toisen sputrausjakson jälkeen piikki on leventynyt käytännössä tunnistamattomaksi kumpareeksi.

sin kannalta kiinnostavimpien alkuaineiden vahvimmat fotoemissiospektrit mitattiin myös erikseen käyttäen parempaa energiaerotuskykyä. Näitä olivat muun muassa kuparin 2p-, lyijyn 4f-, tinan 3d-, sinkin 2p-, hiilen 1s-, hapen 1s-, typen 1s-, kalsiumin 2p- ja piin 2p-spektrit.

Ensimmäisten mittausten jälkeen mittauskohtaa pommitettiin eri kokoisilla ja -energisillä Ar-klustereilla eli sputterointiin pinnan puhdistamiseksi. Sputterointi irrottaa näytteestä pintakerroksen atomeja ja siten paljastaa mitattavaksi uutta näytepintaa [21, 25]. Sputterointiparametrit valittiin alkuun hellävaraisemmiksi, ja tehoa lisättiin sputtrausten edetessä. Sputterointijaksojen välissä mitattiin alkuainespektrit. Puhdistuksen jälkeen pintaa yritettiin sputteroida suurienergisemmillä Ar-ioneilla syvyysprofiilin mittaamiseksi, mutta myös näissä mittauksissa näytepinnan varautuminen muodostui ongelmaksi. Jo ensimmäisten, tehokkaampien syvyysprofiilisputtrausten ja -mittausten jälkeen spektrin piikeissä havaittiin siirtymää ja levenemää, jotka kasvoivat huomattaviksi seuraavissa mittauksissa. Esimerkki varautumisen vaikutuksesta mittausdataan on esitetty kuvassa 12. Tämän vuoksi työssä päätettiin keskittyä vain pintakerrosten mittaamiseen.

Pisteet, joista EDS-mittaukset suoritettiin, on merkitty ja numeroitu kuvaan 13. Osa pisteistä on niin lähellä toisiaan, että ne kuvassa näkyvät samana pisteenä. XPS-mittauspisteet valittiin noin pisteiden P5, P6 ja P9 kohdille. EDS- ja XPS-spektrien piikkien tunnistus ja analysointi tehtiin pääasiassa mittausohjelmilla automaattisesti. Pääosin tämä onnistui hyvin, mutta ohjelma esimerkiksi saattoi jättää joitakin alkuainepiikkejä huomioimatta. Tärkeimmät piikit kuitenkin päätyivät analyysiin mukaan, ja tarvittaessa kiinnostavia alkuaineita kuten tinaa yritettiin etsiä spektristä erikseen.



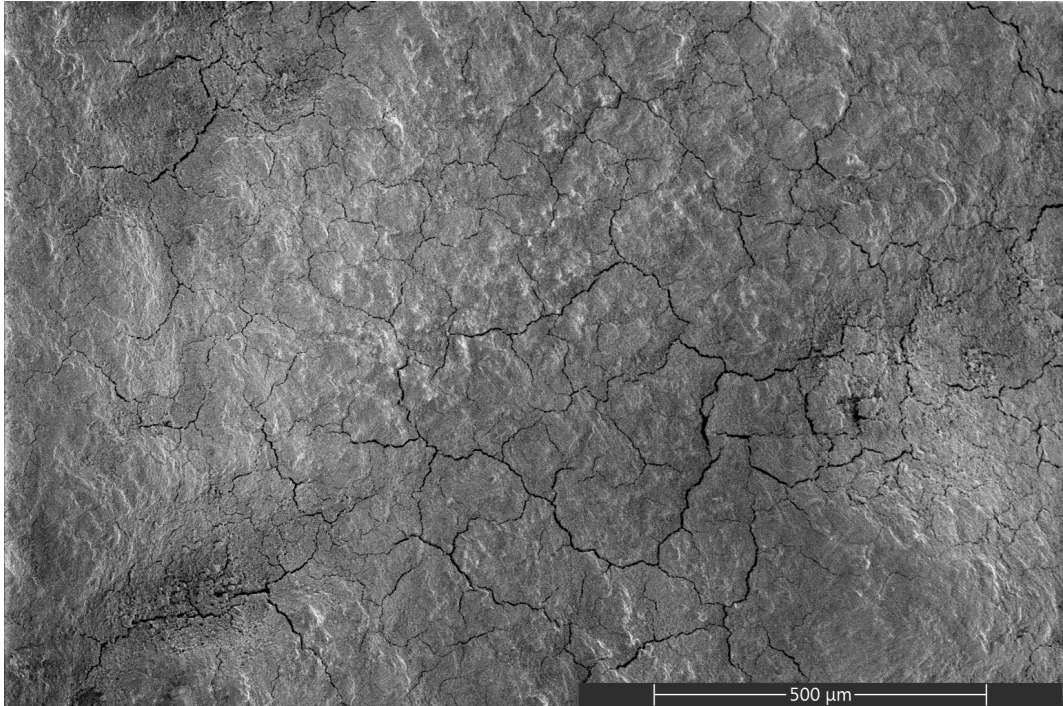
Kuva 13. EDS-mittauspisteet (a) näytteen 9 alapinnalla (P1-P5), (b) näytteen 9 yläpinnalla (P6-P8) ja (c) näytteen 8 yläpinnalla (P9-P12). XPS-mittaukset tehtiin noin pisteiden P5, P6 ja P9 alueilla.

3.3 Näyte 9

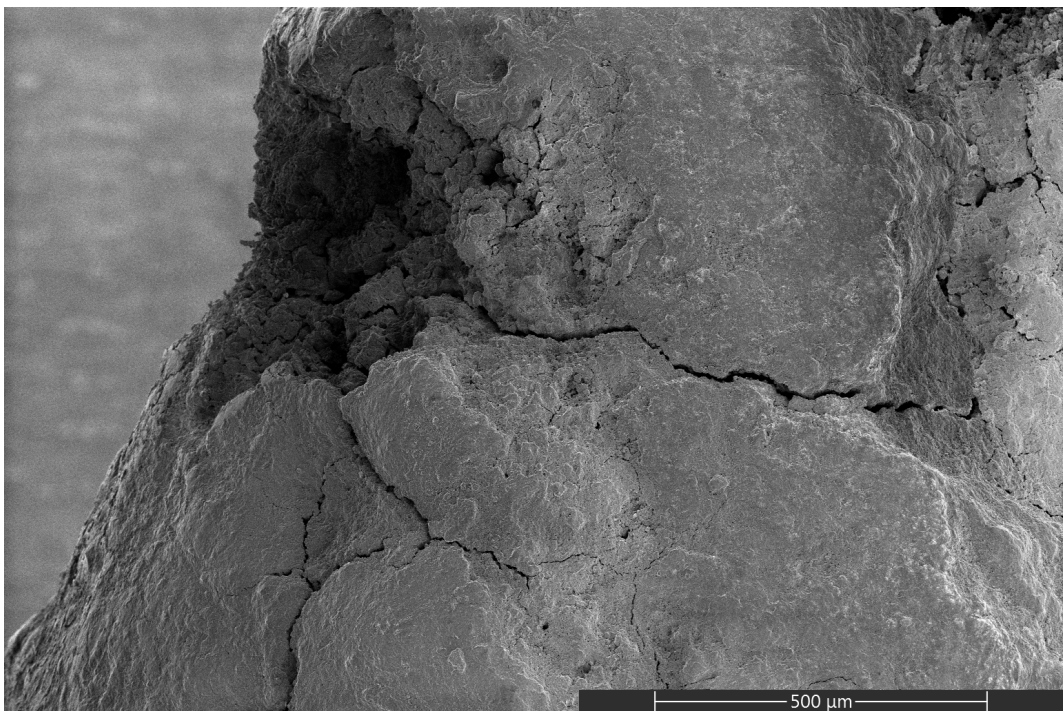
3.3.1 Alapinta

SEM-kuvissa näytteen 9 alapinta näyttää samankaltaiselta eri puolilla näytettä: pinnassa havaitaan paljon epätasaisuutta ja korkeuseroja, ja siinä näkyy runsaasti pieniä, risteileviä halkeamia. Lähempää katsottuna näytepintaa näyttää peittävän so-ramainen rakenne. Konservointiainetta havaitaan pinnassa vaaleana, hyytelömäisen näköisenä kerroksena, jonka paksuus näyttää vaihtelevan paljonkin. Sekundääri-elektronien muodostama yleiskuva pinnasta on esitetty kuvassa 14. Pinnan rakenteesta saa hauraan, huokoisen vaikutelman. Paikoin pinnasta nähdään lohjenneen tai varisseen verrattain suuriakin määriä materiaalia esimerkiksi riipuksen ripustuslenkin sivusta kuvassa 15. Pinnan silminnähdyn eriväriset alueet eivät SEM:lla tarkasteltuna näytä merkittävästi erilaisilta.

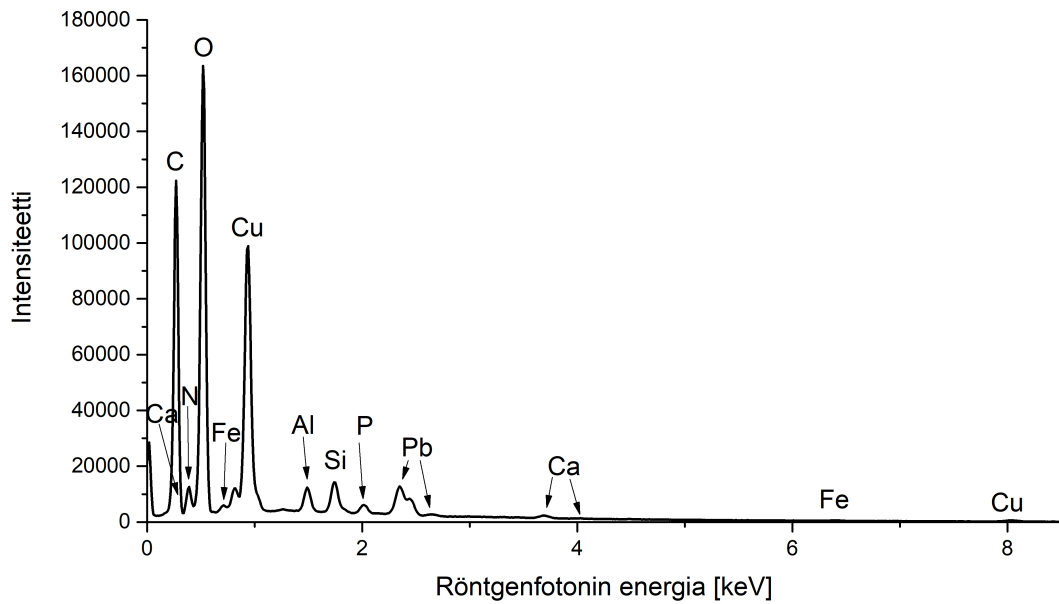
EDS-mittaukset suoritettiin viidestä eri mittauspisteestä (katso kuva 13 (a)). Tuloksina saatiin kustakin mittauspisteestä spektri, josta alkuaineiden karakterististen röntgensäteiden piikit erottuvat. Esimerkkinä on esitetty pisteen P5 EDS-spektri kuvassa 16. Piikit tunnistettiin ja niistä laskettiin alkuainepitoisuudet atomiprosentteina mittausohjelmaa käyttäen. Alkuainepitoisuudet mittauspisteissä on



Kuva 14. Yleiskuva näytteen 9 alapinnasta. Kuvassa näkyy 1,59 mm pituinen osio näytteen pinnasta. Kuvasta havaitaan pinnan korkeuseroja sekä lukuisia halkeamia.



Kuva 15. Kuva näytteen 9 ripustuslenkin sivusta.



