

A HENCIDAI RÉZKORI ARANYKINCSEN VÉGZETT PIXE VIZSGÁLATOK TANULSÁGAI

EXPERIENCES OF THE PIXE ANALYSES PERFORMED ON THE COPPER AGE GOLD TREASURE OF HENCIDA

CSEDREKI LÁSZLÓ¹, DANI JÁNOS²

¹ MTA Atommagkutató Intézete (ATOMKI) Ionnyaláb-alkalmazások Laboratórium, 4026 Debrecen, Bem tér 18/c

² Déri Múzeum, 4026 Debrecen, Déri tér 1.

E-mail: csedreki@namafia.atomki.hu; dani@derimuz.hu

Abstract

The aim of the examination was to collect basic quantitative and qualitative data about the gold treasure of Hencida to be comparable with other objects for the research on Copper Age gold metallurgy. The series of PIXE measurements described in the article is closely connected to the already available ED-XRF, OM, SEM and FTIR analyses. It was confirmed by the new examination that the samples belong to at least 3 (or possibly 5) different groups based on their composition. The composition of the pendants differs from the elemental composition of the gold mines in the Roşia Montană area, which implies the use of other sources of raw material. The elemental mapping shows homogeneity in the element distribution of pendants, which may be a new piece of evidence for casting. At the same time – beside the XRF analysis – the PIXE examinations also confirmed the production of the various pendants on different occasions and of different raw materials.

Kivonat

A vizsgálatsorozatok célja az volt, hogy a Hencidai aranykincsről kvantitatív és más tárgyakkal összehasonlítható (alap)adatokat szolgáltatasson a rézkori aranyművesség kutatásához. A cikkben leírt PIXE módszerrel történt mérésorozat egy, már elvégzett ED-XRF, OM, SEM, FTIR komplex vizsgálat folytatásának tekinthető. A vizsgálatok során további megerősítést nyert, hogy a minták legkevesebb 3 (vagy 5) csoportba sorolhatók összetétel alapján. A csüngők összetétele eltérést mutat a Verespatak környéki bányák jellemző elem-arányaival szemben, ami más nyersanyagforrás használatát valószínűsíti. Az elemterképezés a csüngők homogén elemeloszlását mutatta, mely további érv lehet az öntéstechnika használata mellett. A PIXE vizsgálat is megerősítette a kincs több alkalommal és nyersanyagból való készítését.

