

Aranyozás és ezüstözés vizsgálata felületi anyagvizsgálati
módszerekkel középkori ékszereken

Török András

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	4
Röntgenfluoreszcens spektrometria	4
A vizsgált leletanyag	7
Felületkezelések a középkorban.....	9
Aranyozás.....	9
Ezüstözés	10
Ónozás	12
Anyagvizsgálati eredmények	13
Diszkusszió.....	17
Összegzés	18
Irodalomjegyzék.....	20
Mikroszkópos képek	25
Mérési adatok	28
Az első méréssorozat eredményei	28
A második méréssorozat eredményei.....	29
Ökörfejes gyűrű.....	29
Aranyozott rézsarkantyú	29
Vas sarkantyútaréj	30
S-végű karikaékszerek.....	31
Ametisztberakásos ezüstgyűrű	34

Köszönetnyilvánítás

A dolgozat elkészítéséhez rengeteg segítséget kaptam, amelyek nélkül a dolgozat sosem készülhetett volna el. Szeretném megköszönni Czajlik Zoltánnak, hogy folyamatos tanácsaival, segítségével és szervezésével hozzájárult a dolgozat folyamatos előre haladásához. Szeretném megköszönni Maróti Boglárkának az Energiatudományi Kutatóközpontban végzett XRF méréseket, és az ehhez kapcsolódó fejezetek többszöri átolvasását, kiegészítését. Köszönettel tartozom Nagy Szabolcs Balázsnak, aki amellet, hogy a leletanyagot biztosította, nagy segítségemre volt a tárgyak értelmezésében, a párhuzamkeresésben és a vártörténeti részek megírásában. Szintúgy köszönettel tartozom Szathmári Katának, aki a mikroszkópos képek elkészítésében segített, amely nélkül több következtetés is gyengébb lábakon állt volna.

Bevezetés

Dolgozatomban azt szeretném bemutatni, hogy milyen fontos szerepe lehet a felszíni anyagvizsgálati módszereknek a régészeti anyagi kultúra kutatása szempontjából. Ennek szemléltetéséhez összesen nyolc darab, mesterszakos és alapszakos szakdolgozatomból átemelt, a középkori Bánd-Essegvár lelőhelyről származó kiemelkedő értékű tárgy anyagvizsgálati eredményeit, és az ezekből levont következtetéseket fogom ismertetni. Bánd-Essegvár egy változatos birtokosi háttérrel rendelkező erősség, amely 1279 és 1309 között épült, és a 15-16. század fordulóján veszítette el a jelentőségét.¹ Több, a dolgozat során bemutatott tárgy is a várdomb északi részén lévő templom körüli temetőben került feltárássra; a temető a 12. század végétől kezdve működött, a vár biztosan pedig csak a 15. század elején terjeszkedett át a várdomb ezen részére.² A tárgyak vizsgálatához zoom sztereómikroszkópot, illetve kézi XRF készüléket használtunk, amelyekkel a tárgyak felszínéről nyertünk értékes információkat. Ezen információk segítségével a tárgyak pontosabb értelmezése vált lehetővé, ami az egész lelőhely interpretációjára vonatkozólag is hasznos adatokat szolgáltatott.

Röntgenfluoreszcens spektrometria

A röntgenfluoreszcens spektrometria, angol nevén X-Ray Fluorescence (röviden XRF) Spectrometry egy roncsolásmentes elemanalitikai módszer. Alapelve a következő: a vizsgált tárgyra röntgensugárzást bocsájtok, amellyel kiütjük a minta atomjainak legbelső héjelektronját, így annak a helyén hiány, másnéven vakancia keletkezik. A röntgenfluoreszcencia az a jelenség, amikor a képződött vakanciát egy külső, nagyobb energiájú elektronhéjról származó elektron tölti be, és a két elektronhéj energiakülönbségének megfelelő karakterisztikus röntgenfoton keletkezik. Ugyanakkor a röntgenfluoreszcencia nem minden esetben következik be, egy sugárzásmentes átmenettel Auger-elektron is keletkezhet, ebben az esetben pedig a röntgenfluoreszcencia hiányából kifolyólag nem kapunk adatot az adott atomról. A röntgenfluoreszcencia valószínűsége a rendszám növekedésével együtt nő, K héjionizáció esetén hozzávetőlegesen 30-as rendszámnál egyenlő az Auger-elektron

¹ RAINER 2008; HORVÁTH 2002.

² A vár történetéről és felépítéséről, a 2017 óta a helyszínen zajló ásatsok eredményeiről Nagy Szabolcs Balázs több publikációban is beszámolt, ezek közül a legfrissebbek: NAGY 2021, NAGY 2023.

kibocsátásának valószínűségével.³ Ez azt jelenti, hogy a kisebb rendszámú elemek korlátozottan, a 12-es rendszámnál kisebb elemek pedig a röntgensugárzás kicsi energiája miatt egyáltalán nem kutathatók hordozható eszközökkel, mivel a sugárzás elnyelődik a minta és a detektor közötti légrétegben.⁴ Ezentúl a módszer másik, jelentős hátránya, hogy a röntgenbesugárzás csak a tárgyak legfelső rétegébe hatol be – kézi eszközöknél ez általában pár 10 mikrométeres behatolási mélységet jelent –, vagyis régészeti tárgyak esetében sokszor csak a legfelső, korrodációs termékekben vagy különböző szennyeződésekben gazdag rétegekről ad információt megfelelő mintaelőkészítés hiányában.

Röntgenfluoreszcencia elvén működő műszereket már a 60-as évektől kezdve használnak archeometallurgiai célokra.⁵ Ezek nagyméretű, laboratóriumi műszerek voltak, amelyek ugyan elméletileg természetesen roncsolásmentesek voltak, a mintakamra kis mérete korlátozta a mintavételezés nélkül vizsgálható tárgyak spektrumát. Az első hordozható készülékek (pXRF-portable XRF) a 70-es években jelentek meg, amelyekkel lehetőség nyílt a tárgyak roncsolásmentes vizsgálatára mérettől függetlenül.⁶ Ezek az eszközök ugyanakkor a folyékony nitrogénes hűtésük és nagy tömegük (minden tartozékukkal együtt akár 30kg-osak is lehettek) miatt még csak korlátozottan voltak hordozhatók.⁷ A következő lépcsőfok a kézi (HHpXRF – Hand-Held portable XRF) készülékek megjelenése volt. Ez a 20. század végén következett be a Si-PIN és Si-Drift detektorok, a kis helyet igénylő röntgensövek és a termoelektromos (Peltier) hűtés következtében.⁸ A kézi XRF eszközök megítélése kifejezetten ellentmondásos lett az anyagvizsgálattal foglalkozó régészek körében. Egyfelől, roncsolásmentesen szolgáltat szinte azonnali, nyomelemekre is kiterjedő eredményeket, és akár terepen is alkalmazható, így az archeometallurgia forradalmát várták az eszköztől. Másfelől azonban komoly kételyek is felmerültek. Egyrészt, megkérdőjelezték a műszerek pontosságát⁹: a kis energiájú röntgensövekkel tényleg képesek ezek az eszközök százalék alatti pontossággal anyagösszetételt meghatározni? Több kutatásban is vizsgálták a műszerek pontosságát, amelyek alapján kijelenthető, hogy a kézi XRF pontossága – ugyan nem mérhető össze a nagyműszerekével természetesen – nem problémás. Ebben fontos szerepet játszanak a gyári

³ OSÁN ET AL. 2006, 354-355; MAY 2020, 231-232; BEZUR ET AL. 2020, 22-23.

⁴ Ezen elemek detektálása kisebb sűrűségű közeg (pl. héliumgáz, vákuum) javítható, de a nátriumnál kisebb rendszámú elemek mérésére hordozható eszközök nem, csak laboratóriumi, többnyire hullámhossz-diszperzív (WD-XRF) műszerek alkalmasak.