Kuva 16. EDS-spektri pisteestä P5. Spektriin on nimetty tunnistetut alkuainepiikit.

esitetty taulukossa I. EDS-signaali saadaan noin 5 mikrometrin syvyydeltä näytteestä (katso kuva 8), joten aivan näytteen pinnan koostumus ei tässä mittauksessa näy.

EDS-mittausten mukaan näytteessä on eniten hiiltä ja happea, mikä oli odotettavissa. Hiilen ja hapen yhteenlaskettu osuus oli yli 80 at.%. Metallisista alkuaineista eniten havaittiin kuparia, mikä myös vastaa hypoteeseja. Kuparin prosentuaalinen osuus tässä näytteessä oli noin 10 at.%, lyijyä puolestaan havaittiin noin 1-1,5 at.%. Piitä, alumiinia, rautaa, fosforia ja kalsiumia havaittiin pieniä määriä. Nämä alkuaineet saattavat olla peräisin maaperästä. Tinaa havaittiin kahdesta mittauspisteestä 0,1 at.%, mikä on oletettua vähemmän. Arsenia ja sinkkiä ei näissä mittauksissa havaittu. EDS-analyysiohjelma laski typelle pitoisuuden vain yhdessä mittauspisteessä, mutta typen piikki havaitaan noin samankorkuisena myös muiden pisteiden EDS-spektreissä. Typpeä siis löytyy todennäköisesti melko tasaisesti näytteestä.

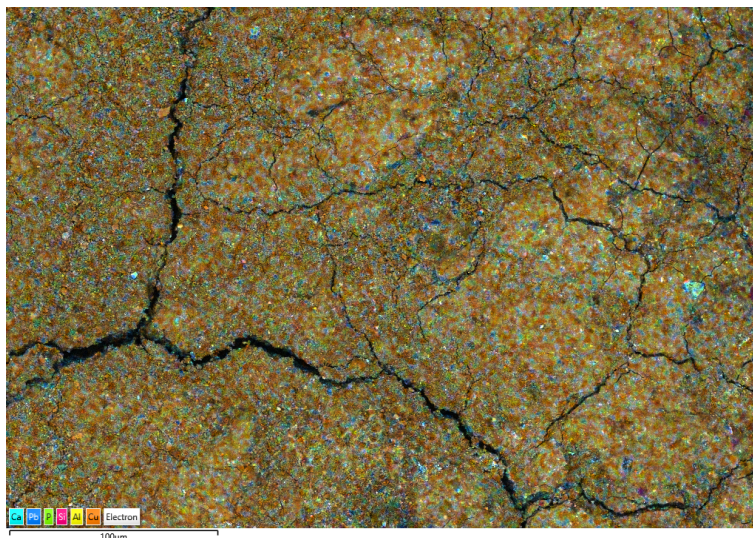
Mitatusta alueesta muodostettiin myös alkuainekartat, joista on tässä esitetty P5:n alkuainekartta kuvassa 17 ja P3:n alkuainekartta sekä erikseen hiilen, kuparin ja lyijyn levittyneisyys mittausalueella kuvassa 18. Alapinnasta mitatuista EDS-

Alkuaineet [at.%]	Mittauspiste				
	P1	P2	P3	P4	P5
C	50,4	52,3	52,0	51,4	46,8
O	35,2	34,1	30,6	32,3	34,8
Cu	9,0	8,3	13,6	12,7	7,6
Pb	1,3	1,4	1,7	1,2	0,9
Si	1,5	1,4	0,6	0,6	1,2
Al	1,1	1,0	0,5	0,6	1,0
Fe	0,5	0,6	0,7	0,5	0,5
P	0,5	0,4	0,2	0,2	0,4
Ca	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3
Sn	-	-	0,1	0,1	-
Ti	-	0,1	-	-	-
S	-	-	-	0,2	-
N	> 0	> 0	> 0	> 0	6,4

Taulukko I. EDS:lla mitatut alkuainepitoisuudet pisteistä P1-P5. Typen riville pisteissä P1-P4 on merkitty nollaa suurempi pitoisuus, sillä typen piikki havaittiin myös näistä pisteistä mitatuissa EDS-spektreissä, vaikka mittausohjelma ei laskenutkaan typelle pitoisuutta.

kartoista havaittiin eri alkuaineita pääasiassa tasaisesti pitkin näytepintaa levittäytyneinä. Hiiltä ja happea näkyy tasaisesti lähes kaikkialla, ja maaperän alkuaineita kuten alumiinia ja piitä on pieniä määriä koko mittausalueilla. Kuparia ja lyijyä nähdään usemmissa mittauspaikoissa tasaisesti, kuten kuvassa 17, mutta esimerkiksi pisteessä P3 kupari ja lyijy näkyvät selkeästi omilla alueillaan (kuva 18). Mittauspisteen takaisinsirontakuvassa, jossa materiaalikontrasti korostuu, raskaampi lyijy näkyy muita alkuaineita vaaleampana. Kartassa erottuu myös selkeä keskittymä hiiltä, joka on potentiaalisesti peräisin konservointiaineesta. Kuparin ja lyijyn suhteen puhtaimmat kohdat saattavat koostua kiteisestä rakenteesta.

XPS-mittaus tehtiin pisteen P5 alueelta. Pisteestä mitattiin koko energia-alueen spektri sekä yksittäisten alkuaineiden piikit, joista laskettiin mittausohjelmalla alkuainepitoisuus atomiprosentteina. Mittauskohtaa sputteroitettiin taulukossa II esitetyissä jaksoissa niin, että jokaisen uuden vaakarivin sputrausaika lisätään kokonais-sputrausaikaan.

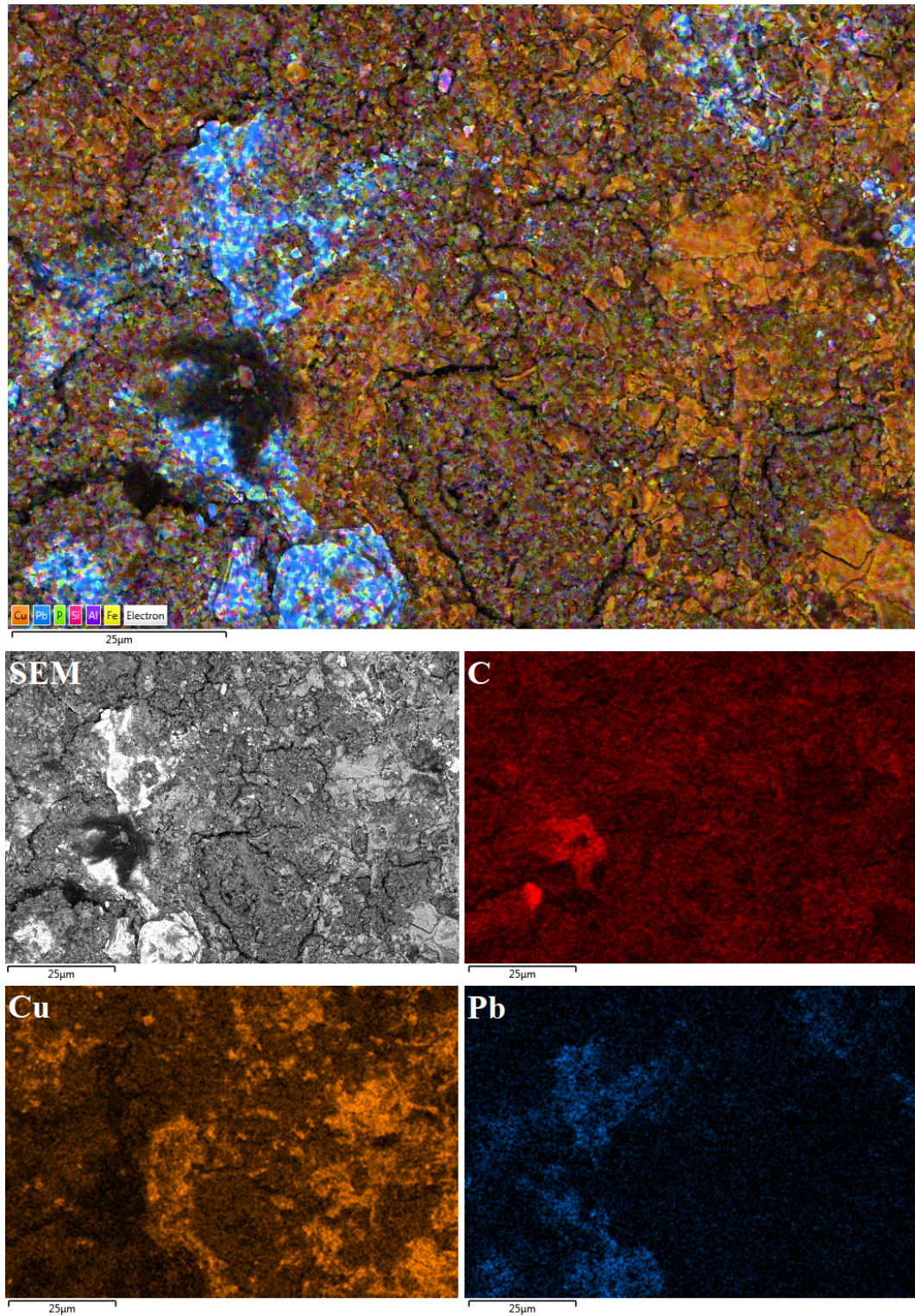


Kuva 17. Alkuainekartta pisteestä P5. Kartasta on selkeyden vuoksi poistettu hiili ja happi, joita oli tasaisen runsaasti koko mittausalueella. Tässä mittauspisteessä kaikkia havaittuja alkuaineita on pääosin tasaisesti koko alueella.

Sputrauksissa hiilen ja hapen määrä pääsääntöisesti vähenee kun taas kuparin ja lyijyn määrä kasvaa. Myös kalsiumin määrä vaikuttaa kasvavan. XPS-mittauksessa havaittiin pieniä määriä sinkkiä. Kuvassa 19 on esitetty koko mittausalueen spektrit kolmesta mittausten vaiheesta: alkutilanne ennen sputrausta, spektri toisen sputrausjakson jälkeen ja spektri neljännen sputrausjakson jälkeen. Kuvaan on nimetty tärkeimmät havaittujen alkuaineiden piikit. Esimerkiksi kuparin ja lyijyn piikkien havaitaan mittausten edetessä kasvavan, kun taas hiilen ja hapen piikit pienenevät. Taulukossa II esitettyjen alkuainepitoisuuksien muutokset luonnollisesti korreloivat spektrien piikeissä nähtävien intensiteettimuutosten kanssa.