KEYWORDS: GOLD TREASURE OF HENCIDA; COPPER AGE GOLD METALLURGY; PIXE EXAMINATIONS; PROVENANCE INVESTIGATION

KULCSSZAVAK: HENCIDAI ARANYKINC, RÉZKORI ARANYMŰVESSÉG, PIXE VIZSGÁLATOK, PROVENIENCIA VIZSGÁLAT

Rövid bevezetés

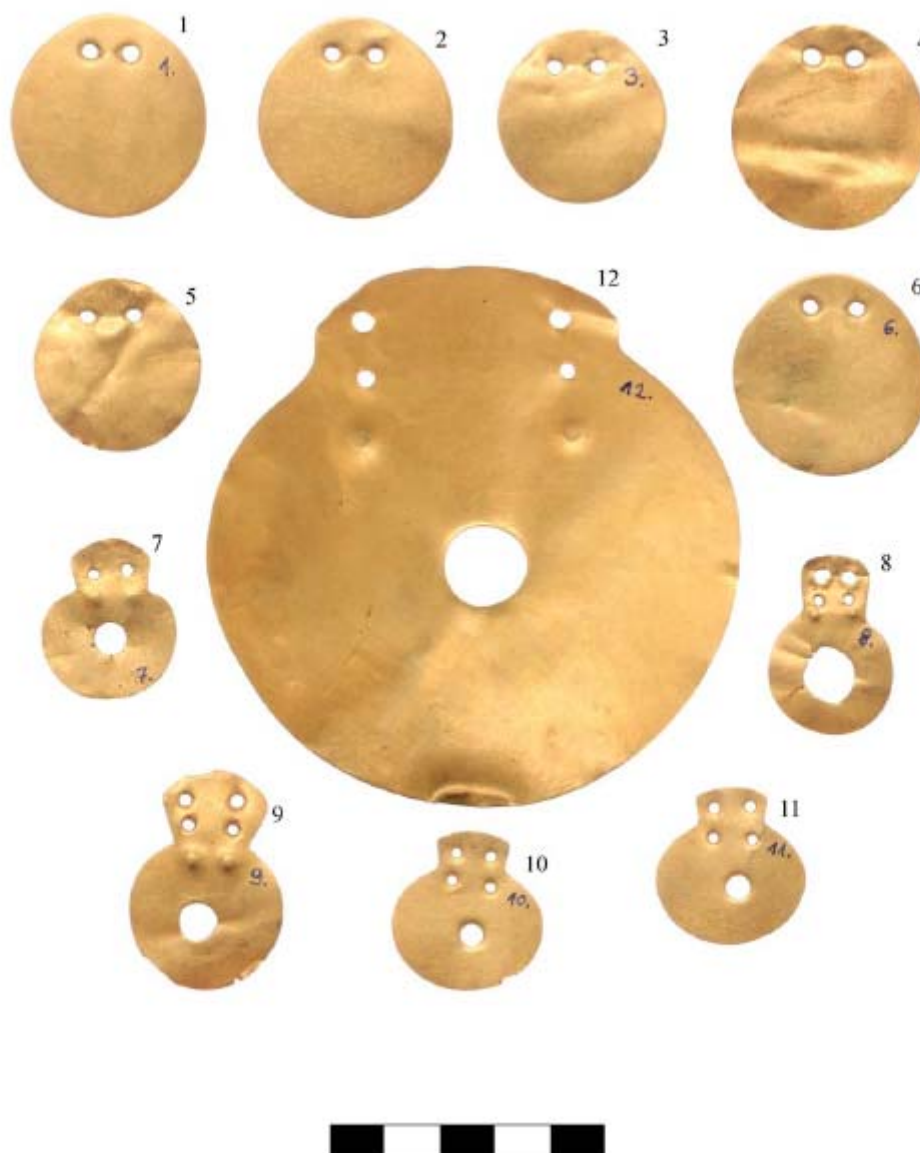
A Hencida határában előkerült 12 db arany csüngőből álló, a kora- és középső rézkor váltásának időszakára keltezhető, feltehetően kultikus okokból elrejtett kincs máig megoldatlan kérdéseket vet fel a régészeti kutatás számára. Az eredeti jelentés szerint az aranykincs 1964 őszén történt mélyszántás során kerülhetett felszínre, de csak 1965. május 10-én találták meg répakapálás során. Ez a kiemelkedő jelentőségű lelet – amint a megtalálásának és a Déri Múzeum régészeti gyűjteményébe való kerülésének körülményei is mutatják – kalandos utat járt be (Csedreki et. al. 2011).

A minták heterogenitása, illetve különböző elemekben való dúsulási helyek keresése céljából választottuk a minta elemterképezésére is alkalmas pásztázó nukleáris mikroszondát. A PIXE mérések másik célja a csüngőkön korábban elvégzett Antimon targetes ED-XRF berendezés által nem érzékelt, ill. a fő összetevőként szereplő Au spektruma által esetlegesen elfedett elemek felderítése volt. Olyan kis koncentrációban (ppm) jelentkező nyomelemek

kimutatását is reméltük, amelyek karakterisztikusak lehetnek a tárgyak nyersanyagaként szolgáló arany származási helyére vonatkozóan.

A mérési módszer leírása

A kincs 12 darab aranylemez-ékszerből (valójában csüngők) áll, melyek mérete változó: 1 nagyobb (kb. tenyérnyi korong) és 11 db kisebb (kb. 3-5 cm-es) darab (**1. ábra**). A tárgyakon a korábbi műszeres analitikai vizsgálatok (ED-XRF, OM, SEM, F-TIR) mellett az MTA-ATOMKI-ban található pásztázó nukleáris mikroszondán végeztünk elemanalitikai méréseket Részecske Indukált Röntgen Emissziós (PIXE) módszer segítségével, amely széleskörűen alkalmazható a legkülönbözőbb régészeti tárgyak gyors és pontos roncsolásmentes analitikai vizsgálatában (Demortier 1996, 2005, Ben Abdelouahed et al. 2010). A minta heterogenitása, illetve különböző elemekben való dúsulási helyek keresése céljából választottuk a minta elemterképezésére is alkalmas pásztázó nukleáris mikroszondát.