⁵ HALL 1960.

⁶ HALL 1973.

⁷ Maróti et al. 2020, 244.

⁸ LECHNER ET AL. 1996; Ferretti 2014, 2-3.

⁹ LIRITZIS – ZACHARIAS 2011, 109-142; SHACKLEY 2010.

mátrixkalibrációk, amelyek a kiválasztott módban bizonyos elemeket előtérbe helyeznek a többivel szemben, így azok jobban mérhetővé válnak.¹⁰ A másik probléma ugyanakkor nem oldódott meg ilyen egyszerűen. Sok kutató félelme pont az volt, hogy a kézi XRF-ek gyorsan elterjednek a régészek körében, és kiszorítja a többi, jóval drágább, ugyanakkor precízebb analitikai eszközt. Továbbá, mivel hordozható, a mérések kikerülnek a kontrollált laboratóriumi környezetből, ahol a méréseknek szigorú protokollrendszere van, így pedig könnyedén előfordulhat, hogy a régészek megfelelő ismeretek nélkül végeznek méréseket, így maguk az eredmények, és az azokból levont következtetések is használhatatlannak bizonyulnak. Ezek alapján nem meglepő, hogy a kézi XRF felhasználása heves vitákat eredményezett konferenciákon és publikációkban egyaránt. A helyzet rendezése érdekében Ellery Frahm és Roger C.P Doonan 2013-ban megjelent tanulmányukban egy nagy volumenű kutatást végeztek, amelyben összegyűjtötték a megelőző évek régészeti (és néha nem régészeti) vonatkozású, XRF műszert felhasználó kutatásait. A szerzők véleménye szerint a hordozható XRF készülékek a régészet nagyon fontos és hasznos eszközei lehetnek, ugyanakkor egyetértenek azzal, hogy nem szabad elhagyni a mérési protokollokat. Negatív példaként egy új-mexikói kutatást is hoznak a szerzők, ahol ahelyett, hogy a helyszínen hordozható XRF-el megmérték volna a földmintákat, leveleket gyűjtöttek össze, amiket aztán kiszárított és porított állapotban egy másik államban található laborba küldtek elemzésre. Ezzel a folyamattal több probléma is akad,¹¹ és jól mutatja mennyire elhibázott mérési stratégiák alakulhatnak ki. Viszont a kutatás összességében inkább azt támasztotta alá, hogy a kézi XRF-el kapcsolatos félelmek többnyire alaptalanok. Először is, az átnézett kutatásoknak csak 43%-át végezték HHpXRF eszközökkel, és ezeknek a méréseknek is 43%-ára laboratóriumi környezetben került sor, további 20%-át múzeumokban, terepen pedig mindössze 18%-át végezték a méréseknek. Ugyan ez a felmérés már 2013-ban ékesen bizonyította a kézi XRF-el kapcsolatos félelmek alaptalanságát¹², a problémakör nem tűnt el teljesen a köztudatból.¹³ Ezt jól mutatja Mark Pearce 2018-ban megjelent cikke, amelyben a kézi XRF műszer archeometallurgiára gyakorolt negatív hatásait fejt ki. Érvelése szerint kézi XRF készülékeket csak nagyműszeres analízisek előzetes méréséhez kéne alkalmazni, ehhez képest azonban a múzeumok már szinte kizárólag a roncsolásmentes és olcsó

¹⁰ Ehhez természetesen ismerni kell a tárgyak körülbelüli összetételét, de ez régészeti kontextusban nem okozhat gondot; FRAHM- DOONAN 2013, 1427.

¹¹ Már önmagában az is kérdéses, hogy a levelek vizsgálatával mennyire mérhető az emberi tevékenység a területen; maga az XRF módszer sem feltétlen a legjobb a kutatás fókuszában álló, kis rendszámú elemek – Sr, Rb, S, K, Ca – pontos mérésére, ráadásul műanyag zacskón keresztül kellett a méréseket elvégezni.

¹² Természetesen a kutatás nem zárja ki hibás mérési stratégiák létrejöttének a lehetőségét, arra világosan rámutat, hogy az elvégzett mérések túlnyomó többsége kontrollált körülmények között, fizikusok közreműködésével történt.

¹³ FRAHM- DOONAN 2013, 1428-1432.

HHpXRF-el elvégzett mérésekre adnak engedélyt.¹⁴ A továbbiakban azt is szeretném bemutatni, hogy az XRF-el elért eredményeket hogyan lehet sikeresen felhasználni régészeti kontextusban, és hogyan bővítheti ismereteinket akár önálló mérés formájában is.

A vizsgált leletanyag

Ebben a fejezetben a dolgozat részét képező leletanyagot fogom röviden ismertetni stratigráfiai és tipológiai szempontok szerint. Az első tárgy egy ezüst ökörfejes ezüstgyűrű, ami a várdombot kettéosztó árok feltöltésének a meddőjéből került elő. A tárgytípusról eleinte azt feltételezték, hogy már a 11. században megjelenhetett,¹⁵ biztosan azonban a 13. század második felétől lehet keltezni.¹⁶ Az ökörfejes díszítésnek alapvetően két típusa van: a korábbi – amibe a jelenleg vizsgált gyűrű is tartozik – élethűbb, a gyűrűfejnek csak a középső részét kitöltő ökörfej ábrázolással rendelkezik, gyakran körirat (vagy inkább annak imitációja) egészíti ki; a későbbire stilizáltabb, a gyűrűfej egészét kitöltő ökörfej jellemző.¹⁷ Párhuzamok alapján¹⁸ az Essegvárban fellelt ökörfejes gyűrűt a 13. század 2. fele és a 14. század első fele közé lehet keltezni.

A következő tárgyat az alapszakos szakdolgozatomból emeltem át¹⁹; ez egy szintén Bánd-Essegváron előkerült aranyozott ezüstgyűrű, hat mellékfoglatában korallokkal és igazgyöngyökkel, fő foglatában ametisztel. A régészeti kontextus (közvetlenül egy paticsos sütőfelület alatti rétegből került feltárássra) nem sokat segített a tárgy értelmezésében, jó párhuzamot pedig csak Lengyelországban, Opole városában sikerült találni;²⁰ így pontos interpretációt nem lehetett adni, de a párhuzam és a rétegviszonyok alapján azt lehetett valószínűsíteni, hogy a 14. század első felében került a földbe, és középnemesi tulajdon lehetett.

A harmadik tárgy egy aranyozott réz sarkantyú, amely az ökörfejes gyűrűhöz hasonlóan a várdombot kettéosztó árok feltöltéséből került feltárássra. Formai szempontból egy jól beazonosítható típushoz, a késő gótikus sarkantyúkhöz tartozik, amely kialakulása a páncélzat fejlődésével áll összefüggésben²¹, és a 14-15. században volt elterjedt.²² Ezzel nem megy szembe a stratigráfiai helyzete sem, egy, a 15. század 2. felére tehető égett pusztulási réteghez

¹⁴ PEARCE 2018.

¹⁵ LOVAG 1974, LOVAG 1975, LOVAG 1980

¹⁶ HLATKY 1938, 44-45.

¹⁷ LITAUSZKI 2012, 30.

¹⁸ BÁRDOS 1978, 196; LITAUSZKI 2012, 30.

¹⁹ Ennek okát az anyagvizsgálattal foglalkozó fejezetben fogom részletesebben ismertetni.

²⁰ MASNER 1904, 72-83.

²¹ GERE 2003, 25; KALMÁR 1971; 361.