3.3.2 Yläpinta

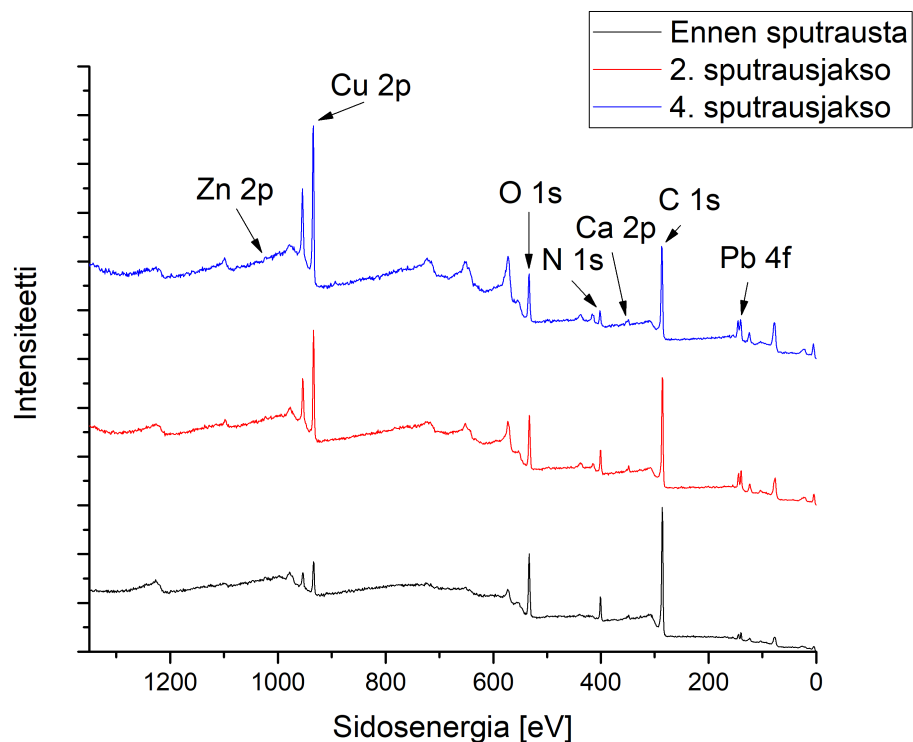
Näytteen 9 yläpinta muistuttaa SEM:lla tarkasteltuna pitkälti näytteen alapintaa. Pinnassa näkyy soraomaisia hippuja ja halkeamia. SEM-kuva näytteen 9 yläpinnasta P6:n alueelta on esitetty kuvassa 20. Samassa kuvassa on esitetty myös pisteen EDS-kartta.



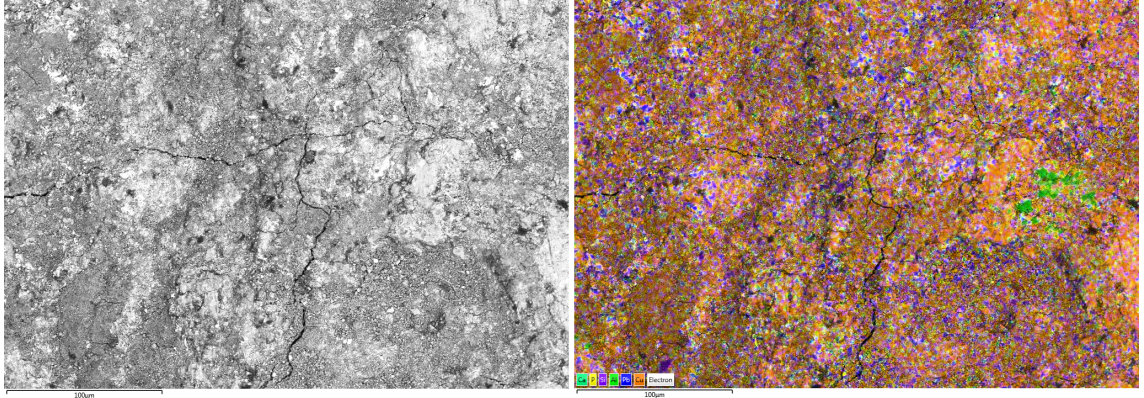
Kuva 18. Alkuainekartat pisteestä P3. Lyijy ja kupari erottuvat tässä alueessa selvästi.

Mittauspiste P5	Alkuaineet [at.%]							
Sputrausjaksot	C	O	Cu	Pb	Si	Ca	N	Zn
-	71,2	16,0	2,3	0,3	0,6	0,6	8,7	0,4
6000 eV, 1000Ar, 30 s	67,7	16,0	5,6	0,3	-	0,8	9,2	0,4
6000 eV, 1000Ar, 20 s; 6000 eV, 500Ar, 10 s	67,7	15,0	6,7	0,3	-	0,7	9,0	0,5
6000 eV, 500Ar, 30 s; 8000 eV, 150Ar, 60 s	63,8	14,6	10,5	0,8	-	1,5	8,3	0,6
300 eV, 1Ar, 60 s	65,4	15,0	11,0	0,8	-	1,1	6,3	0,5

Taulukko II. XPS-sputraussarja ja sputrausjaksojen välissä mitatut alkuainepitoisuudet mittauspisteestä P5.



Kuva 19. Koko mittausalueen spektrit ennen sputrausta, 2. sputrauskierröksen jälkeen ja 4. sputrauskierröksen jälkeen. Tärkeimmät piikit on nimetty yläpään spektriin; vastaavat löytyvät myös alemmista spektreistä. Esimerkiksi kuparin ja lyijyn piikkien huomataan kasvavan ja hiilen piikin pienenevän.



Kuva 20. SEM-kuva ja EDS-kartta mittauspisteestä P6. Alkuainejakauman havaitaan olevan pääosin tasainen mittausalueella. EDS-kartan oikeassa reunassa havaitaan selkeä alumiinikeskittymä, kuvassa vaaleanvihreällä. Alumiini on todennäköisesti kontaminaatiota maa-aineksestä.

Näytteen 9 yläpinnalta mitattiin EDS-spektrit ja kartat kolmesta pisteestä (katso kuva 13 (b)). Alkuainepitoisuudet on esitetty taulukossa III. Pitoisuudet ovat hyvin samankaltaisia kuin näytteen alapinnalla: hiiltä noin 50 at.%, happea noin 35 at.% ja kuparia noin 10 at.%. Myös lyijyn määrä vaihtelee samassa suuruusluokassa aiempien mittausten kanssa. Muiden alkuaineiden osuudet ovat hyvin pieniä. EDS-analyysiohjelma ei laskenut automaattisesti pitoisuutta typelle, mutta typen piikki näkyy myös näistä pisteistä mitatuissa spektreissä. Mittauspisteiden EDS-kartoissa eri alkuaineita havaitaan olevan melko tasaisesti pitkin näytepintaa, pääasiassa pinnasta erottuu lyijyä juovamaisina alueina.

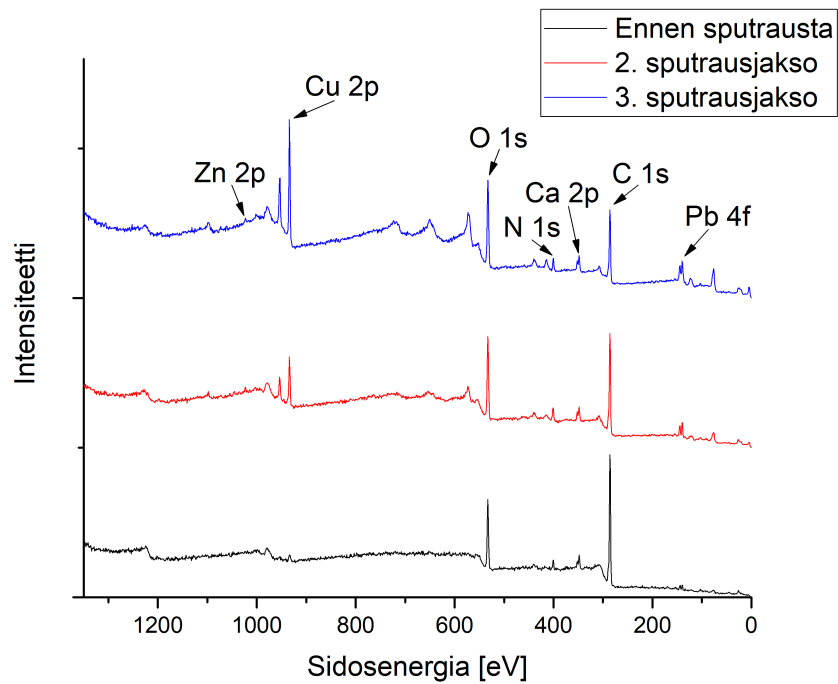
XPS-mittaukset tehtiin pisteessä P6. Mitatut alkuainepitoisuudet on esitetty taulukossa IV, ja mittausspektrit alkutilanteesta sekä toisesta ja kolmannesta sputrausjaksosta kuvassa 21. Myös tässä mittauksessa hiilen määrä vähenee sputrattaessa, mutta P5:n XPS-tuloksista poiketen hapen määrän havaitaan kasvavan. Aivan pintakerroksen alla on mahdollisesti jotakin oksidia. Kuparin, lyijyn ja kalsiumin määrät kasvavat hieman sputrausten aikana, typen ja sinkin määrissä taas esiintyy vaihtelua molempiin suuntiin.

Alkuaineet [at.%]	Mittauspiste		
	P6	P7	P8
C	51,6	50,3	49,0
O	35,4	33,0	37,1
Cu	8,7	13,6	7,3
Pb	1,0	0,8	2,1
Si	0,8	0,5	1,8
Al	1,0	0,5	1,0
Fe	0,5	0,7	0,6
P	0,6	0,3	0,5
Ca	0,4	0,2	0,5
Sn	-	0,1	-
S	-	0,1	-

Taulukko III. EDS:lla mitatut alkuainepitoisuudet pisteistä P6-P8.

Mittauspiste P6	Alkuaineet [at.%]								
Sputrausjaksot	C	O	Cu	Pb	Si	Ca	N	Zn	Na
-	73,4	17,9	0,4	0,4	1,8	1,9	3,6	0,7	-
6000 eV, 1000Ar, 30 s	65,3	23,1	2,3	0,6	-	2,2	6,2	0,3	-
6000 eV, 500Ar, 30 s	62,4	24,0	3,3	0,4	1,6	2,4	5,6	0,4	-
8000 eV, 150Ar, 60 s	52,1	29,4	8,5	0,8	-	3,0	4,8	0,6	1,0

Taulukko IV. XPS-sputraussarja ja sputrausjaksojen välissä mitatut alkuainepitoisuudet mittauspisteestä P6.

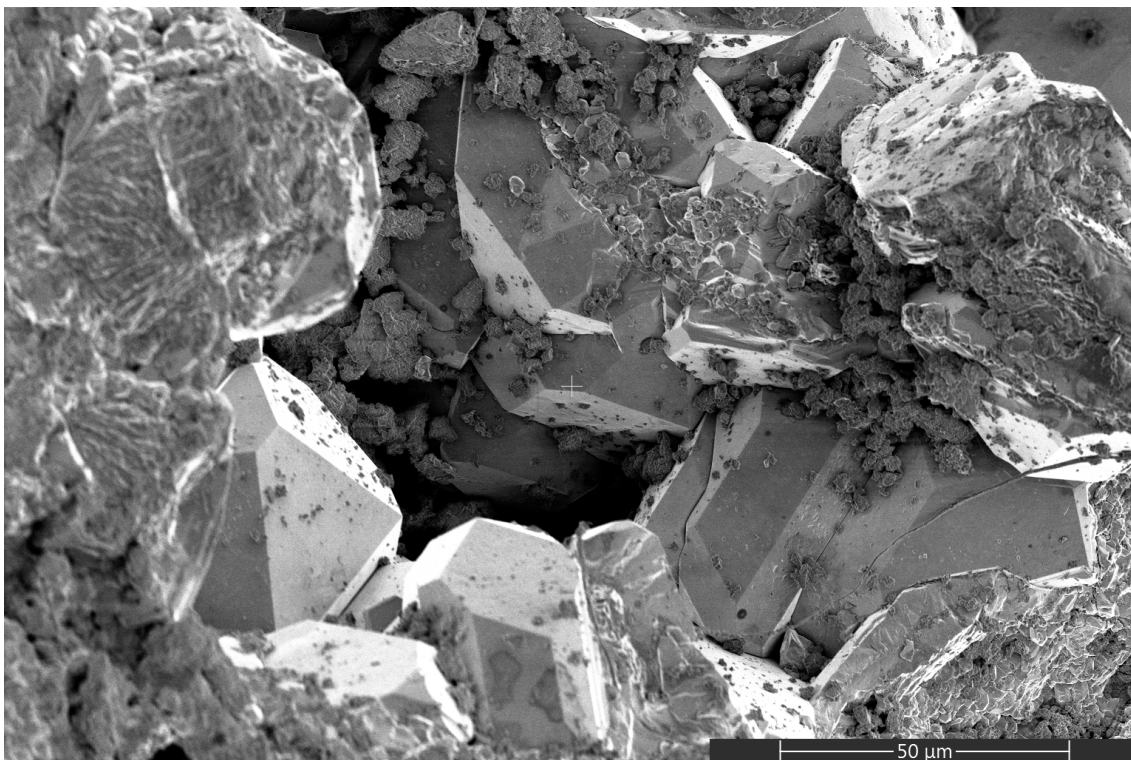


Kuva 21. Koko mittausalueen spektrit ennen sputrausta, 2. sputrauskierroksen jälkeen ja 3. sputrauskierroksen jälkeen. Tärkeimmät piikit on nimetty ylimpään spektriin; vastaavat löytyvät myös alemmista spektreistä.