1. ábra: Hencidai aranykincs

Fig. 1.: The gold treasure of Hencida

A PIXE mérések másik célja az Antimon targetes ED-XRF berendezés által nem érzékelt, ill. a fő összetevőként szereplő Au spektruma által esetlegesen elfedett elemek felderítése volt. Olyan kis koncentrációban (ppm) jelentkező szennyező- és nyomelemek kimutatását is reméltük, amelyek karakterisztikusak lehetnek a tárgyak nyersanyagaként szolgáló arany származási helyére vonatkozóan.

A kísérleti berendezés egy ultra vékony ablakú (SUTW) és egy hagyományos Be ablakú Si (Li) röntgen detektort foglal magában. A csüngők fő összetevői (az arany és ezüst) mellett lévő könnyű elemek legnagyobb részt korrózióként voltak jelen. Emiatt az összetétel meghatározásánál a Be ablakos detektor által gyűjtött spektrumokat használtuk fel. A röntgen detektor Gresham típusú, 30 mm²-es ablak területtel. Az energia feloldása 136 eV (5.6 KeV-on) és a nyaláb irányhoz képest 135 fokos szögben van elhelyezve. A kísérleti berendezés részletes leírása megtalálható a

szakirodalomban (Uzonyi et al. 2001, Kertész et al. 2005). A szimultán gyűjtött spektrum kiértékelésre a GUPIX szoftvert használtuk. A méréseket 3.5 MeV proton energián végeztük, PIXE módszer érzékenységét, illetve a közepes rendszámú elemekre vonatkozó röntgen hozamok növelése miatt. A tipikus mérési idők 2400 másodpercesek voltak, amelyek megfelelnek 0,6 mikroC begyűjtött töltésnek. A tipikus nyaláb áram 250 pA volt. A pásztázási méretek 1,5-1,5 mm 3,5 MeV -en.

A csüngők vizsgálata során megállapítottuk, hogy homogén összetételűek és a szennyeződéstől eltekintve nem található elemdúsulás a felső néhány 10 mikronos rétegben, ahonnan a berendezés az információt nyeri.

A mérési eredmények értelmezése

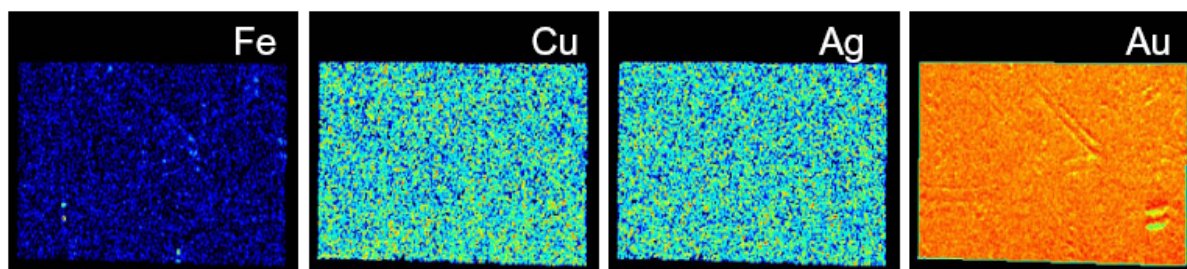
Az **1. táblázat** tartalmazza a PIXE mérésekből meghatározott elemkoncentrációkat ppm mennyiségben.

1. táblázat: Hencidai aranykincseken végzett PIXE vizsgálatok eredményei**Table 1.** Results of the PIXE examination of the Hencida treasure

	Fe		Cu		Ag		Pt		Au		Tl	
Sorszám	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.
1	800.2	2.9	1935.3	1.5	78604.0	0.8	2719.7	6.3	913575.3	0.1	1141.0	11.1
2	1018.8	2.1	1749.5	1.3	70107.0	0.7	2751.0	5.1	922059.0	0.1	1188.5	8.7
3	1008.8	2.1	29392.5	0.3	72315.0	0.7	3385.5	6.3	891813.5	0.1	1199.0	8.9
4	925.0	2.1	2034.0	1.1	73945.5	0.6	2609.0	5.1	918399.0	0.1	1158.2	8.8
5	1350.0	1.8	2240.5	1.1	93673.5	0.6	2408.5	6.0	898027.5	0.1	1118.0	9.6
6	1217.3	1.7	1847.0	1.2	71669.0	0.6	2433.0	5.4	920557.7	0.1	1087.0	8.8
7	1307.5	1.7	1818.0	1.3	79061.0	0.6	2680.5	5.3	912818.0	0.1	1171.5	8.8
8	1588.5	1.6	1867.5	1.3	81573.5	0.6	2522.5	5.8	909792.5	0.1	1200.0	9.0
9	961.1	2.0	2239.0	1.0	82842.0	0.6	2476.5	5.3	909206.0	0.1	1157.0	8.2
10	1237.6	1.9	32238.0	0.3	74501.0	0.6	3225.5	6.2	886734.0	0.1	1099.5	8.8
11	1732.0	1.7	7125.5	0.7	66485.5	0.8	2810.0	6.7	919537.5	0.1	1396.5	8.6
12	1267.7	1.6	1528.0	1.1	60855.0	0.6	2583.5	4.2	931560.0	0.1	1067.5	7.7
LOD (ppm)	<19.2		<24		<106		<1378		<134		<484	