²² TÓTH 2016, 94; TEMESVÁRY 1999, 342; KALMÁR 1971, 361; GYÖRFI 2006, 113-114.

lehetett kötni. Anyagából adódóan azonban egy teljesen eltérő kérdéskörrel is szót kell ejteni, a dízsarkantyúk jelenlétéről a középkorban. Az aranyozott sarkantyú a lovagság jelképe volt,²³ szimbolikus szerepükön túl gyakorlati hasznuk nem igazán lehetett, esetleg lovagi tornákon hordhatták őket – a puha réz nem megfelelő ilyen nagy igénybevételű tárgytypus alapanyagának, de maga az aranyozás is túlságosan sérülékeny ehhez. Gyakran az aranyozott sarkantyúk lovagrendek jelképei voltak, erre magyar példák is ismertek: már Anjou Lajos idejéből is ismert egy lovagrend *equus auratus* névvel, illetve egy forrás alapján Luxemburgi Zsigmond egyszer aranyozott sarkantyúját használta egy harcosa lovaggá ütéséhez.²⁴ Aranyozott sarkantyúk gyakori tárgyi leletei királyi temetkezéseknek Európa-szerte,²⁵ régészeti kontextusban azonban kifejezetten ritkák. A mai Magyarország területéből igazán jó párhuzamot nem is sikerült találnom,²⁶ de Szlovákiából több, tüskés kialakítású aranyozott vas sarkantyú is ismert.²⁷ Lengyelországban egy nagyon hasonló kialakítású, de nem aranyozott rézötvözetből készült sarkantyú ismert; Csehországban, Zítkov várában pedig egy díszesebb, formája alapján későbbi aranyozott rézsarkantyú lett feltárva régészeti módszerekkel.²⁸

A legnagyobb tárgycsoport összesen öt darab ezüst S-végű karikaékszer, mindegyik a várdombon található templom körüli temető földjéből való. Sajnos egyik karika sem viseleti helyzetben maradt meg: kettő egymás mellett, a legközelebbi koponyától 15 centiméterre, a másik három pedig egy törött koponya belsejéből került feltárássra; további karikák a temetőből egyelőre nem ismertek. Az S-végű karikaékszerek tipológiája többnyire két tényező alapján csoportosít: a karikák mérete, és az S-vég kialakítása. Ugyanakkor ezekkel több probléma is akad. Mint arra Gáll Erwin is rámutatott, az ilyen tárgytypusokat nem lehet merev időkorlátok közé szorítani a divat és a szokások térbeli és időbeli változékonysága miatt – erre jó példa, hogy egy idős személy hordhat tradícióból egy, a fiatalkorában népszerű ékszert, amellyel 40-50 évvel is eltolhatja a tipokronológiát.²⁹ További probléma, hogy a kincsleletekben és a temetőkben teljesen más típusú karikák ismertek ugyanazokból az időszakokból, előbbiekre az értékesebb, újabb ékszerek, utóbbiakba pedig a régebbi, értéktelenebb ékszerek kerülnek.³⁰ Erre jó példa Parádi Nándor gyűjtése, aki megjegyzi, hogy sok S-végű karikatípus egészen az Árpád-

²³ FÁBIÁN 212, 14-15.

²⁴ MARCINIÁK-KAJZER 2007, 206; JAKUBČINOVÁ 2021, 475; ŽÁKOVSKÝ – VÍCH 2019, 93-94.

²⁵ JAKUBČINOVÁ 2021, 474.

²⁶ A legközelebbi párhuzam egy, Dörögdi Pál mester sírjából ismert bronz sarkantyúpár a 14. század közepéről; szintén említést érdemel az egri várban feltárt réz tornasarkantyú: RAINER 2009, 67; KOPPÁNY 2000, 108; illetve FAJSZI 2023, 43.

²⁷ JAKUBČINOVÁ 2021.

²⁸ MARCINIÁK-KAJZER 2007; ŽÁKOVSKÝ – VÍCH 2019.

²⁹ GÁLL 2007, 244-245.

³⁰ VARGHA 2013, 40-42.

kor végéig használatban lehetett, keltezési lehetőségként azt említette, hogy a nagyobb karikákat az Árpád-kor második felében használhatták.³¹ Ezek fényében, és a tárgyak kontextusát figyelembe véve – egyik karika sem viseleti helyzetből ismert, továbbá, a legkisebb és a legnagyobb karika párban került elő – nem vállalkoznék az Essegvári S-végű karikák tipokronológiai keltezésére.

Az utolsó, jelen dolgozatban bemutatott tárgy egy vas sarkantyútaréj. A tárgy erősen korrodálódott, eredeti mérete és pontos alakja így kérdéses; a vizsgált leletanyagnak is csak azért képezte részét, mert egy leltári számon szerepelt egy jó állapotú, sárgaréz sarkantyútaréjjal. A taréj a meddőről került elő, így pontos régészeti kontextusa nem ismert.

Felületkezelések a középkorban

Ebben a fejezetben a különböző viseleti tárgyakon, de főként ékszereken megfigyelhető felületkezelések középkori technológiai- és kutatási hátterét mutatom be, nevezetesen az aranyozását, az ezüstözését és az ónozását.

Aranyozás

A legkorábbi aranyozott tárgyak az i.e. 3. évezredből, Ur városából ismertek. Az első aranyozási eljárás a vékony aranylemez mechanikusan történő applikálása volt, de már ebben az időszakban is kialakult egy ennél lényegesen jobb módszer, a kimerítéses aranyozás. Ez a technika egy természetes oxidációs folyamatot gyorsít fel, amely során a kisebb rendszámú elemek kioldódnak a tárgy felső rétegéből, így a nagyobb rendszámú elemek maradnak meg. Ebből kifolyólag a tiszta arany felülethez az esetlegesen dúsult rézet és ezüstöt el kellett távolítani. A rézet viszonylag könnyen el lehet távolítani, a melegítés hatására keletkező réz-oxidok ugyanis növényi savakkal kioldhatók a felszínből; ezt az eljárást nagyon gyakran használták a prekolumbán Közép- és Dél-Amerikában réz-arany ötvözeteknél, ez a technika tumbaga néven is ismert. Az ezüst kivonása is hasonlóképpen, felgyorsított korrózióval történt, de erről konkrét adat nem áll rendelkezésre az i. e. 1. évezredet megelőzően. A középkorban ugyanakkor ezek a módszerek nem voltak jellemzők. Jól ismert, bár használati tárgyak esetében ritkábban használt módszer volt az aranyfüst, és a nagyon hasonló módon készített aranyfólia. Mindkettő eljárásra vékony aranyréteg jellemző, többnyire nagy nyomással és hővel vitték fel a felszínre az aranyréteget, de használhattak ragasztót is; aranyfólia, illetve vastagabb aranylemezek esetén pedig forrasztást is, amely már viseleti elemeknél is gyakoribb lehetett.³²

³¹ PARÁDI 1975, 151.

³² La NIECE 1995, 43-47; CHIOJDEANU ET AL. 2011, 685.; LOPES ET AL. 2016, 349.

Ugyanakkor a legnépszerűbb eljárás mindenképpen a tűzi aranyozás volt. Ehhez a tárgy felületét teljesen szennyeződésmentesre kellett tisztítani, ezt követően a felületre higany-arany amalgámot vittek fel egységesen. Ezután a tárgyat addig hevítették, amíg a jóval kisebb olvadáspontú higany ki nem vált a felületről, létrehozva ezzel egy porózus, aranyban gazdag felületet; az eljárást lezáró csiszolás és polírozás után egy tartós és egyenletes aranyréteg jött létre.³³ Praktikusságát jól mutatja, hogy egészen a galvanizálás térnyeréséig ez volt a legnépszerűbb aranyozási módszer. Az aranyozás a leginkább kutatott a három vizsgált felületkezelés közül, mivel rengeteg, értékük és egyediségük miatt kiemelkedő tárgy aranyozott, így természetszerűleg gyakrabban készülnek anyagvizsgálatok ilyen tárgyakról.