3.4 Näyte 8

3.4.1 Yläpinta

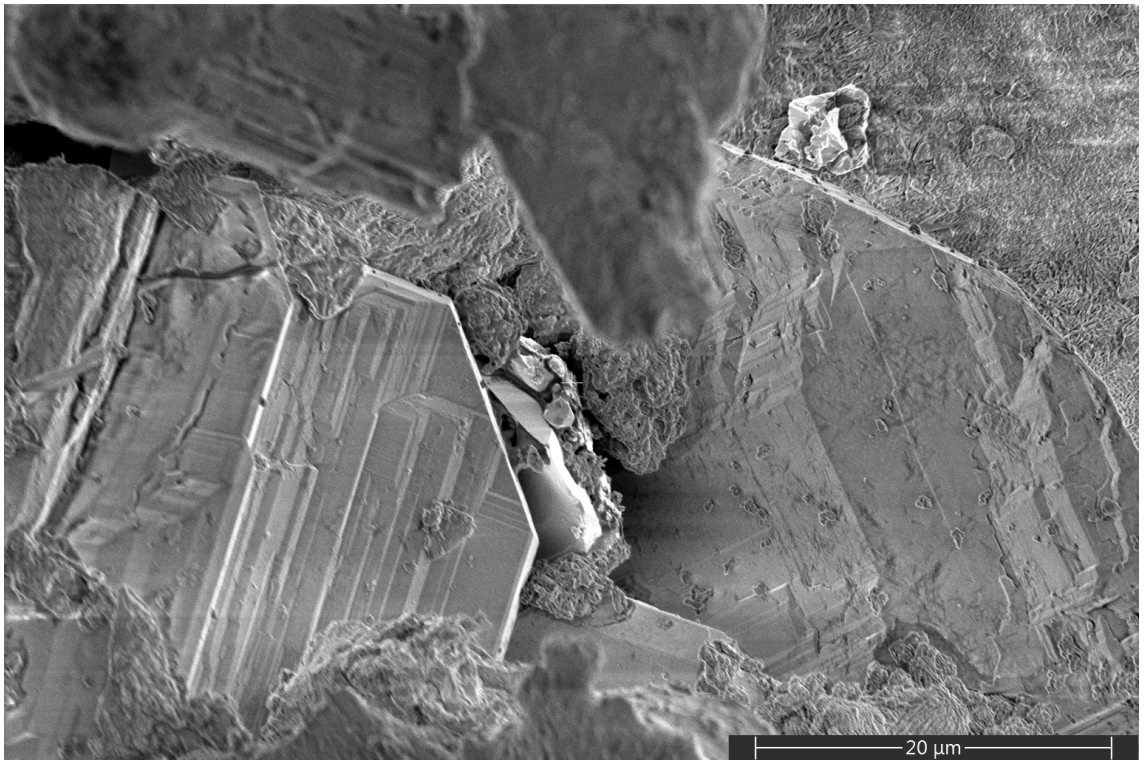
Näytteen 8 yläpinnalta kuvattiin SEM:lla pääasiassa ripustuslenkin aluetta, mutta myös riipuksen keskiosia. Pinnan havaittiin olevan hyvin epätasainen ja korkeuserot ovat suurempia kuin näytteen 9 pinnassa, mikä oli odotettavissa näytteen ulkomuodon perusteella. Myös tämän näytteen pinta oli monista kohdista huokoisen ja sora-maisen näköinen, mutta näytteestä 9 poiketen pinnassa havaittiin verrattain suuria, syvempiä onkalomaisia rakenteita ja hyvin tarkkarakenteisia kiteitä. Kiteiden koko ja muoto vaihtelee, ja ne vaikuttavat työntyvän esiin muun näyttemateriaalin seasta. Kuvassa 22 näkyy rykelmä kymmenien mikrometrien kokoisia, selvärajaisia kiteitä. Aivan tätä kuvauspaikkaa ei päästy mittaamaan EDS:lla, sillä pinnanmuodot varjostivat signaalia liikaa, mutta toisista pisteistä tehtyjen mittausten perusteella tämänkaltaiset kiteet koostuvat pääosin kuparista.



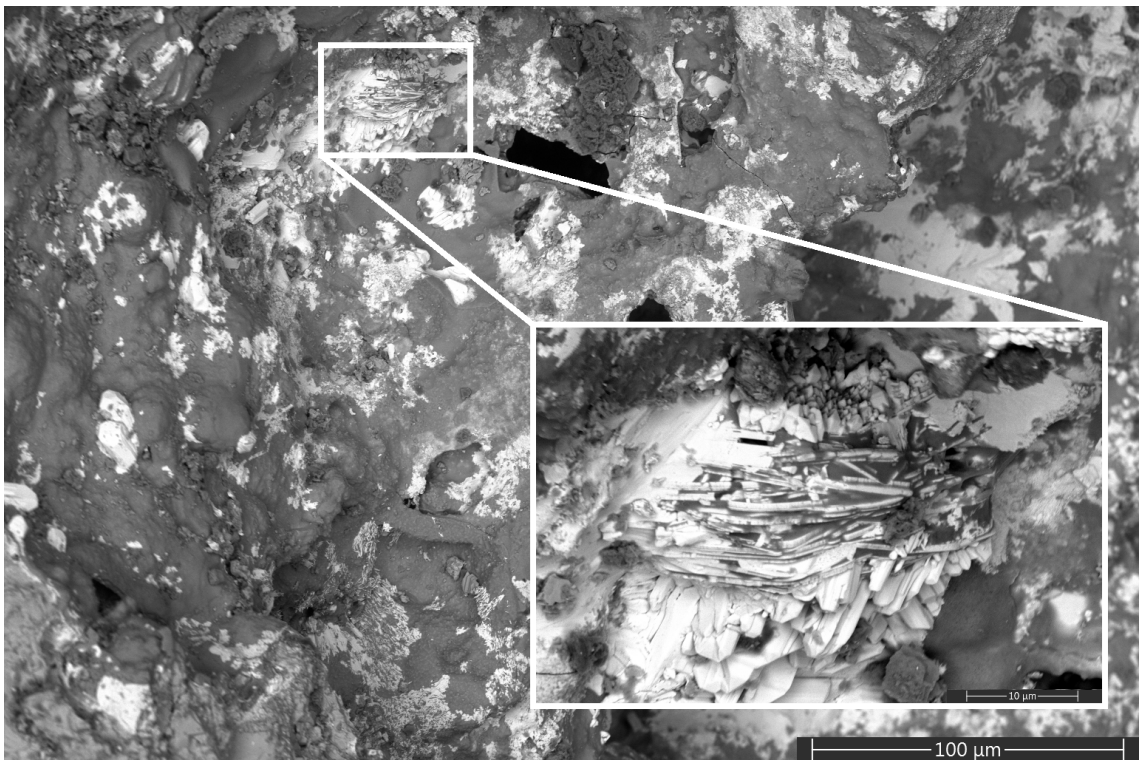
Kuva 22. Kuva näytteen 8 ripustuslenkin alueelta. Kuvassa nähdään kiteitä, joissa myöhempien EDS-mittausten perusteella on runsaasti kuparia.

Kuparikiteitä havaittiin usemmasta paikasta näytteestä. Niiden lisäksi havaittiin myös selkeästi erilaisia kiteitä, joista erottuu hienorakenteisempia terasseja tai lastuja. Tällaisia kiteitä näkyy esimerkiksi kuvassa 23, joka on otettu pisteestä P12. Tältä alueelta päästiin mittaamaan myös EDS-spektri ja -kartat, joiden perusteella nämä kiteet koostuvat pääosin lyijystä. Hienojakoista lastumaista rakennetta nähdään myös kuvassa 24. Suurennoksessa näkyvän rakenteen kaltaisia lastuja on alueella enemmänkin, esimerkiksi kuvan vasemman alareunan tuntumassa nähdään viitteitä samantapaisista kiteistä. Kuvat on otettu GAD-detektorilla, joten raskaammat alkuaineet erottuvat kuvassa vaaleampina kuin kevyet alkuaineet. Nämäkin kiteet jäivät EDS-mittauksessa varjoon, mutta niissä on oletettavasti ainakin lyijyä.

EDS-mittauksia tehtiin neljälle pisteelle (katso kuva 13 (c)). Alkuainepitoisuustaulukosta V havaitaan hiilen määrän olevan näissä mittauspisteissä toista näytettä alhaisempi. Tämä saattaa johtua siitä, että näytepintaa oli puhdistettu asetonil-



Kuva 23. Kuva näytteen 8 ripustuslenkin alueelta. Kuvassa nähdään selkeästi aiemmin havaituista kuparikiteistä eroavia kiteitä, joista erottuu hienorakenteisempia "terasseja". EDS-mittausten perusteella tämänkaltaiset kiteet koostuvat pääasiassa lyijystä. EDS-mittaukset paljastivat myös muita kiinnostavia yksityiskohtia tästä mittauspisteestä (katso kuva 26). Kuvattava alue on ehtinyt kuvaa ottaessa varautua, mikä näkyy kuvassa vaakasuuntaisina, haamumaisina viivoina.



Kuva 24. Takaisinsirontakuva näytteen 8 ripustuslenkin alueelta. Raskaammat alkuaineet näkyvät kuvassa vaaleampina, kevyemmät tummempina. Suurennoksessa näkyy lastumaista kiderakennetta.

Alkuaineet [at.%]	Mittauspiste			
	P9	P10	P11	P12
C	35,5	37,8	34,6	40,3
O	41,3	24,7	24,4	42,6
Cu	16,8	34,4	38,8	9,0
Pb	2,4	0,8	0,5	4,2
Si	0,4	0,5	0,2	-
Al	0,2	0,3	-	-
Fe	-	-	-	0,7
Ca	-	0,3	0,2	0,7
Zn	3,3	1,1	1,2	-
Cl	-	-	0,1	2,5

Taulukko V. EDS:lla mitatut alkuainepitoisuudet pisteistä P9-P12.