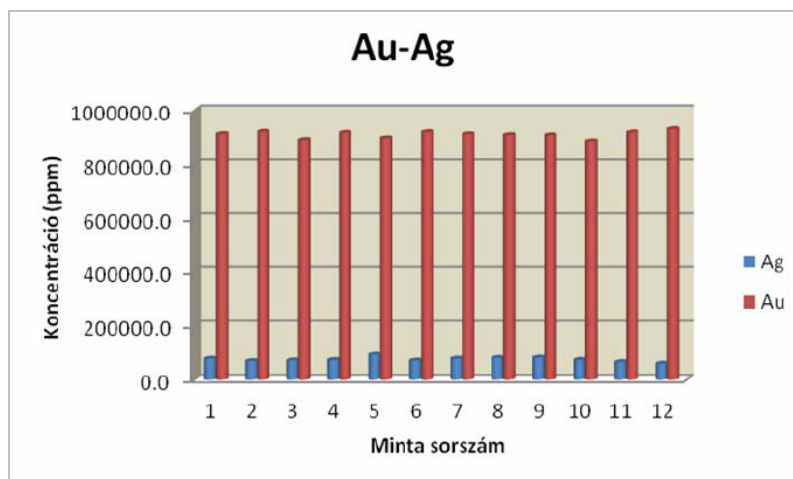
1. táblázat, folyt.**Table 1., cont.**

	Ti		Cr		Mn		Ni		Ga		As		Bi	
Sorszám	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.	Conc. (ppm)	%Fit err.
1	90,1	74,5	104,5	26,9	85,7	24,9	120,5	10,8	177,0	14,5	269,7	13,2	204,5	54,9
2	76,5	59,2	95,1	25,3	64,8	29,3	116,6	9,2	175,6	12,1	300,2	9,6	333,8	26,5
3	75,7	58,5	221,4	12,0	78,5	23,6	157,0	9,2	158,6	17,0	246,2	11,9	219,6	41,6
4	<43,6		146,0	15,7	81,9	23,9	125,9	8,3	183,2	10,9	293,7	9,5	242,7	35,0
5	217,9	19,5	135,5	17,6	49,4	39,2	126,3	8,9	185,3	11,8	283,4	10,5	266,0	34,9
6	138,1	29,2	144,4	16,0	<31		145,9	7,0	195,8	9,8	246,0	11,4	216,2	43,1
7	183,6	23,6	122,8	19,2	72,2	25,9	119,0	9,2	184,1	11,4	257,0	11,6	152,0	63,6
8	162,7	28,8	173,8	16,6	68,3	29,4	149,1	7,9	166,8	13,0	310,9	9,9	325,5	29,0
9	77,8	67,1	110,5	20,6	86,2	19,8	114,1	8,8	162,9	12,0	259,1	10,3	218,2	38,3
10	83,6	114,8	125,9	17,9	65,8	26,5	130,8	9,2	178,5	14,0	239,2	11,2	235,9	46,7
11	96,6	55,1	126,4	20,7	50,1	39,9	139,1	9,5	184,5	14,7	300,6	11,1	188,2	54,7
12	96,3	35,6	235,1	9,9	77,9	18,1	167,3	5,8	184,9	8,9	245,2	9,4	191,5	37,2
LOD (ppm)	<43,6		<27		<31		<13,2		<28,1		<35,4		<118	