Ezüstözés

Az ezüstözés is hasonló módon fejlődött, mint az aranyozás, jelentős különbség azonban, hogy ezüstözéssel szinte kizárólag réz és rézötvény tárgyakat díszítettek. Az első módszer szintúgy a vékony ezüstréteg felszínre kalapálása volt. Ritkán használt, de már finomabb kivitelű tárgyak elkészítésére is alkalmas volt természetes ragasztók használata, például calcit (CaCO_3).³⁴ Természetesen ezüstözni is lehet kimerítéses eljárással, sőt, mivel ebben az esetben csak a rézet kell kivonni (arany esetében az ezüst kivonása volt a technológiailag bonyolultabb, és jóval hosszadalmasabb folyamat) a felületről, így elterjedtebb lehetett. A természetes folyamatot a mesterségestől elválasztani nem lehet, de az mindenképpen jelzésértékű, hogy jóformán az összes, anyagvizsgálati eszközökkel kutatott ezüst-réz ötvözetből készült érménél megfigyelhető volt jelentős felszíni nemesfém dúsulás. Összességében az ezüstözés egy kevésbé kutatott témakör, ez alól egyedül a felszíni ezüstdúsulás képez kivételt, aminek az oka eléggé nyilvánvaló: az archeometallurgia leggyakrabban kutatott tárgyai az érmék, manapság pedig a leggyakoribb elemanalitikai eszköz a roncsolásmentes XRF; azonban, mivel az XRF csak az ezüstben gazdagabb felszínről szolgál adatokkal, az eredmény téves lesz, és az érmenek nagyobb értéket tulajdoníthatnak.³⁵ A problémával több tanulmány is foglalkozik, ezek közül is kiemelkedik Lucile Beck 2004-es kutatása. Munkája során ókori érmék eredményeit hasonlította össze savval maratott ezüst-réz mintákkal. Ahol lehetett, roncsolásos eljárásokat (SEM-EDS és PIXE³⁶) alkalmazott, és a tárgyakat elektronmikroszkóppal is megvizsgálta. Így sikerült pontosan meghatározni, hogy az ezüst tömegszázalékos részarányához képest milyen tisztaságú és vastagságú felszíni réteg fog

³³ ODDY ET AL. 2012, 236-237.

³⁴ LA NIECE 1990, 102-103; LA NIECE 1993A, 201-203.

³⁵ LA NIECE 1990, 106; GIUMLIA-MAIR 2020, 9; BECK 2004, 158.

³⁶ Ezeknél a módszerek is a mintakamra kis mérete következtében lehet szükség a mintavételezésre.

létrejönni. Itt érdemes megemlíteni egy metallurgiai jelenséget, amely fontos szerepet játszik ebben az esetben. Kettő (vagy több) fém ötvözése esetén az ötvözet nem egy homogén, az egész keresztmetszetben egységes összetétel szerint fog elrendeződni, hanem úgynevezett fázisok fognak létrejönni, amelyekben a két (vagy több) ötvöző összetétele eltér egymástól. A fázisok létrejöttében nagy szerepe van a hőbehatásnak is: különböző hőmérsékleten különböző fázisok alakulnak ki. A fázisok ábrázolására kialakultak a fázisdiagramok: ezeken az x-tengely az összetételt, az y-tengely pedig a hőmérsékletet mutatja. A fázisdiagramokon azt is feltüntetik, hogy az adott hőmérsékleten az ötvözők hány fázist hoznak létre. Az ezüst-réz ötvözeteknél a réz hozzáadásával csökkenthető az olvadáspontja az ötvözetnek – a legalacsonyabb olvadásponttal rendelkező ötvözetet nevezik eutektikus összetételnek, ebben az esetben ez 72%-os ezüsttartalomnál jelentkezik. Ezen hőmérséklet alá hűtve fognak kialakulni az ötvözetben a fázisok. A fázisokat kiválóan lehet mikroszkópokkal vizsgálni, és Lucile Beck tanulmányában is ez történt, az érméken több fázist is sikerült meghatározni. A felszínen egy ezüstben gazdag réteg volt minden esetben, amely 90%-os ezüsttartalom esetén 20-80 mikrométer vastag volt, míg 30% körüli ezüsttartalomnál ez már mindössze 10-40 mikrométer vastag volt.³⁷

Az ezüstözéshez is gyakori módszer lehetett a forrasztás. Ehhez a legolcsóbb megoldás egy ónos forrasztóanyag használata volt, ez azonban színben elütött a tárgytól, így nemkívánatos lehetett; kifinomultabb tárgyak esetében inkább ezüst-réz ötvözetből készült forrasztóanyagot használtak³⁸. Az ilyen forrasztóanyagoknál a cél az eutektikus összetétel közelítése volt, mivel a kisebb olvadáspontú forrasztóanyaggal könnyebb elvégezni a forrasztást.

Természetesen ezüst esetében is használták a vékony fóliával történő felületkezelést. A módszert gyakran használták érmék esetében is, ugyanakkor régészeti szempontból – az eddigi módszerekkel ellentétesen – könnyen azonosítható, mivel a korrózió következtében a vékony ezüstréteg leválik a rezes felületről, és letörik vagy felkunkorodik.³⁹

Sokáig feltételezték, hogy az aranyozáshoz hasonlóan ezüstözésnél a higany amalgámos módszer lehetett a legnépszerűbb, azonban anyagvizsgálatok során tűzi ezüstözésre utaló visszamaradt higanyt szinte sosem lehetett kimutatni. A tűzi ezüstözés ugyanis korántsem olyan időtálló és egységes felületet képzett, mint a tűzi aranyozás, sok esetben az így felvitt ezüstözést le is dobja magáról a tárgy. Ugyan lehetett ezüstözött tárgyaknál is tűzi ezüstözésre utaló felületi higanyt

³⁷ BECK 2004.

³⁸ GIUMLIA-MAIR 2020, 9.

³⁹ LA NIECE 1993B, 228-229.

kimutatni pár angliai tárgy, főként érmehamisítványok esetében, és írott forrásokban is megjelenik az eljárás⁴⁰, a régészeti bizonyítékok alapján azonban nem lehetett olyan elterjedt.⁴¹ Szintén feltételezték, hogy ezüstözhettek tárgyakat, főleg érméket olvasztott ezüstbe mártással, illetve szintén feltételezték ehhez ezüst-klorid használatát is. Azonban ezen módszerekre kevés bizonyíték ismert, és egy folyamatosan megfelelően magas hőmérsékleten tartott ezüst-olvadék, ami ráadásul folyamatosan szennyeződik a belemártott rézpénzek miatt nem is gazdaságos megoldás; a második, ezüst-kloridos módszer pedig csak a 18. században terjedt el jelenlegi ismereteink alapján.⁴²

Ónozás

Az ónozás egy érdekes, és többnyire elhanyagolt résztémája a felületkezeléseknek. Ez részben azért is van így, mert az ón használati- és viseleti tárgyak kutatása szintén hiányosnak mondható az arany, az ezüst, a réz és annak ötvözeteihez képest. Az ónból készült, és ónozott tárgyak azonban minden bizonnyal népszerűek lehettek a középkorban. Ennek több oka is volt: az ón (ugyanúgy, mint a réz, az ólom vagy éppen az arzén) a nemesfémeknél olcsóbb volt, kis olvadáspontja pedig alkalmassá tette mind öntött tárgyak, mind könnyen elvégezhető felületi bevonat készítésére is, és lassan oxidálódik, vagyis felülete sokáig megőrzi az állapotát. Felületi ónozást kétféle indokkal végezhettek: lehetett díszítő funkciója, mivel színe nagyon hasonlatos az ezüstéhez; illetve védőréteggént is funkcionálhatott, ez leginkább gyorsan oxidálódó anyagok esetében, például vasnál lehetett jellemző.⁴³ Az ónozásnak is több módja ismert régészeti korokból. Alacsony olvadáspontja miatt sokszor egyszerűen csak olvadt ónba mártottak a tárgyat; ennél kifinomultabb eljárás, amit az angol szakirodalom „fusion plating” néven ismer: a megtisztított felületre természetes ragasztót vittek fel, beszórták ónreszelékkel, majd felhevítették.⁴⁴ A téma alapvető mellőzöttsége mellett az is nehezíti a kutatást, hogy az ón 13 Celsius-fok alatt egyféle nemfémes por formában stabil, vagyis az óntárgy ezen hőmérséklet alatt elporlad (ez a nemfémes átalakulás minden fém esetében ugyanúgy lejátszódhat, csak a gyakran használt fémek közül egyedül az ón esetében következik ez be normál hőmérsékleten). Ez a folyamat lassan zajlik le, általában a tárgy élettartama alatt nem érzékelhető jelentős változás, de régészeti kontextusban ez komoly problémákat okozhat – főleg, hogy az átalakult por másik óntárggyal érintkezve „megfertőzi” azt, ezt a jelenséget nevezik ónpestisnek.⁴⁵

⁴⁰ HOOK ET AL. 1988, 301-303; LA NIECE 1993B, 230-231.