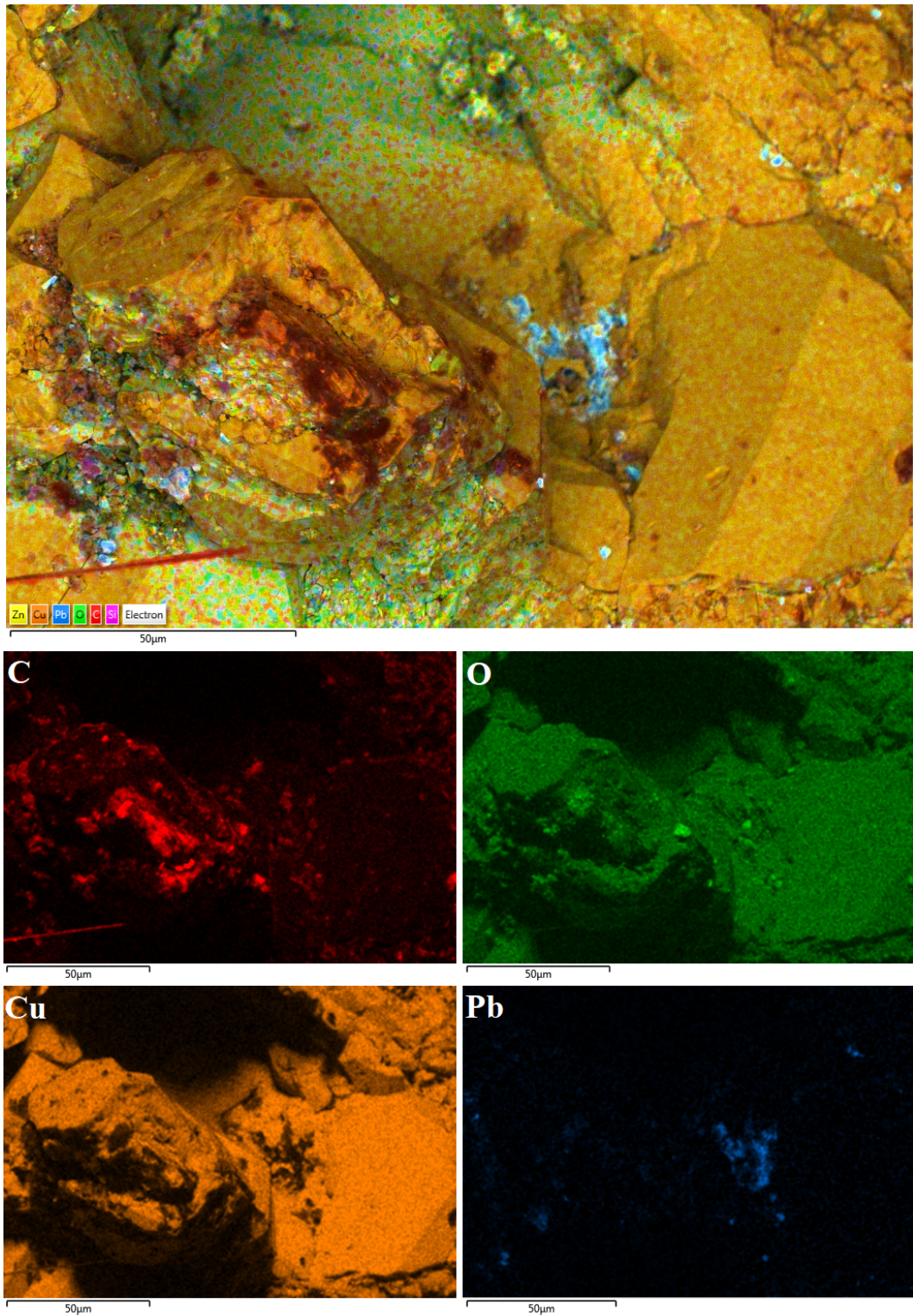
la. Hapen, kuparin ja lyijyn määrissä nähdään tässä näytteessä suuria eroja. Mittauspisteissä, joiden kohdilla ja ympäristössä nähtiin kupariksi identifioituja kiteitä (P10, P11) kuparin osuus on merkittävän suuri. Lyijykiteitä sisältänyt mittauspiste P12 puolestaan sisältää tähän astisista mittauksista selvästi korkeimman lyijypitoisuuden. Muita alkuaineita havaittiin jälleen pääosin tasaisesti pieniä määriä, mutta pisteessä P9 sinkin osuus on verrattain suuri ensimmäistä kertaa. Näytteestä 8 havaittiin myös klooria, jota näytteissä oletettiin olevan kuparin korroosiossa muodostuneen kuparikloridin muodossa. Kuparikloridipäätelmää vahvistavat EDS-kartat kuvassa 26, joissa kuparin ja kloorin signaalien havaitaan olevan peräisin jokseenkin tarkasti samalta alueelta. Taulukossa esitettyjen alkuaineiden lisäksi mittauspisteissä on todennäköisesti myös ainakin tyypeä, jonka piikki on havaittavissa EDS-spektreissä, ja jota havaittiin myös XPS-mittauksissa.

Näytteestä 8 mitatut EDS-kartat auttoivat identifioimaan SEM:lla havaittuja kiteitä, minkä lisäksi niistä havaittiin muitakin kiinnostavia yksityiskohtia. Kuvassa 25 on esitetty EDS-karttoja pisteestä P11. Kartoista havaitaan ensinnäkin suuri määrä kuparia. Hiiltä esiintyy kartassa poikkeuksellisesti ennemminkin rykelmänä

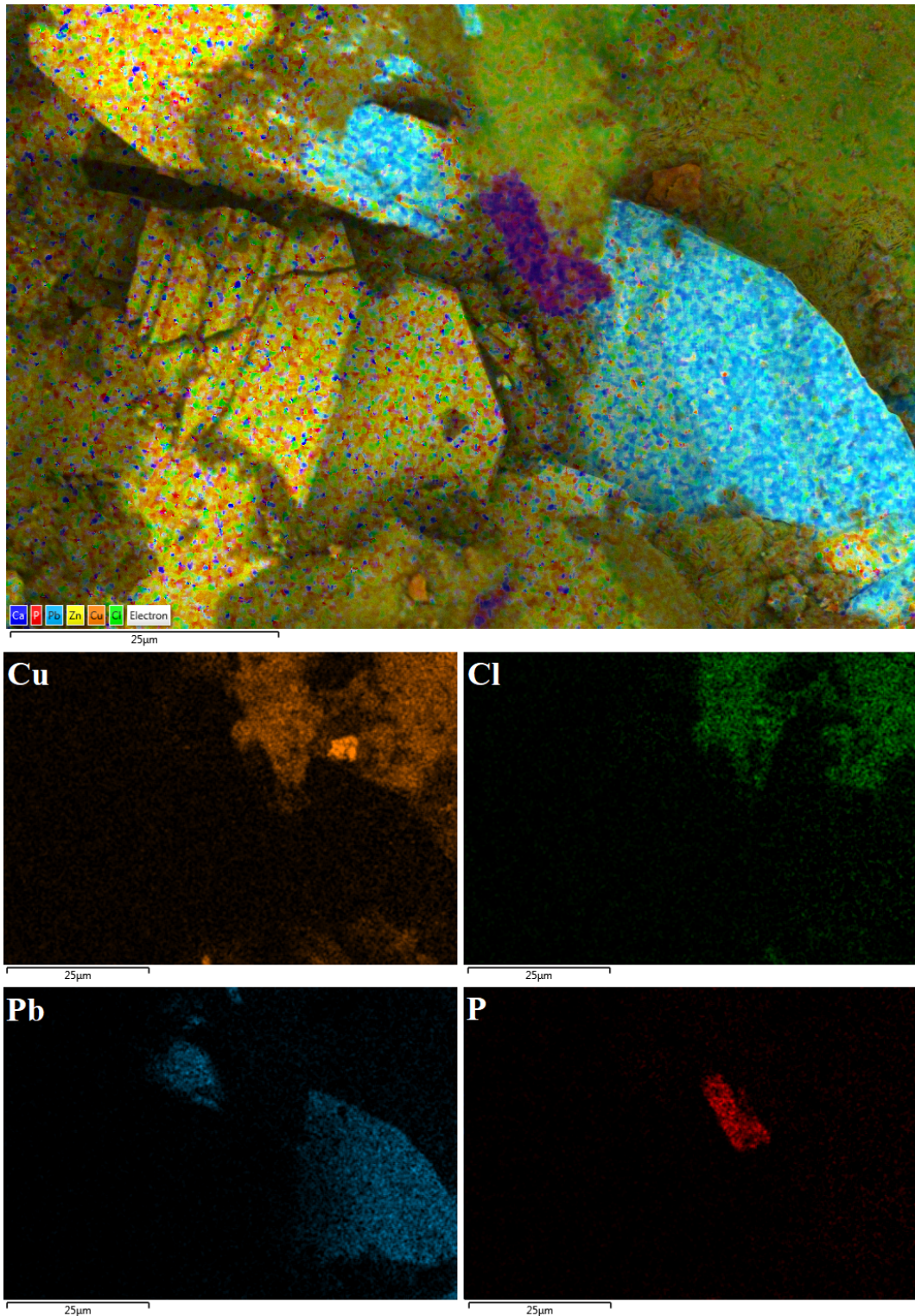
kuin tasaisena peittona koko mittausalueen yllä. Hiili saattaa olla peräisin esimerkiksi konservointiaineesta. Vasemmassa alareunassa näkyvä, hiilestä muodostunut viiva on todennäköisesti riipuksen pintaan tarttunut hius tai muu karva. Hapen alkuainekartassa havaitaan muutamia hyvin kirkkaita pisteitä; näissä esiintyy hapen lisäksi muun muassa piitä. Lyijyä nähdään tarkoin rajatuissa pisteissä. Mittauskohdan pinnanmuotojen vuoksi signaaleja on saatu pääosin kuva-alueen keskiosista. Ylä- ja alareunoihin on jäänyt alueet, joista signaaleja ei ole saatu kerättyä.

Kuvassa 26 on EDS-karttoja pisteestä P12 (vertaa samasta pisteestä SEM:lla otettuun kuvaan 23). Signaaleja on saatu pääosin kuva-alueen oikealta puolelta vasemman puolen jäädessä varjoon. Hienorakenteisissa kiteissä havaitaan olevan lyijyä, minkä lisäksi samoilla kohdilla nähtiin pääosin vain hiiltä ja happea. Kuparin alkuainekartasta erottuu pieni alue puhtaampaa kuparia, mutta suurin osa vaikuttaisi olevan mahdollisesti kuparikloridina. Kuvan keskivaiheilta havaittiin alue, joka koostui pääosin kalsiumista, fosforista ja hapestä. Kyseessä saattaa olla pienen pieni luunsirpale. Näiden lisäksi alueelta havaittiin myös pääosin tasaisesti sinkkiä, piitä ja alumiinia.

Pistettä P9 mitattiin XPS:lla. Sputraussarja ja mitatut alkuainepitoisuudet on esitetty taulukossa VI. Mittausalueen spektrit ennen sputrauksia, kolmannen sputrausjakson jälkeen ja seitsemännen sputrausjakson jälkeen löytyvät kuvasta 27. Hiilen määrän havaitaan jälleen pienenevän sputrausten edetessä, mutta tällä kertaa hapen määrä pysyy melko tasaisena. Kuparin ja lyijyn määrien havaitaan kasvavan, samoin kalsiumin. Typen määrä pienenee hieman, kun taas sinkin määrässä havaitaan aivan hienoista kasvua.