2. ábra: Pásztázó nukleáris mikroszondán készített elem térképek

Fig. 2.: Elemental maps based on scanning nuclear microprobe measurements



3. ábra: Leletek arany- és ezüst-eloszlása

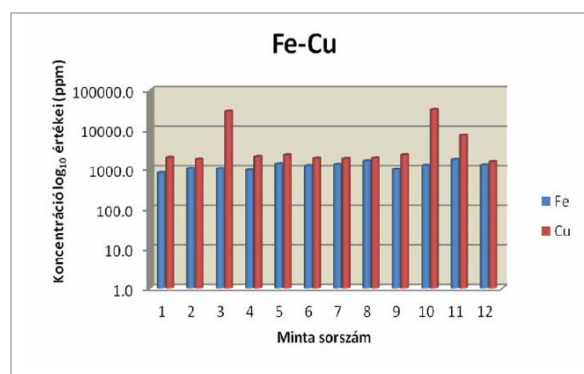
Fig.3.: Distribution of gold and silver in the finds

A **2. ábra** egy tipikus mérési helyen felvett elem térképeket tartalmaz, amelyeken jól látszik, hogy a vizsgált terület elemeloszlás szempontjából homogénnek tekinthető.

A fő összetevőnek tekinthető arany és ezüst eloszlása a tárgyakban nagyon hasonló. Az arany koncentráció 88,6-93,13% között változik, míg az ezüst koncentrációja 6,08-9,36% közötti. A fő alkotók mintánkénti aránya viszonylag kis eltérést mutat (**3. ábra**), ami egységes készítést feltételezne.

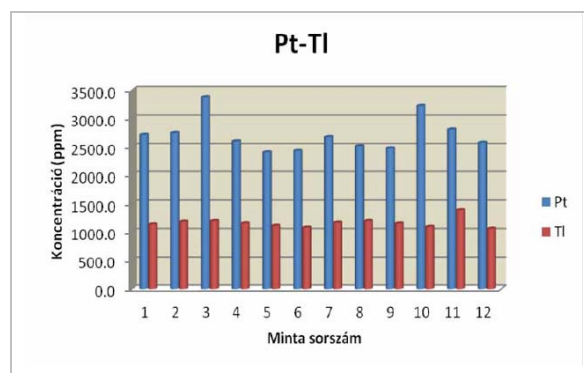
A csüngők mellékalkotónyi mennyiségben található Fe, Cu, Pt, Tl koncentrációit összehasonlítva megállapítható, hogy a 3., 10., 11. minta magasabb Cu-Pt tartalmú. A 3. és 10. minta hasonló összetétele miatt feltételezhetően ezek a csüngők egy öntésből készülhettek (**4-5. ábra**).

A nyomelemek alapján nehéz további csoportokat megkülönböztetni (**6. ábra**), ezért statisztikai vizsgálat segítségével próbáltunk végső választ adni arra, hogy a csüngők hány öntésből származhatnak.