⁴¹ ANHEUSER 1996, 133; VLACHOU ET AL. 2001.

⁴² LA NIECE 1993b, 229-230; Vlachou et al. 2001.

⁴³ MIAZGA 2014, 69.

⁴⁴ JOPE 1956, 37.

⁴⁵ TYLECOTE 1962, 70.

Ugyanakkor egyre több jel mutat arra, hogy az ón népszerű lehetett viseleti és használati tárgyak készítésére alapanyagként és felületkezelésként is. Egy 1956-os tanulmány, amely ónozott sarkantyúkkal foglalkozik, még azt írja, hogy az ónozás ugyan a sarkantyúk körében elterjedt eljárás volt a 10-17. század között Angliában, más viseleti tárgyakon, vagy a kontinensen erre nincs sok bizonyíték.⁴⁶ Ezzel szemben az utóbbi évtizedek során egyre több kutatás bizonyítja, hogy az óntárgyak szerves részét képezték a középkori anyagi kultúrának. Egy 2014-es tanulmányban több mint 155, Wrocław városából származó ón és ónozott tárgyat vizsgáltak. A tárgyak magas számán túl az is figyelemre méltó, hogy milyen sokfélék: foglalatok, gyöngyök, függők, ruhakapcsok, csatok, diadémok, kulcsok, kések, sarkantyúk, gyűrűk, bőrdíszek és zarándokjelvények is a leletanyag részét képezték. A tárgyakat energiadiszperzív XRF-el vizsgálták; a kapott eredmények alapján az ónt gyakran ólommal ötvözve alkalmazták: minden bizonnyal ennek oka az ötvözet még alacsonyabb olvadáspontja lehetett (ón-ólom ötvözeteket a nagyon alacsony olvadáspontja miatt nagyon gyakran használnak forrasztóanyagként)⁴⁷. Hasonlóan ón-ólom ötvözetből készült, nagyszámú használati tárgy került elő a *Punta Cana* hajóroncsból is,⁴⁸ több helyen azonban nem is maguk az óntárgyak, hanem az elkészítésükhöz használt öntőformák maradtak meg.⁴⁹ Az ónozást a pénzhamisítók is használták, bár ez nem a legjobb megoldás volt, mivel az ónos felületet azért meg lehet különböztetni az ezüستől, főleg amennyiben kicsit használt is az érme; ettől függetlenül több, középkori és kora újkori angol érmehamisítvány esetében is felületi ónozást lehetett azonosítani.⁵⁰

Anyagvizsgálati eredmények

Ebben a fejezetben a tárgyakon elvégzett anyagvizsgálatok eredményeit, és az ezekből levonható következtetéseket fogom ismertetni. A tárgyakon két eszközzel, egy Zeiss SteREO Discovery.V8 zoom-sztereómikroszkóppal, és egy Innov-X Delta Premium típusú kézi XRF készülékkel végeztünk méréseket. A mikroszkópos felvételeket az ELTE BTK Régészettudományi Intézetének archeometriai laboratóriumában Szathmári Kata készítette, az XRF méréseket pedig Maróti Boglárka végezte el a budapesti Energiatudományi Kutatóintézetben, segítségüket ezúton is szeretném megköszönni. Összesen két XRF-es méréssorozat történt, az elsőnél az S-végű karikákat kis méretükből kifolyólag nem sikerült megmérni, de a második méréssorozatban már az összes tárgyat sikeresen megmértük.

⁴⁶ JOPE 1956, 35-36.

⁴⁷ MIAZGA 2014, 59; 60-76.

⁴⁸ ROBERTS 2013.

⁴⁹ BERGER 2012.

⁵⁰ MITCHINER ET AL. 1985, 157-162.

Az ökörfejes gyűrű eredetileg 80-20% arányt megközelítő ezüst-réz ötvözetből készült ([Táblázat](#)). Az ezüstöt nem csak anyagtakarékossági okokból szokták rézzel ötvözni, a réz keményebbé, ellenállóbbá teszi az ezüstöt, így kifejezetten népszerű eljárás volt viseleti tárgyak esetében. Az első mérés során 15% aranyat is sikerült megfigyelni ([Táblázat](#)), ami egyből felveti, hogy a tárgyat aranyozhatták; ráadásul a 5,64% higany a higany amalgámból maradhatott szennyezőként a felszínen, ami arra utal, hogy a tárgyat tűzi aranyozhatták. Viszont a második méréssorozat során nem sikerült higanyt észlelni, és a felületi aranyozás is a 4 mérési pont közül mindössze az egyik esetében volt észlelhető, ott majdnem 30%-os volt az arany mennyisége; a többi ponton mért pár százalékos aranytartalom az ezüstérc természetes szennyezője is lehet.⁵¹ Ez arra is utalhat – mivel mindkét esetben csak a gyűrűfejen sikerült az aranyozást azonosítani –, hogy a gyűrű karikáját nem aranyozták, bár az is elképzelhető, hogy egyszerűen mára túlságosan kopott a karika felülete. Mivel a második méréssorozatban nem sikerült azonosítani a higanyt, így egy mérés alapján nem lehet biztosra állítani, hogy a gyűrű tűzi aranyozott volt-e. A gyűrűről készültek mikroszkópos képek is, de ezek célja nem a felületi kezelések meghatározása volt, hanem a gyűrűfej peremén körbefutó, mára szinte teljesen lekopott írás(imitáció?) vizsgálata. Ugyanakkor az egyik képen a szemmel már nem nagyon látható aranyozás is jól megfigyelhető ([5. ábra](#)).

Az alapszakos szakdolgozatomban vizsgált gyűrűt azért emeltem be ebbe a dolgozatba, mert nagyon jó példa arra, hogy miként lehet a tűzi aranyozás tényét bizonyítani. A fő különbséget az jelentette, hogy az XRF és a mikroszkóp mellett egy harmadik eljárással, prompt-gamma aktivációs analízissel (PGAA) is vizsgáltuk a tárgyat. A PGAA szintén egy roncsolásmentes elemanalitikai módszer, amely a röntgenfluoreszcenciához nagyon hasonló elven működik, csak ezen módszernél hideg (termikus) neutronokkal történik a besugárzás, és a vakancia betöltését követő energialeadás gammasugárzás formájában történik, amelynek energiája és intenzitása segítségével anyagösszetételt lehet meghatározni.⁵² A PGAA nagy előnye, hogy a neutronok jóval mélyebben hatolnak be a vizsgált tárgyba, így nem felszíni, hanem keresztmetszeti összetételt ad.⁵³ Az XRF és a PGAA eredmények alapján is a gyűrű ezüst-réz ötvözetből készült; ebben az esetben több XRF mérési ponton is sikerült mind a felszíni aranyozást, mind a higanyt észlelni ([Táblázat](#)). A PGAA is kimutatta mind a két elemet, ugyanakkor jóval kisebb mennyiségben, mint az XRF. Ez egyértelműen azt támasztja alá, hogy a gyűrű felszínén van szinte kizárólag jelen az arany mellett a higany is, ami a tűzi aranyozás

⁵¹ STOS GALE – GALE 1981, 175

⁵² KASZTOVSZKY-MARÓTI 2015, 26.