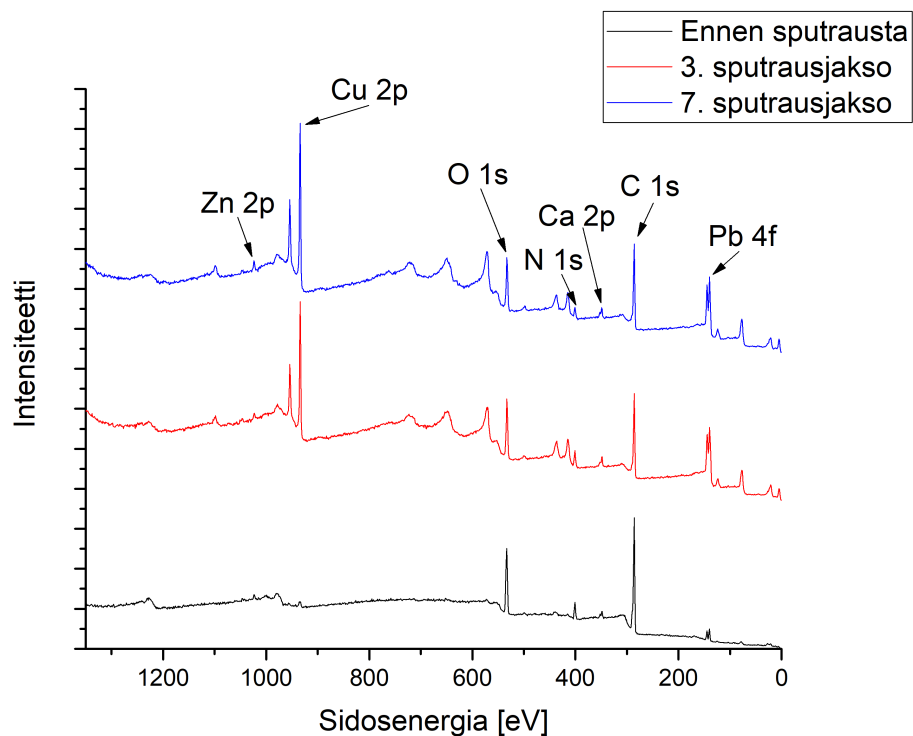
Kuva 25. EDS-karttoja pisteestä P11. Mittaussignaalia on saatu pääosin kuva-alueen pystyreunojen läheltä ja keskiosista, kuten esimerkiksi hapen alkuainekartasta hyvin nähdään. Huomattavaa kartoissa on etenkin kuparin suuri määrä ja lyijyn esiintyminen pieninä määrinä sen joukossa. Hiiltä havaitaan poikkeuksellisen tarkkarajaisesti.



Kuva 26. EDS-karttoja pisteestä P12. Mittausignaalit ovat peräisin pääasiassa kuva-alueen oikealta puolelta. Karttoista havaitaan kuparia ja klooria pitkälti samalla alueella, lyijyä sisältäviä kiteitä sekä mahdollisesti luusta peräisin olevaa materiaalia.

Mittauspiste P9	Alkuaineet [at.%]						
Sputrausjaksot	C	O	Cu	Pb	Ca	N	Zn
-	72,2	19,6	0,3	0,2	1,0	6,2	0,5
6000 eV, 1000Ar, 30 s	66,5	19,3	3,7	1,2	1,3	7,8	0,2
6000 eV, 500Ar, 30 s	63,8	19,5	5,3	1,6	1,7	7,3	0,8
8000 eV, 150Ar, 60 s	58,6	19,9	9,4	2,4	2,1	7,0	0,7
300 eV, 1Ar, 30 s	60,2	19,4	9,7	2,3	1,9	5,9	0,6
300 eV, 1Ar, 60 s	59,3	19,7	11,3	2,0	2,0	5,6	-
500 eV, 1Ar, 30 s	60,0	19,2	9,9	2,1	2,1	5,9	0,9
1000eV, 1Ar, 30 s	61,3	17,9	11,3	2,2	2,0	4,5	0,9

Taulukko VI. XPS-sputraussarja ja sputrausjaksojen välissä mitatut alkuainepitoisuudet mittauspisteestä P9.



Kuva 27. Koko mittausalueen spektrit ennen sputrausta, 3. sputrauskierron jälkeen ja 7. sputrauskierron jälkeen. Tärkeimmät piikit on nimetty yläpään spektriin; vastaavat löytyvät myös alemmista spektreistä. Kuparin ja lyijyn piikeissä havaitaan huomattavaa kasvua sputrausten edetessä.

3.5 Tulosten yhteenveto

3.5.1 Näytteiden pintarakenne ja alkuainekoostumus

Näytteiden pintarakenne vastasi suurilta osin ennen mittauksia tehtyjä hypoteeseja. Molempien näytteiden pinnassa havaittiin epätasaisuutta ja korkeuseroja, ja pinta oli hyvin huokoinen. Näytteessä 8 epätasaisuutta vaikutti olevan enemmän kuin näytteessä 9. Merkittävä ero on myös näytteestä 8 havaitut, suurehkot kupari- ja lyijypohjaiset kiteet. EDS-mittausten perusteella kuparipohjaisissa kiteissä havaittiin runsaasti happea ja pieniä määriä sinkkiä, piitä ja hiiltä. Osa näistä on todennäköisesti kontaminaatiota. Todennäköisimmin kiteet koostuvat pääosin vain kuparista ja hapesta.

Lähteen [32] mukaan kaikki maahan haudatut pronssit muodostavat metallisen kuparin päälle kupriittikerroksen, jonka päälle muodostuu malakiittia. Kupriitti on kuparioksidia Cu_2O . Kupriittikerrokset saattavat aiheuttaa kuparin järjestäytymistä uudelleen kiderakenteiksi pronssiesineen pinnalle. Kiteet ovat selkeä korroosiotuote, ja ne voivat esiintyä yhdessä kupriitin itsensä kanssa. Toista kuparioksidia, tenoriittia CuO , saattaa myös esiintyä kiderakenteina korroosiopinnalla. Tenoriittia muodostuu, kun kuparia lämmitetään hitaasti ilmassa. Tenoriittia esiintyykin tavanomaisesti vain sellaisten pronssiesineiden patinassa, joita on ennen hautaamista tai sen yhteydessä kuumennettu. Myös malakiittia $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ esiintyy korroosiotuotteena, ja se saattaa muodostaa monenlaisia kiderakenteita. Sitä saattaa olla merkittäväkin osa maahan haudattuun esineeseen muodostuvasta patinasta. [32]

On siis hyvinkin mahdollista, että tutkitusta riipuksesta olisi voinut löytyä joidakin näistä kiteistä. Olosuhteet polttoroviolla ovat todennäköisesti mahdollistaneet tenoriitin muodostumisen, ja maahan haudattuna riipuksiin on voinut kehittyä myös kupriitista muotoutuneita kuparikiteitä ja malakiittikiteitä. Näiden mittausten perusteella ei voida sanoa, mistä havaitut kiteet tarkalleen koostuvat, mutta tuloksiin voitaisiin päästä esimerkiksi analysoimalla tarkemmin kiteiden muotoa ja väriä [32].

Kuparin esiintyminen oksideina tai karbonaatteina myös osaltaan selittää hapen melko tasaista esiintymistä materiaalissa ja jopa joissakin tapauksissa happipitoisuuden kasvamista sputraussyvyyden funktiona.

Lyijypohjaisissa kiteissä havaittiin pääosin happea. Niiden kohdilta havaittiin EDS-kartassa myös hiiltä, piitä, alumiinia ja vähän sinkkiä, joskin enemmän koko mittausalueelle levittyen. Kiteiden pääalkuaineet vaikuttaisivat olevan siis lyijy ja happi. Lyijyllä on vaikutusta patinan koostumukseen ja korroosiotuotteisiin [32]. Lyijy aiheuttaa tyypillisesti pronssin nopeampaa tummumista, mutta arkeologisissa esineissä tilanne ei välttämättä ole näin suoraviivainen [32]. Suuri merkitys on lyijyn jakautumisella pronssin sekaan tai pinnalle, jolloin se saattaa muodostaa tiettyihin esineen kohtiin lyijypohjaisia korroosiotuotteita [32]. Esineen lyijy saattaa maaperässä ollessaan korvautua korroosiotuotteillaan tai kupriitilla, mutta poistuneet lyijysuolat saattavat jäädä osaksi esineen patinaa [32]. Mittauksissa lyijyä havaittiin pääosin tiettyihin kohtiin keskittyneenä enemmän kuin kuparin joukossa, joten se lienee pääasiassa epätasaisesti jakautunut näytteeseen. Kiteet saattavat olla lyijypitoisten kohtien korroosiossa muodostuneita rakenteita, näiden mittausten perusteella todennäköisimmin oksideja.

Tässä työssä SEM:lla tarkasteltiin lähinnä yksittäisiä pisteitä näytepinnoilta, ja tutkittu pinta-ala on kokonaisuudessaan hyvin pieni. On siis mahdotonta sanoa varmasti, etteikö näytteessä 9 olisi myös vastaavia kiteitä, mutta tämän tutkimuksen yhteydessä niitä ei havaittu. Samoin monia muitakin yksityiskohtia on varmasti jäänyt havaitsematta, ja pinnan perusteellisemmasta kuvantamisesta olisi jatkotutkimuksissa hyötyä.

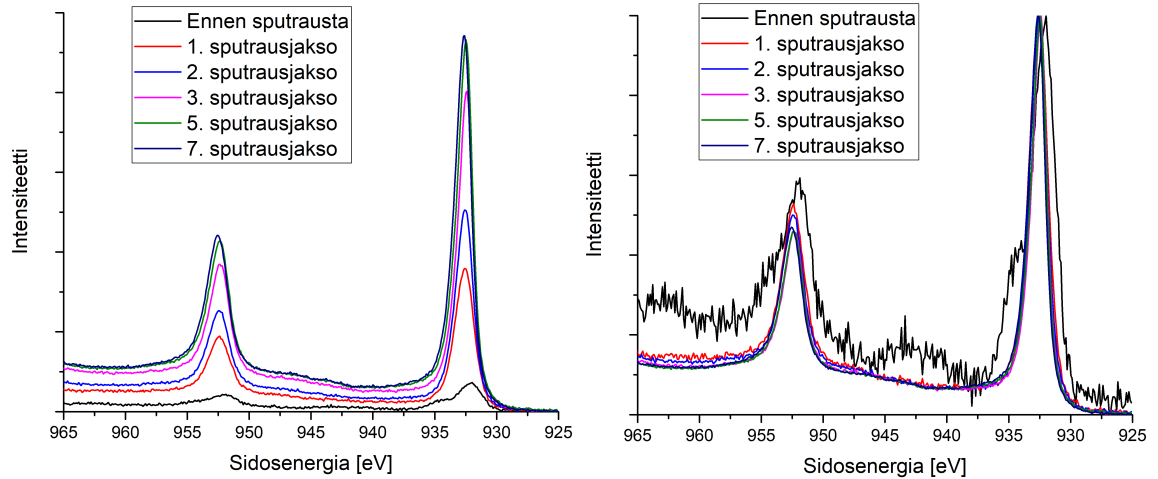
3.5.2 Pronssin alkuainekoostumus

Nykyisessä tilassaan riipusten metallin havaittiin olevan suurimmaksi osaksi kuparia. Muista arkeologisen pronssin yleisistä seosmetalleista havaittiin eniten lyijyä.

Sinkkiä havaittiin hieman lyijyä vähemmän. Tinaa havaittiin muutamasta mittauspisteestä, mutta niin pieniä määriä, ettei sen esiintyvyydestä näytteissä voida näiden mittausten perusteella sanoa paljoakaan. Ainakaan pinnan tuntumassa sitä ei vaikuttaisi olevan. Arseenia ei havaittu näissä mittauksissa ollenkaan.