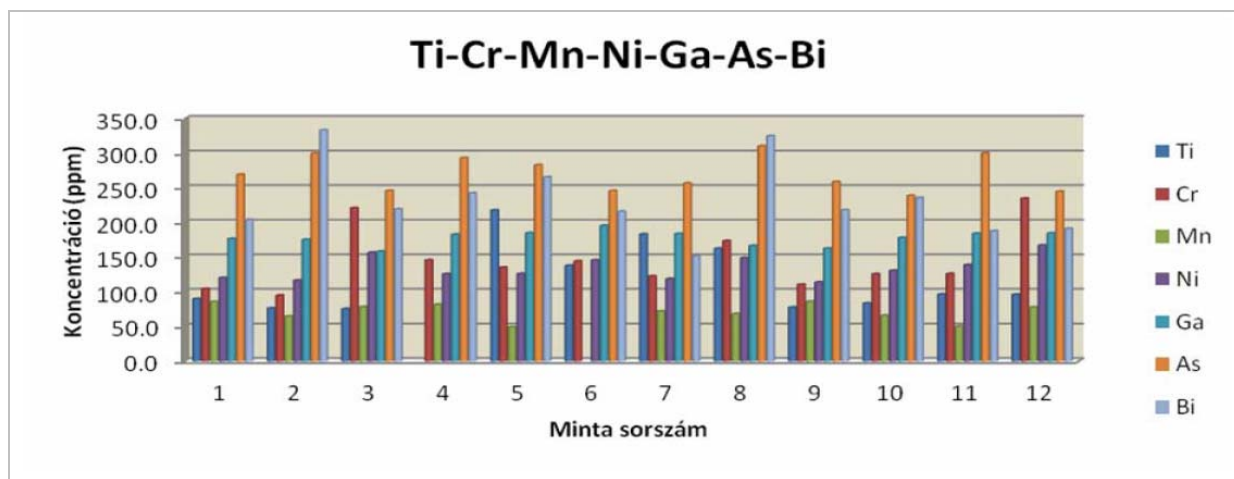
4. ábra: Vas és réz koncentrációk

Fig. 4.: Concentration of iron and copper in the finds



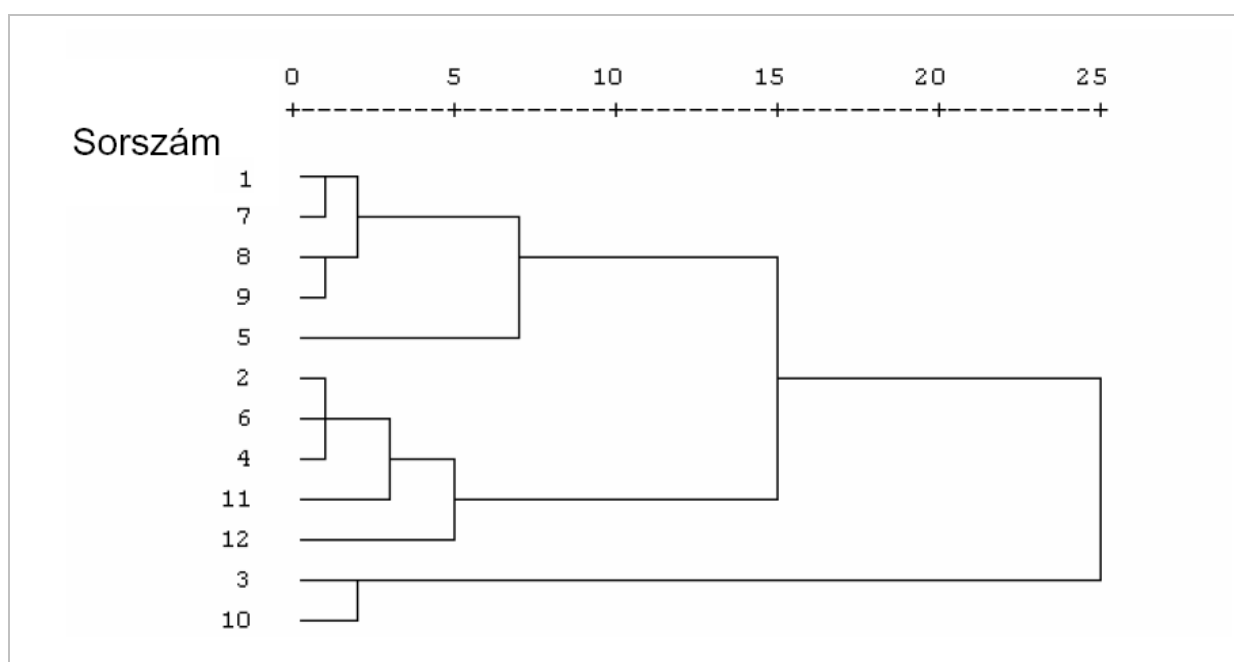
5. ábra: Platina és tallium koncentrációk

Fig. 5.: Concentration of platina and tallium in the finds



6. ábra: Nyomelem koncentrációk

Fig. 6.: Concentration of trace elements in the finds



7. ábra: Az adatokon végzett hierarchikus- klaszter analízis eredménye

Fig. 7.: Results of the Hierarchical-Cluster analysis carried out on the data

Az adatokon végzett hierarchikus-klaszter analízis alapján (**7. ábra**) a mintákat legalább 2 különböző nyersanyagból készítették, ahogy azt az előző vizsgálatok már kimutatták, de feltételezhető a 3 (esetleg 5) egymástól kissé különböző nyersanyagból történő készítés is, amit a tárgyak külső morfológiai jegyei is alátámasztanak. A különböző nyersanyagok jelen esetben különböző készítési időpontokat is feltételeznek (Csedreki et al. 2011).

További vizsgálatok eredményei

Az ED-XRF mérések választ adtak a minták elemösszetételére vonatkozó kérdésre, ez alapján elmondhatjuk, hogy magas 89-93 % aranytartalmú

tárgyakról van szó. Az arany mellett fő összetevőként 5,2-8,5% mennyiségben van jelen az ezüst, továbbá kísérő elemként változó koncentrációban vas és réz mutatható ki. A főösszetevők alapján a csüngők nagy része hasonló összetételű, amely alól - első ránézésre is - a 3. és 10. sorszámú lelet kivétel, a 3 tömegszázalék feletti réz koncentrációnak köszönhetően. Ezt, az elemösszetétel alapján, két karakterisztikusan elkülönülő csoportra való felosztást támasztja alá az adatokon végzett hierarchikus klaszter analízis is (Csedreki et al. 2011, 3. ábra).