⁵³ Ezüst esetében a behatolási mélység nagyjából 2mm.

egyértelmű bizonyítéka. Ezt önmagában az XRF műszerrel nehéz bizonyítani, bár azt fontos megjegyezni, hogy az arany és a higany mennyiségének fluktuációja a különböző mérési pontokon már önmagában a felszíni változékonyságra, vagyis felületkezelésre utal.

Az aranyozott rézsarkantyú eredményei több szempontból is érdekesek voltak. Először is, a sarkantyú szinte szennyeződésmentes rézből készült, 94,3-99,5% közötti réztartalommal ([Táblázat](#)). Ez alól csak azok a mérések képeznek kivételt, amelyeknél a rögzítő vasszegecs helyét mértük, illetve ahol észlelni lehetett az aranyozást. Ez meglepően kevés helyen sikerült, több ponton egyáltalán nem mért aranyat a készülék; a legmagasabb mért aranytartalom pedig 12,1% volt, ami nagyon vékony, vagy erősen kopott aranyozásra utal. A higany teljes hiánya egyértelműen arra utal, hogy itt nem tűzi aranyozás történt, pontosabban azonban további mérések hiányában nehéz megállapítani. A többi, középkorban népszerű eljárás közül természetesen szóba jöhet az aranyfólia, ami nagyon vékony aranyréteget hoz létre. Ritka szerencsés helyzet, hogy mind a három, párhuzamként hozott dízsarkantyú esetében történt anyagvizsgálat is, így lehetőség nyílik összehasonlítani az eredményeket. A lengyelországi, formai párhuzamként is hozható sarkantyú 12%-os cinktartalmú sárgaréz ötvözetből készült, aranyat egyáltalán nem tartalmaz,⁵⁴ ugyanakkor a cink a réznek aranyhoz hasonló szint kölcsönöz, így a cél az aranyéhoz hasonló kinézet lehetett. A lipovniki, vasból készült sarkantyú érdekes összetételt mutatott: a várható arany mellett ezüst is nagy mennyiségben van jelen, amit a szerző azzal magyaráz, hogy a vas felületet először ezüstözték, aztán erre vitték fel az aranyozást. Pontos oka ennek az eljárásnak nem egyértelmű, de több, hasonlóan díszített tárgy is ismert; a szerző elképzelése szerint efféleképpen csillogósabb lett az aranyozás, mintha közvetlenül a vasa vitték volna fel.⁵⁵ A zítkovi várban fellelt sarkantyú ugyanakkor szinte tökéletes összetételi párhuzam: tiszta rézből készült, egyedül az arany jelenik meg százalék feletti mennyiségben a rézen kívül, és higanyt ennél a tárgynál sem lehetett kimutatni.⁵⁶

Az S-végű karikaékszerek vizsgálata nagyon meglepő eredményeket hozott. Mint említettem, mindegyik ezüstitárgyként került hozzám, így az eredeti célkitűzés az ezüst ékszerek összetételeinek az összehasonlítása lett volna. A mérési pontok kiválasztásában fontos szerepet játszott, hogy több karikán is látszódtak kopottabb, vagy feketésen elszíneződött részek, így az épnek és a sérültnek tűnő részeket is bevettük a mérésbe. Már az első karikánál nyilvánvaló volt, hogy a szemmel érzékelhető különbségek anyagösszetételben is megmutatkoznak. A 497-

⁵⁴ MARCINIÁK-KAJZER 2007, 205.

⁵⁵ JAKUBČINOVÁ 2021, 474.

⁵⁶ ŽÁKOVSKÝ – VÍCH 2019, 86.

es karikán végzett a három mérési ponton 76-, 63- és 55% volt a réz-, míg 21-, 31- és 40% volt az ezüst mennyisége ([Táblázat](#)). Ilyen mértékű fluktuáció mindenképpen felületkezelésre utal, jelen esetben pedig arra, hogy a karika nem egyszerű ezüst-réz ötvözetből készült, hanem ezüstözték. A 492-es karikánál kisebb mértékű volt a fluktuáció, de itt is 8-9,5% eltérés volt tapasztalható a két mérési pont között. A 472/1-es és a 472/3-as karikák is hatalmas változékonyságot mutattak az összetételüket illetően a különböző mérési pontokon: előbbinél 31-, 40-, 53- és 57% között alakult a réz mennyisége, utóbbinál pedig 12-, 37,5-, 58- és 52% között([Táblázat](#)). A 472/2-es karika az egyedüli, amelynél nem bizonyítható a felületkezelés az XRF mérések alapján, ebben az esetben a sötétebb részekben is 70% körüli ezüst és 20% körüli réz volt mérhető; esetleg a 492-es esetében elképzelhető még, hogy természetes oxidáció okozta a felületi eltéréseket az összetételben. A mikroszkópos felvételek segítségével ugyanakkor pontosabb következtetéseket lehet levonni. A 497-es karika S-végéről készült fotón látványosan kibukik az ezüst felszín alól a rezes, ami alátámasztja, hogy a tárgyat ezüstözték ([1. ábra](#)). Ugyanez figyelhető meg a 472/2-es karika esetében is, amelyikről XRF segítségével nem lehetett eldönteni, hogy ezüstözött-e; itt is az S-végen figyelhető meg, ahogy a borda egy mélyebb, sérült pontján a rezes felszín láthatóvá válik az ezüst alatt ([4. ábra](#)). Az, hogy az S-végeknél látható a rezes felszín, jól korrelál az XRF eredményekkel is – a réz mennyisége sokszor a vékonyabb részekben, így az S-végeken nőtt meg. Egy harmadik karikáról, a 472/3-as hiányos S-végéről készített képen az ezüstös felszínt zöld foltok törik meg, amelyek rezes korróziós termékek, patinafoltok lehetnek ([3. ábra](#)). Így a két mérés együttes eredményei alapján kijelenthető, hogy mindegyik S-végű karika ezüstözött volt. Az ehhez használt eljárás azonban kérdéses. Alapvetően elképzelhető lenne, hogy kimerítéses ezüstözést alkalmaztak, mivel ezüst-réz ötvözetekről van szó, de ez az eljárás nem kéne, hogy olyan tiszta elválásokat eredményezzen, mint amilyenek a 497-es és a 472/2-es karika esetében is megfigyelhetők voltak, így ezeknél kizárnám ennek lehetőségét. Ha forrasztásos ezüstözést alkalmaztak, akkor biztosan nem ónos (egyetlen mérési ponton sem lehetett 3%-ot meghaladó ónmennyiséget mérni), hanem ezüst-réz forrasanyagot használhattak. A pontos technológiai folyamat azonosításához ugyanakkor mindenképpen további mérésekre lenne szükség.

A vas sarkantyútaréj vizsgálata is meglepő eredményekkel szolgált. Az erősen korrodált, jellegtelen tárgy szinte tiszta vasból készült, szennyezők is csak tizedszázalékos mennyiségben voltak jelen – kivéve az ónt, ami az egyik mérési ponton 1-, a másikon 5,5%-os mennyiségben volt mérhető ([Táblázat](#)). A két mérési pont óntartalma közötti nagy fluktuáció is arra utal, de a

mikroszkópos képet megnézve teljesen egyértelmű, hogy a tárgy egykoron felületi ónozással rendelkezett (6. ábra).