Sinkki ja tina eivät kuulu yleisimpiin maasta löytyviin alkuaineisiin, mutta niitä kyllä löytyy maa-aineksesta pienempiä määriä [33]. Ne siis saattavat olla peräisin hautauksesta. Toisaalta sinkki usein selektiivisesti menetetään kupari-sinkkiseosten korroosiossa, ja sitä saattaa ennemmin löytyä korroosiossa muodostuneena mineraalina [32]. Onkin siis mahdollista, että näytteiden pintakerroksissa on aikoinaan ollut enemmänkin sinkkiä, ja se on hautaamisen vuoksi poistunut suurimmilta osin riipuksen pinnasta. Toki myös roviolla polttamisella saattaa olla vaikutusta herkemmin sulavien metallien poistumiseen. Vaikka metalliseosten sulamispisteet poikkeavatkin suuresti puhtaista metalleista eivätkä ole tässä kontekstissa yksiselitteisiä, puhtaiden metallien sulamispisteistä saadaan silti jotakin osviittaa näytteiden metallien mahdollisesta sulamisesta rovin kuumuudessa. Tinalla on pronssin tavanomaisista alkuaineista alhaisin sulamispiste [29], joten se olisi todennäköisimmin sulanut korusta pois. Seuraavaksi alhaisin sulamispiste on lyijyllä, sitten sinkillä. Mittauksissa tehtyjen havaintojen mukaan lyijyä kuitenkin on näytteiden pintakerroksissa sinkkiä enemmän. Kuten aiemmin todettiin, metalliseosten sulaminen ei ole kuitenkaan aivan yksinkertainen prosessi, ja johtopäätösten tekemiseksi aiheeseen tulisi perehtyä tarkemmin. Tinaa, sinkkiä ja lyijyä on voitu menettää myös maaperässä tapahtuvissa korroosioreaktioissa aiempaa ajateltua enemmän.

Näytteen 8 tiedetään osittain sulaneen roviolla poltettaessa, minkä avulla voidaan karkeasti arvioida alkuperäisen metallin sekoitussuhteita. Mikäli rovin lämpötila vastaisi suunnilleen arvioitua, reilua 700 °C:a, voidaan melko suurella varmuudella olettaa riipusten materiaalin sisältäneen alunperin suuremman osuuden seosmetalleja kuin nyt havaitaan. Arvio perustuu kuparin verrattain korkeaan su-



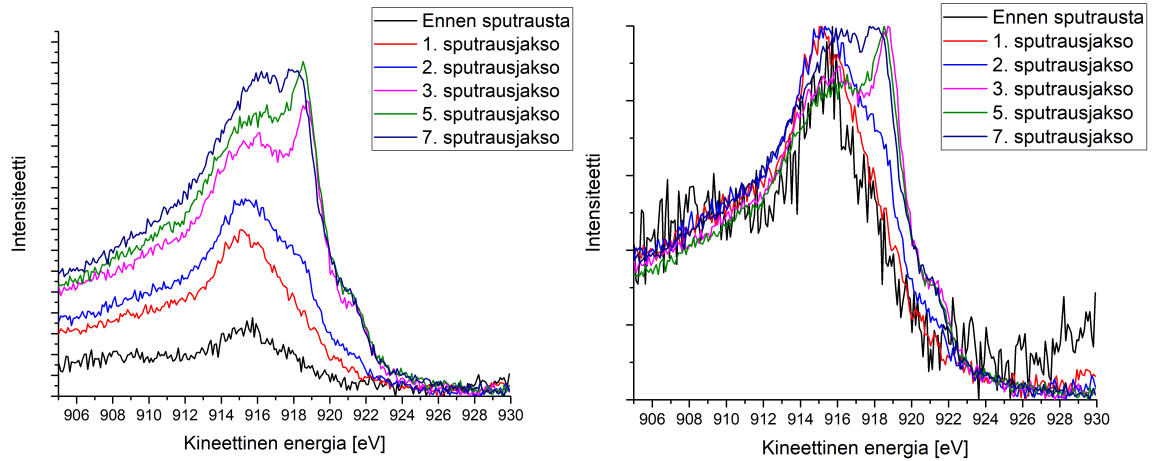
Kuva 28. Kuparin 2p-piikit pisteessä P9 eri sputrausjaksojen jälkeen mitattuna. Vasemmalla spektrit on normalisoitu taustan suhteen, oikealla kukin spektri on normalisoitu erikseen.

lamispisteeseen ja kupariseosten sulamispisteisiin eri pitoisuuksilla [30, 31]. Sulamiseen on vaikuttanut kuitenkin myös esimerkiksi metalliseoksen heterogeenisuus ja epäpuhtaudet. Metalliseos vaikuttaisi näiden mittausten perusteella melko heterogeeniselta. Kuparin ja lyijyn voitiin nähdä EDS-kartoissa esiintyvän pääosin omilla alueillaan eikä niinkään toisiinsa sekoittuneina. Sinkkiä esiintyi pääosin tasaisemmin mittausalueella, mutta myös sitä vaikutti olevan joissakin pisteissä kasaantuneena enemmän.

3.5.3 Kuparin ja lyijyn hapetustilat

Kuparin hapetustilaa arvioitiin XPS-spektristä kuparin 2p-piikkien sekä CuLM2-Augerpiikkien avulla. Kuparin 2p-piikkien muutos sputrausten aikana pisteessä P9 on esitetty kuvassa 28. Kuten spektreistä nähdään, mittausten edetessä kuparin piikit kasvavat ja muotoutuvat terävämmiksi. Ne myös siirtyvät hienoisesti kasvavan sidosenergian suuntaan.

Cu2p-piikkien paikat ovat metalliselle kuparille 953 eV ja 933 eV [24]. Kuparin oksidille Cu₂O:lle piikkien tulisi asettua hienoisesti alhaisemmille energioille, ja piikki on tyypillisesti hieman metallisen kuparin piikkiä leveämpi [24]. Cu₂O:n piik-



Kuva 29. CuL2-Augerpiikit pisteessä P9 eri sputrausjaksojen jälkeen mitattuna. Vasemmalla spektrit on normalisoitu taustan suhteen, oikealla kukin spektri on normalisoitu erikseen.

kien paikka saattaa olla myös lähteestä riippuen sama kuin metalliselle kuparille [38]. Piikkien väliin pitäisi muodostua heikko satelliittipiikki, mikäli kupari esiintyy Cu_2O :na [38]. CuO :lle puolestaan piikit asettuvat noin yhtä elektronivolttia suuremmalle energialle metalliseen kupariin verrattuna, ja kummankin piikin vasemmalle puolelle tulisi muodostua vahva satelliittipiikki [24, 38]. Kuparikarbonaatille $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ piikin tulisi sijoittua korkeammalle sidosenergialle, pisteeseen 934,7 eV [38].

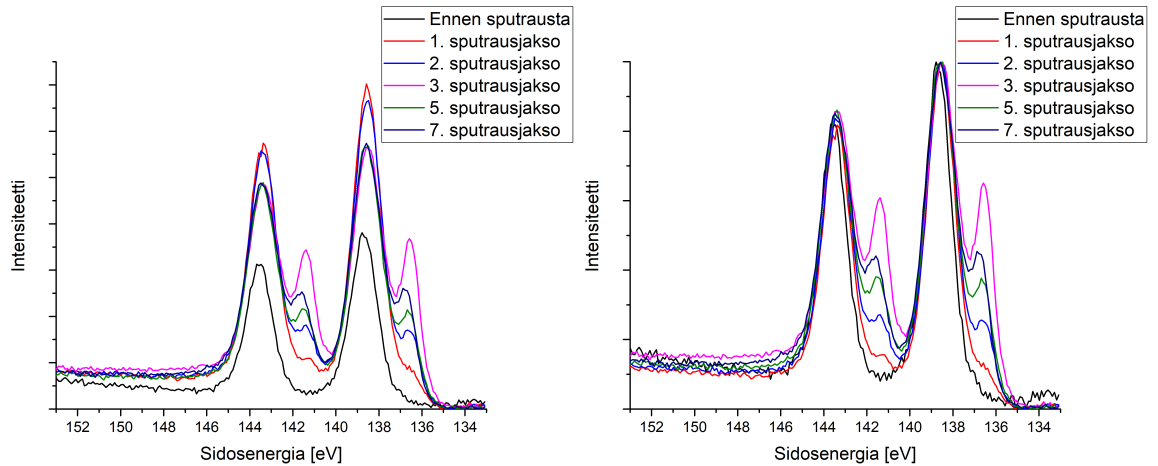
Kuten mitatuista spektreistä nähdään, piikit ovat melko tarkasti metallisen kuparin piikkien alueella. Selkeää satelliittipiikkiä ei erotu 2p-piikkien vieressä. Piikkien pieni siirtymä kasvavan sidosenergian suuntaan kuitenkin antaa viitteitä siitä, että pinnalla voisi olla Cu_2O :ta, jonka määrä suhteessa metalliseen kupariin vähenee mittausten edetessä; tulkinta kuitenkin riippuu myös vertailulähteestä, ja näin pienen siirtymän kohdalla se voi aiheutua esimerkiksi mittalaitteen kalibroinnista. CuO :n esiintyminen ainakin tässä mittauskohdassa voidaan melko varmasti rajata pois, samoin kuparikarbonaatin.

Tarkastellaan seuraavaksi CuL2-Augerpiikkiä, jonka muutos mittausten aikana on esitetty kuvassa 29. Augerpiikit esitetään yleensä kineettisen energian funktiona,

koska se havainnollistaa Auger-elektronien syntymekanismia paremmin [21, 24]. Metalliselle kuparille tämän piikin tulisi olla melko kapea ja sijoittua kohtaan 918,6 eV [38]. Cu_2O :n piikki on puolestaan leveämpi ja piikin kärki on 916,8 eV kohdalla [38]. Mitatuissa Auger-piikkien spektreissä nähdään ensimmäisissä mittauksissa piikin kärjen sijoittuvan 915-916 eV välille, mutta jo toisen sputrausjakson jälkeen alussa havaitusta leveästä piikistä alkaa selkeästi erottua toinen piikki. Tämä kapeampi piikki asettuu noin kohtaan 918,5 eV, ja leveämpi piikki kohtaan 916,4 eV. Tämä viittaisi siihen, että puhdistamattomalla pinnalla näkyvä kupari on oksidina Cu_2O . Pintaa puhdistettaessa Cu_2O :ta paljastuu muiden alkuaineiden ja epäpuhtauksien alta enemmän, ja myös metallista kuparia tulee esiin.

Tulokset olivat hyvin samankaltaisia kaikissa XPS-mittauksissa (näytteen 9 alapinnan piste P5, näytteen 9 yläpinnan piste P6, näytteen 8 yläpinnan piste P9). Riipusten pinnassa siis vaikuttaisi olevan kuparioksidia Cu_2O , mutta jo kevyen sputteroinnin jälkeen esiin tulee myös metallista kuparia. Syvemmälle sputteroidessa kummankin määrä vaikuttaisi kasvavan suhteessa muihin havaittuihin alkuaineisiin. CuO :sta ei nähty XPS-mittauksissa merkkejä. Kuparikarbonaateista ei myöskään nähdä viitteitä kuparin 2p-piikeissä. Näiden tietojen perusteella näytepinnalla havaittujen kiteiden voisi arvella olevan ennemmin Cu_2O :n vaikutuksesta muodostuneita kuparikiteitä kuin CuO :a tai $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$:a, joskin ei ole varmaa saadaanko XPS-signaali juuri selkeitä kiteitä sisältävästä kohdasta.

Kiinnostava yksityiskohta mittauksissa on kuvassa 29 näkyvä piikkien tasautuminen seitsemännen sputrausjakson jälkeen. Tähän mittaukseen asti metallisen kuparin piikki jatkoi selkeää erkaantumistaan kuparioksidin piikistä. Vastaava muutos havaittiin myös mittauspisteen P5 neljännen sputrausjakson jälkeen. Muutoksen syistä ei ole varmuutta. Kyseessä saattaa olla todellinen muutos koostumuksessa, esimerkiksi Cu :n ja Cu_2O :n määrien tasaantuminen tai uuden kuparia sisältävän korroosiokerroksen paljastuminen näytteestä. On kuitenkin myös mahdollista, että



Kuva 30. Lyijyn 4f-piikit pisteessä P9 eri sputrausjaksojen jälkeen mitattuna. Vasemmalla spektrit on normalisoitu taustan suhteen, oikealla kukin spektri on normalisoitu erikseen.

piikkien muoto muuttuu esimerkiksi pinnan varautumisen takia tai sputrauskohdan pohjalle kertyy jo kerran poistettua materiaalia, mikä sekoittaa mittausta.