A felületen elvégzett optikai mikroszkópos (OM) és scanning elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok további információkat nyújtottak a tárgyak

használatára és bizonyos (1., 3., 6. és 8. sorszámú) csüngők hátlapján látható vörösesbarna anyagra vonatkozóan. A csüngőkön lévő lyukak részletes OM vizsgálata alapján feltételezhető, hogy ezeket a tárgyakat viselték, illetve a ruhára, testre való rögzítést valamilyen rögzítőfonal segítségével oldották meg. Erre utal a lyukakon megfigyelhető egyirányú kopási felület.

A vörösesbarna színű lerakódás OM vizsgálata alapján elmondható, hogy az valamilyen oxidálódott, folyékony formában a felületre került és megszilárdult anyag, amely feltételezhetően a megtalálást megelőzően került az aranytárgyakra. Ezt a SEM vizsgálatok a következőkkel egészítették ki: Az ismeretlen bevonat valamilyen oxid lehet, amelynek az aranyrétegen mért vastagsága 10 mikron körüli. A bevonat röntgenspektruma alapján legnagyobb mennyiségben O-t, Si-ot és Al-ot tartalmaz, emellett kísérő elemként Na, Mg, K, Ca és a Fe fordul elő. Az összetétel alapján feltételezhető volt, hogy az anyag a szilikátok csoportjába tartozik. Az ismeretlen vörösesbarna anyag azonosításához a fentiek mellett FTIR-spektroszkópiai vizsgálat is készült, amely igazolta, hogy a vizsgált arany csüngők hátoldalán lévő barnászörös színű anyagmaradványt legnagyobb részben okker festék alkotja. További eredményként megállapítható volt, hogy az egyes csüngőkön lévő okker festékek kémiai összetétele egymással megegyezik, valamint, hogy az okker pigment mellett jellegzetes összetételű kísérő anyag jelenléte nem mutatható ki. (Csedreki et al. 2011).

Eredmények és következtetések

Az ED-XRF vizsgálatokhoz hasonlóan a PIXE analízis sem mutatta ki a csüngőkben a híres erdélyi Verespatak (Roşia Montană) környéki bányák érceiben meglévő magas (általában 20-25% közötti) ezüst (Ag) tartalmát, illetve az ottani ércelőfordulásokra jellemző tellúr (Te), antimonit (Sb) nyomelemeket (Hauptmann-Rehren-Pernicka 1995, Table 2, 379; Lehrberger 1995, 136; B. Constantinescu 2008). A higany és irídium tartalom a csüngőkben kimutatási határ alatt voltak, ezért ezen elemeket a proveniencia vizsgálatban nem tudtuk felhasználni. Mindezek alapján feltételezhetjük, hogy a hencidai kincs nyersanyagául szolgáló arany nem Verespatak környékéről („Aranyégyszög”) származik. A nyersanyagforrás felderítését újabb - feltételezhetően őskori használatot (is) mutató - ércelőhelyek összehasonlító vizsgálataitól remélhetjük.

Az ón (Sn) hiánya továbbra is kizárja azt a lehetőséget, hogy a csüngők nyersanyagául szolgáló arany (folyók medréből származó) mosott arany lenne (Hartmann 1968, 20)

Bár a kincs ilyen jellegű készítésechnikai vizsgálataira még nem került sor, a várnai temető hasonló tárgyain végzett metallurgiai vizsgálatok (Echt-Thiele-Ivanov 1991) alapján feltételezhetjük, hogy a hencidai csüngők is öntéssel készülhettek. Erre utalhat a csüngők sima, felpolírozott előlapjával szemben a hátoldalak mikroszkóp alatt jól látható finom szemcsézettsége is.

Az XRF vizsgálatok eredményeit finomítva a PIXE a 11. számú csüngő magasabb réz (Cu) tartalmát is kimutatta, így megerősítette azt a feltételezést, hogy ez a 3. és 10. csüngővel külön csoportot alkotva feltehetőleg a többi csüngőtől eltérő nyersanyagból készült.