Diszkusszió

A dolgozatban bemutatott eredmények több szempontból is nagyon tanulságosak voltak. Anyagvizsgálatok nélkül a dolgozatban szereplő összes tárgy – a sarkantyú, és az alapszakos szakdolgozatomból átemelt gyűrű kivételével – tévesen lett volna értelmezve. Az ökörfejes gyűrűnél a már lekopott aranyozást lehetett észlelni, de ami sokkal több problémát vet fel, az az S-végű karikaékszerek esete. Mint említettem, az Essegvári temetőből összesen ez az 5 karika ismert, így egy magasabb presztízssú leletegyüttest képezve jelentősen befolyásolhatják akár a temető értelmezését is. Ugyanakkor fel kell tenni egy nagyon fontos kérdést: mennyire lehet gyakori, akár hajkarikák, akár más tárgytípusok esetében, hogy igazából nem is ezüstből készültek, hanem ezüstözöttek? Ugyanez a kérdés fordítva is ugyanolyan érvényes: hány, mára lekopott felületkezelés maradt észrevétlen? Még problémásabbá válik a helyzet, ha hozzávesszük az ón, és ónozott tárgyak kérdéskörét. Mivel ezek sokszor kifejezetten az ezüst olcsó, de hasonló kinézetű utánpótlásai voltak, sokszor nehéz anyagvizsgálat nélkül eldönteni egy tárgyról, hogy ónból készült-e, vagy felületi ónozással látták-e el. Több szakirodalom is felhívja a figyelmet, hogy az óntárgyakat sokszor tévesen ezüstként értelmezték. A szemünkre hagyatkozva ugyanakkor ennek eldöntése nem minden esetben lehetséges, amikor ugyanaz a tárgytípus lehet ezüstből, lehet ezüstözött, ón, vagy ónozott, sőt, elméletileg még felületvédelemként ezüstöt is ónozhattak. És ugyan ezek a tárgyak kinézetre nagyon hasonlóak lehetnek, értékben, presztízsből teljesen eltérők lehetnek, így nagy számú félreértelmezésük jelentősen árthat a középkori anyagi kultúra megértése szempontjából. Egy további konkrét, a dolgozat alapján felmerülő kérdés lehet, hogy mennyire lehettek gyakoriak az ónozott sarkantyúk a középkorban. Jope 56-os publikációja alapján az egyértelmű, hogy Anligában elterjedt volt,⁵⁷ és a vassarkantyúk esetében nem csak díszítő funkcióval bírt, hanem a korrózió ellen is védett, vagyis logikus azt feltételezni, hogy a kontinensen is elterjedt eljárásról beszélünk. Érdeemes megemlíteni egy másik – szintén lengyel – publikációt, amelyben a 26 vizsgált vassarkantyú közül kettő ónozott volt.⁵⁸ Ahhoz azonban, hogy hazai viszonylatban is pontosabb megállapításokat tudjunk tenni, mindenképpen lényegesen több anyagvizsgálatra lenne szükség középkori tárgyakon is. Arra, hogy egy nagy volumenű mérésorozat milyen eredményeket hozhat, kiváló példa a fuchsenhofi kincslelet esete. A kincslelet minden

⁵⁷ JOPE 1956.

⁵⁸ HENSEL 2000.

bizonyval egy ékszerész készlete lehetett, mivel rengeteg, a készítés különböző fázisaiban megragadt ékszert tartalmaz. A vizsgálathoz sztereómikroszkópot, elektronmikroszkópot és elektronmikroszkóphoz kapcsolt energiadisperzív spektrometriát használtak. Ezekkel az eszközökkel főként az ékszereken megfigyelhető, sokféle készítés- és díszítéstechnikai elemet kutatták (a jelen dolgozatban bemutatottakon túl lehetőség nyílt például nielló díszítések vizsgálatára is), a kapott eredmények alapján pedig sikeresen hoztak létre készítéstechnika alapján elkülönített csoportokat, amelyeket aztán összevetettek a régészeti-tipológiai csoportosítással.⁵⁹ Ugyan a fuchsenhofi kincslelet több szempontból is különleges lehetőséget biztosított egy ilyen kutatás elvégzéséhez – egy zárt leletegyüttes nagyszámú ékszerrel, és a félkész termékek révén a készítés folyamata is jóval könnyebben rekonstruálható –, nagyon jól rávilágít arra, hogy középkori kontextusban is rengeteg hasznát lehet venni a felületi anyagvizsgálati módszereknek; reményeim szerint dolgozatom pedig azt is jól mutatja, hogy egyszerűbb leletanyagok és anyagvizsgálati módszerek felhasználásával is mennyi új adat szerezhető.

Összegzés

Mesterszakos szakdolgozatom készítésének kezdeti fázisaiban az egyik kutatói kérdés az volt, hogy a különböző ezüst ékszerek milyen ötvözetekből készülhettek, vagyis alapvetően ezüsttárgyak vizsgálata, értelmezése lett volna az előtérben, kiegészítve pár rézötvözet tárggyal. A kapott, teljesen váratlan eredmények tükrében ugyanakkor meg kellett változtatni ezt a célkitűzést. Ez véleményem szerint nagyon jól mutatja, hogy az XRF mérések milyen módon járulhatnak hozzá a régészeti kutatásokhoz. Az elért eredmények módszertani szempontból nagyon érdekesek. Az egyértelműen kijelenthető, hogy felszíni anyagvizsgálati módszerek alkalmasak felületkezelések azonosítására. Ugyanakkor a pontos technológiai folyamat azonosításához mindenképpen több módszer együttes használata szükséges, és a keresztmetszeti és felszíni módszerek együttes alkalmazása a legjobb lehetőségünk, mint azt a tűzi aranyozott gyűrű esetében láthattuk. Viszont az is látható az eredményekből, hogy két felszíni módszer együttes alkalmazása is több információval szolgál, mintha csak az egyiket használnánk; ezt jól mutatja, hogy az S-végű karikák esetében is csak az XRF eredmények és a sztereómikroszkóp együttes használatával lehetett az összes karika esetében bizonyítani az ezüstözést. Ezen felületkezelések azonosítása pedig kiemelt jelentőséggel bír mind a tárgyak helyes értelmezésében, mind a pontos értékének, presztízsének a meghatározásában. Ezek

⁵⁹ BÜHLER 2004.

tükrében fontosnak tartom, hogy a hasonló vizsgálatok minél jobban elterjedjenek a régészeti kutatásban, mivel így a jövőben pontosabb képet kaphatunk a középkori anyagi kultúráról és tárgyi reprezentációról.

Irodalomjegyzék

1. ANHEUSER, Kilian 1996: Where is all the amalgam silvering? <i>MRS Online Proceedings Library</i> 462(1996), 127-134.
2. BÁRDOS Edith: Középkori templom és temető Kaposvár határában (előzetes jelentés a leletmentő ásatásról). <i>Somogy Megyei Múzeumok Közleményei</i> 3(1978), 187-234
3. BECK, Lucile 2004: Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. <i>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</i> 226 (2004), 153-162.
4. BERGER, Daniel 2012: Herstellungstechnik Hoch- und spätmittelalterlicher Kleinobjekte aus Zinn. In: VAN BEUNINGEN, H.J.E.; KOLDEWEIJ, A.M; KICKEN, D.; VAN ASPEREN, H.; PIRON, H.W.J.; VAN 'T HOF, S.E.; GERTSEN, W. (eds): <i>Heilig en Profaan 3.1300 laatmiddeleeuwse insignes uit openbare en particuliere collecties</i> . Rotterdam 2012, 39-55.
5. BEZUR, Anikó – LEE, Lynn – LOUBSER, Maggi – TRENTelman, Karen 2020: <i>Handheld XRF In Cultural Heritage. A Practical Workbook for Conservators</i> . Los Angeles 2020.
6. BÜHLER, Birgit 2004: Technologische Untersuchungen zum Schatzfund vom Fuchsenhof, Oberösterreich. In: Bernhard Prokisch, Thomas Kühtreiber (eds.): <i>Der Schatzfund vom Fuchsenhof, Oberösterreich</i> . Linz 2004.
7. FAJSZI Csongor 2023: <i>Az egri várszékesegyház és a provizori palota középkori és kora újkori fémleletei. Diplomamunka.</i>
8. FÁBIÁN Sára 2012: <i>Sarkantyúk Csongrád és Békés megyében. Diplomamunka.</i>
9. FERRETTI, Marco 2014: The investigation of ancient metal artefacts by portable X-ray fluorescence devices. <i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i> 29(2014), 1753-1766.
10. FRAHM, Ellery – DOONAN, Roger C.P. 2013: The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. <i>Journal of Archaeological Science</i> 40(2013), 1425-34.
11. GÁLL Erwin 2007: S-végű hajkarikák megjelenésének ideje az Erdélyi-medencében. <i>Acta Siculica</i> 1(2007), 239–251