Myös lyijyn 4f-piikeissä havaittiin muutos sputrausten edetessä, kuten kuvassa 30 on esitetty. Metallisen lyijyn 4f-piikit sijaitsevat sidosenergioilla 142 eV ja 137 eV [24]. PbO_2 :n piikit puolestaan asettuvat noin 1 eV korkeammille sidosenergioille [38]. Kuten kuparinkin, lyijyn havaitaan esiintyvän pinnalla oksidina, mutta jo lyhyen sputrauksen jälkeen havaitaan metallista lyijyä. Myös näissä mittauksissa havaittiin metallisen lyijyn ja PbO_2 :n piikeissä spesifi muutos myöhemmissä sputrauksissa. Metallisen lyijyn piikki vaikuttaa laskevan kun taas PbO_2 :n piikki pysyy lähestulkoon samankorkuisena. Tulokset olivat samankaltaisia myös muissa XPS-mittauksissa.

4 Yhteenveto

Luonnontieteiden mittausten menetelmillä on paljon annettavaa myös muiden alojen tutkimukselle. Arkeologiset näytteet ovat tutkimuskohteina kiehtovia, ja niistä on mahdollista saada runsaasti tietoa etenkin useita menetelmiä käytettäessä. SEM-EDS ja XPS ovat hyviä työkaluja pinnan muotojen ja alkuainekoostumuksen tutki-

miseen. Yhdessä käytettyinä saadut tulokset myös täydentävät toisiaan ja auttavat paremman kokonaiskuvan luomisessa.

Tässä työssä tehtyjen mittausten perusteella tutkittujen riipusten KM38535:9 ja KM38535:8 materiaali vaikuttaisi olevan pääosin kuparin ja lyijyn seosta, josta löytyy myös jälkiä sinkistä mahdollisena metalliseoksen osana. Tinaa havaittiin EDS-mittauksissa hyvin vähän, ja XPS-spektreissäkin tinaa ei erottunut ollenkaan selvästi. Mikäli tinaa on metalliseoksessa ollut, ainakaan pinnan tuntumassa sitä ei enää juuri havaita. Koska näyte 8:n tiedetään osittain sulaneen roviolla poltettaessa, seosmetallien osuus lienee ollut alunperin suurempi kuin nyt voidaan havaita. Seosmetallien köyhtymiseen on todennäköisesti vaikuttanut niin rovin kuumuus kuin metallien reaktiot maahan haudattuina. Kupari vaikutti esiintyvän näytepinnalla pääosin kuparioksidina Cu_2O ja metallisena kuparina. Lyijyä puolestaan havaittiin pääosin lyijydioksidina PbO_2 :na ja metallisena lyijynä.

Arkeologisten näytteiden parissa tehty alkuainetutkimus tuntui avaavan merkittävästi uusia mahdollisuuksia spesifimmälle jatkotutkimukselle. Metalliseosten sulamista ja köyhtymistä roviolla olisi mielenkiintoista tutkia tarkemmin selvittämällä seosten sulamiseen liittyviä mekanismeja. Myös perehtymällä tarkemmin metalliseoksen osien reaktioihin ja korroosiotuotteiden muodostumiseen maaperässä voitaisiin tarkemmin arvioida nyt havaittujen rakenteiden ja alkuainejakaumien syntymistä.

Tämän työn puitteissa mittauksia suoritettiin yksittäisille mittauspisteille. Paremman kokonaiskuvan luomiseksi pintaa olisi syytä kuvantaa ja mitata laajemmin. Etenkin XPS-mittausten tekeminen useammista mittauskohdista ja eri puolilta näytettä tuottaisi hyvää vertailudataa. EDS- ja XPS-mittausten yhteydessä voisi myös kokeilla erilaisia mittauskulmia ja näytteen erilaista asemointia näytealustalle pinnanmuotojen aiheuttaman varjostuksen helpottamiseksi. XPS-mittausten kohdalla myös pidempiä sputrausaikoja voisi olla syytä kokeilla; esimerkiksi artikkelissa [4]

esitellyssä tutkimuksessa kokonaissputrausaika oli lopulta yli 2,5 h, kun taas tässä työssä yhteen mittauspisteeseen tehtyjen sputrausten kokonaisaika oli vain muutamia minuutteja. Toki pidemmät ja tehokkaammat sputraukset myös vahingoittavat näytettä enemmän.

Näytteistä saataisiin varmasti paljon uutta tietoa myös uusia mittausmenetelmiä käyttäen. Etenkin näytteen sisäosien tutkimiseen soveltuvien menetelmien avulla saataisiin tarkempaa tietoa näytteen alkuperäisestä alkuainekoostumuksesta ja siitä, miten paljon materiaali on pinnalta muuttunut. Mikäli näytteistä olisi mahdollista lohkaista materiaalia tai porata näytteen sisäosiin ulottuva reikä, myös tässä työssä käytettyjen menetelmien avulla voitaisiin mitata alkuainekoostumusta ja sen muutoksia syvyyden funktiona huomattavasti kattavammin. Käytännössä tässä työssä käytetyillä laitteistoilla ei todennäköisesti saataisi riittävän vahvaa signaalia kapeasta, poratusta reiästä seinämien varjostuksen takia, mutta näytteestä poistettua materiaalia mittaamalla analyysi voisi onnistua. Porattavan reiän koko määräytyisi sen mukaan, paljonko materiaalia analyysiin tarvittaisiin. Arkeologisia näytteitä tutkittaessa on kuitenkin huomioitava niiden intrinsinen arvo, eikä näytettä merkittävästi tuhoavia mittaustekniikoita tule käyttää kevyin perustein. Huolellisella suunnittelulla tämäntyyppisen mittauksen toteuttaminen voisi kuitenkin olla mahdollista.

Viitteet

- [1] S. L. Olsen, *Applications of Scanning Electron Microscopy in Archaeology*, Advances in Electronics and Electron Physics **71**, 357 (Academic Press, 1988).
- [2] E. Frahm, *Scanning Electron Microscopy (SEM): Applications in Archaeology*, Encyclopedia of Global Archaeology, 6487 (Springer, 2014).
- [3] V. Lyubomirova, R. Djingova ja I. Kuleff, *Archaeometry* **57**, 677 (2015).
- [4] G. M. Ingo, E. Angelini, T. D. Caro, G. Bultrini ja A. Mezzi, *Surface and Interface Analysis* **36**, 871 (2004).
- [5] E. Holmqvist, A. Wessman, I. Mänttäre ja Y. Lahaye, *Journal of Archaeological Science: Reports* **26**, 101854 (2019).
- [6] G. Haggrén, P. Halinen, M. Lavento, S. Raninen ja A. Wessman, *Muinaisuutemme jäljet : Suomen esi- ja varhaishistoria kivikaudelta keskiajalle* (Gaudeamus, 2015).
- [7] H. Ranta ja T. Tenhunen, *Arkeologia Suomessa - Arkeologi i Finland 2009-2010* (Museovirasto, 2015).
- [8] J. Ahola, Frog ja C. Tolley, *Fibula, Fabula, Fact: The Viking Age in Finland* (SKS Finnish Literature Society, 2014).
- [9] M. Huurre, *9000 vuotta Suomen esihistoriaa*, 5 ed. (Otava, 1995).
- [10] J. Goldhahn ja T. Oestigaard, *Smith and Death - Cremations in Furnaces in Bronze and Iron Age Scandinavia*, Facets of Archaeology: Essays in honour of Lotte Hedeager on her 60th birthday, 215 (Institutt for arkeologi, konservering og historiske studier, Universitetet i Oslo, 2008).
- [11] J. I. McKinley, *Cremations: Expectations, Methodologies and Realities*, Burial Archaeology: Current Research, Methods and Developments, 65 (British Archaeological Reports, 1989).
- [12] P.-L. Lehtosalo-Hilander, *Euran puku ja muut muinaisvaatteet* (Euran Muinaispukeutumiskunta, 2001).
- [13] E. Kivikoski, *Die Eisenzeit Finnlands - Bildwerk und Text* (Weilin+Göös, 1973).
- [14] *Maasta Museoon - Arkeologisten Materiaalien Vaurioituminen Maaperässä ja Käsittely Kentällä* (Suomen Kansallismuseon Konservointilaitos, 2008).
- [15] S. Hansen, *Eurasia Antiqua* **23**, 139 (2017).
- [16] Finna.fi-hakupalvelu: Pronssiriipus KM38535:9. <https://www.finna.fi/Record/museovirasto.1F7788CC91606C7EE259AF4807BC2B08>. Luettu 17.11.2022.

- [17] Finna.fi-hakupalvelu: Pronssiriiipus KM38535:8. <https://www.finna.fi/Record/museovirasto.4ED0DB525E4DE257EFBA353C39A2CF23>. Luettu 17.11.2022.
- [18] Finna.fi-hakupalvelu: Soikea kupurasolki KM38535:7. <https://www.finna.fi/Record/museovirasto.3841B4F86BA81ADDCEF96BE3CE9F6684>. Luettu 19.11.2022.
- [19] Maanmittauslaitos - Karttapaikka. <https://asiointi.maanmittauslaitos.fi/karttapaikka/>. Luettu 17.11.2022.
- [20] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (Springer, 2018).
- [21] J. C. Vickerman ja I. S. Gilmore, *Surface Analysis – The Principal Techniques*, 2 ed. (John Wiley & Sons, 2009).
- [22] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. Henry, J. Scott ja D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, 2018).
- [23] *Apreo User Operation Manual Revision A* (Thermo Fisher Scientific Company, 2018).
- [24] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol ja K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, 1992).
- [25] M. Sardela, *Practical Materials Characterization* (Springer, 2014).
- [26] D. Briggs ja M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1983).
- [27] *The Vacuum Technology Book* (Pfeiffer Vacuum, 2013), Vol. 2.
- [28] K. Jousten, *Handbook of Vacuum Technology*, 2 ed. (Wiley-VCH Verlag, 2016).
- [29] *CRC Handbook of Chemistry and Physics - Internet Version*, 96 ed., toimittanut W. M. Haynes, T. J. Bruno ja D. R. Lide (CRC Press, 2016).
- [30] Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials 2016: Cu-Sn Binary Phase Diagram 0-18 at.% Sn. http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0907335. Luettu 24.11.2022.
- [31] Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials 2016: Cu-Pb Binary Phase Diagram 0-100 at.% Pb. https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0108091. Luettu 24.11.2022.
- [32] D. A. Scott, *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation* (Getty Publications, 2002).

- [33] G. Sposito, *Geochemistry in Soil Science*, Encyclopedia of Soil Science, 283 (Springer, 2008).
- [34] S. B. Heymsfield, M. Waki, J. Kehayias, S. Lichtman, F. A. Dilmanian, Y. Kamen, J. Wang ja R. N. Pierson, *The American Journal of Physiology* **261**, E190 (1991).
- [35] K. Buddhachat, S. Klinhom, P. Siengdee, J. L. Brown, R. Nomsiri, P. Kaewmong, C. Thitaram, P. Mahakkanukrauh ja K. Nganvongpanit, *PLOS One* **11**, e0155458 (2016).
- [36] A. Gharib, M. A. Maher, S. H. Ismail ja G. G. Mohamed, *International Journal of Archaeology* **7**, 47 (2019).
- [37] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 7220, 1H-Benzotriazole. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1H-Benzotriazole>. Luettu 19.12.2022.
- [38] Thermo Fisher Scientific, Materials Science, Table of Elements: X-ray photoelectron spectroscopy of atomic elements. <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>. Luettu 24.11.2022.