Az XRF vizsgálatok alapján feltételezett további nyersanyagcsoportok létezését, vagyis a kincs heterogenitását a PIXE analízis által kimutatott egyéb nyomelemek eltérő koncentrációja is igazolni látszik. Ez tovább erősíti azt a feltételezést, amely szerint a kincs 12 db csüngője nem egyszerre, egy időben készülhetett. Ezt egészítette ki a hierarchikus-klaszter analízis, mely szerint feltételezhető a 3 (vagy 5) öntésből való származás, amit a tárgyak tipokronológiai vizsgálatai is alátámasztanak.

A PIXE vizsgálatok a protonnyaláb kis áthatoló képessége miatt bizonyos elemekre (pld. Fe) az XRF-eredményeknél alacsonyabb koncentrációkat mértek.

A kiértékelő program által számolt kimutatási határok szerint a minták Sn tartalma 260 ppm alatti, Sb<220 ppm, Te<110 ppm, Hg<1000 ppm, Pb<150 ppm alatti.

Néhány csüngő hátoldalán megmaradt, immár fizikai vizsgálatokkal is kimutatott okkerfesték a kincs jelentésére, használatára vonatkozó alapvetően új információt szolgáltatott: joggal feltételezhető, hogy a kincset kultikus szertartások során használhatták és hasonló körülmények között kerülhetett sor elrejtésére.

Összefoglalás

A hencidai rézkori aranykincs csüngőinek PIXE vizsgálata újabb, az XRF analízist jól kiegészítő, adatokkal szolgált azok nyom- és szennyezőelemeire vonatkozóan. A fent részletezett eredmények arra utalnak, hogy a kincs egyértelműen heterogén a csüngők készítése során felhasznált nyersanyag szempontjából. Az egyes mintákban rendkívül kis koncentrációban kimutatott jellegzetes nyomelemek (Te, Ir, Hg) nem támasztják alá a nyersanyag Verespatak környékéről való származását.

Irodalom

- CONSTAN-TINESCU, B., BUGOI, R., COJOCARU, V., RADTKE, M., CALLIGARO, T., SALOMON, J., PICHON, L., RÖHRS, S., CECCATO, D., OBERLÄNDER-TÂRNOVEANU, E. (2008): Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification – The case of Carpathian (Transylvanian) gold and of Dacian bracelets, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266** 2325–2328.
- BEN ABDELOUAHED, H., GHARBI, F., ROUMIÉ, M., BACCOUCHE, S., BEN ROMDHANE, K., NSOULI, B., TRABELSI, A. (2010): PIXE analysis of medieval silver coins, *Elsevier Material Characterisations* **61** 59–64.
- CSEDREKI L., DANI J., KIS-VARGA M., DARÓCZI L., SÁNDORNÉ KOVÁCS J. (2011): A hencidai aranykincs interdiszciplináris vizsgálatai (új szempontok, új eredmények). *A Debreceni Déri Múzeum Évkönyve 2010* 35–52.
- DEMORTIER, G. (1996): Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **113** 347–353.
- ECHE, R., THIELE, W.-R., IVANOV, I. S. (1991): Untersuchungen zur kupferzeitlichen Goldverarbeitung. In: *Die Kupferzeit als historische Epoche. Symposium Saarbrücken und Otzenhausen 6-13.11.1988*. Hrsg. von: Lichardus, J., Bonn, 633–691.
- HARTMANN, A. (1968): Spektralanalytische Untersuchungen bronzzeitlicher Goldfunde des Donauraumes. *Germania* **46/1** 19–27.
- HAUPTMANN, A., REHREN, TH., PERNICKA, E. (1995): The composition of gold from the ancient mining district of Verespatak/Roşia Montană, Romania. In: *Prehistoric gold in Europe. Mines, metallurgy and manufacture*. Ed. by Morteani, G. & Northover, J. P., Dordrecht-Boston-London, 369–381.
- KERTÉSZ, ZS., SZIKSZAI, Z., UZONYI, I., SIMON, A., KISS, Á. Z. (2005): Development of a bio-PIXE setup at the Debrecen scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **231** 106–111.
- LEHRBERGER, G. (1995): The gold deposits of Europe: An overview of the possible metal sources for Prehistoric gold objects. In: *Prehistoric gold in Europe. Mines, metallurgy and manufacture*. Ed. by Morteani, G. & Northover, J. P., Dordrecht-Boston-London, 115–144.
- UZONYI, I., RAJTA, I., BARTHA, L., KISS, Á. Z., NAGY, A. (2001): Realization of the simultaneous micro-PIXE analysis of heavy and light elements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **181** 193–198.