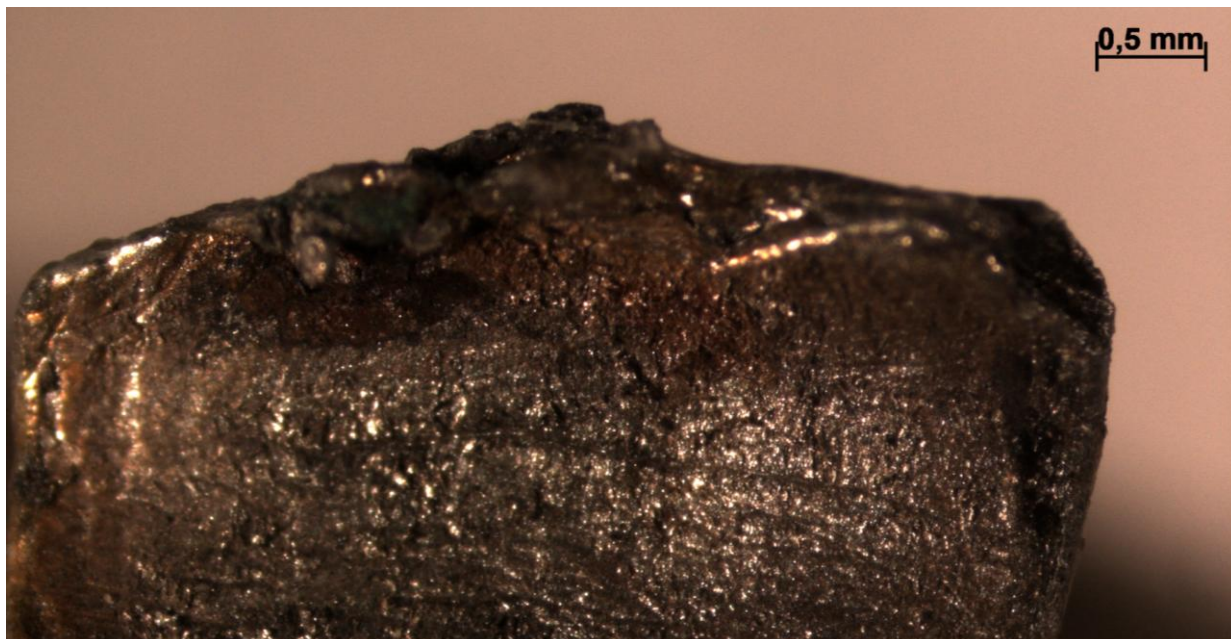
12. GERE László 2003: <i>Késő középkori és kora újkorai fémleletek az ozorai várkastélyból Opuscula Hungarica. Az ozorai várkastély monográfiái 4/1.</i> Budapest 2003.
13. GIUMLIA-MAIR, Alessandra 2020: Plating and Surface Treatments on Ancient Metalwork. <i>Advances in Archaeomaterials</i> 1(2020), 1–26.
14. GYÖRFI Zalán 2006: Középkori tarajos sarkantyúk Erdélyben. (13.-14. Század). <i>Dolgozatok az Erdélyi Múzeum Érem- és Régiségtárából. Új sorozat</i> 1(2006), 99-121.
15. HALL, E. T 1960: X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. <i>Archaeometry</i> 3/1(1960), 29-35.
16. HALL, E. T 1973: X-ray fluorescence analysis of museum objects: a new instrument. <i>Archaeometry</i> 15/1(1973), 53-78.
17. HENSEL, Zdzisław 2000: Badania materiałoznawcze ostróg średniowiecznych z Kalisza. (Material science investigations of medieval spurs from Kalisz.) <i>Archeologia Polski</i> 45(2000), 93-97.
18. HLATKY Mária: <i>A magyar gyűű.</i> Budapest 1938.
19. HOOK, Duncan; LA NIECE, Susan; CHERRY, John 1988: A fifteenth-century mercury-silvered buckle from Hillington, Norfolk. <i>The Antiquaries Journal</i> 68/2 (1988), 301-305.
20. HORVÁTH Richárd 2002: <i>Várak és politika a középkori Veszprém megyében.</i> Phd disszertáció. Debrecen 2002.
21. HRNJIĆ Mahir – HAGEN-PETERA, Graham Adrian – BIRCHA, Thomas – BARFODA, Gry HOFFMANN – SINDBÆKA, Søren Michael – LESHER, Charles Edward 2020a: Non-destructive identification of surface enrichment and trace element fractionation in ancient silver coins. <i>Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B</i> 478(2020), 11-20.
22. HRNJIĆ, M. – RÖHRS, S. – DENKER, A. – WEISSER, B. – STOESS, C. – MATOSZ, M. – DEL HOYO-MELÉNDEZ, J. M. 2020b: Multi-technical study of silver denars from medieval Poland for an improved understanding of their archaeological context and provenance. <i>Archaeometry</i> 62(2020), 1-18.
23. JAKUBČINOVÁ, Miriam 2021: The unique find of a gilded spur from lipovník (Topoľčany district). In: Z. Robak/M. Ruttkay (eds.): <i>Celts – Germans – Slavs. A Tribute Anthology to Karol Pieta.</i> Nitra 2021, 471–477.

24. JOPE, E.M. 1956: The tinning of iron spurs: a continuous practice from the 10th to the 17th century. <i>Oxoniensia</i> 21(1956), 35-42.
25. KALMÁR János 1971: <i>Régi magyar fegyverek</i> . Budapest 1971.
26. KASZTOVSZKY Zsolt – MARÓTI Boglárka 2015: Ezüsttárgyak neutronos vizsgálatának lehetőségei és nehézségei. <i>Archeometriai Műhely</i> 12/1(2015), 25-32.
27. LA NIECE, Susan 1990: Silver Plating on Copper, Bronze and Brass. <i>The Antiquaries Journal</i> 70/1(1990), 102-114.
28. LA NIECE, Susan 1993A: Silvering. In: Susan La Niece, Paul Craddock (eds.): <i>Metal plating and patination. Cultural, technical and historical developments</i> . Oxford-London-Boston 1993, 201-209.
29. LA NIECE, Susan 1993B: Technology of Silver Plated Coin Forgeries. In: M. M Archibald, M. R. Cowell (eds.): <i>Metallurgy in Numismatics Vol. 3</i> . London 1993, 227-236.
30. LA NIECE, Susan 1995: Depletion gilding from 3rd BC millennium Ur. <i>Iraq</i> 57(1995), 41-47.
31. LECHNER, Peter – ECKBAUER Stefan – HARTMANN, Robert – KRISCH, Susanne – HAUFF, Dieter – RICHTER, Rainer – SOLTAU, Heike – STRUDER, Lothar – FIORINI, Carlo – GATTI, Emilio – LONGONI, Antonio – SAMPIETRO, Marco 1996: Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. <i>Nuclear instruments & methods in physics research Section A</i> 377(1996), 346-351.
32. LIRITZIS, Ioannis – ZACHARIAS, Nikolaos 2011: CHAPTER 6: Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations In: M. Steven Shackley (ed.): <i>X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology</i> . New York 2011, 109-142.
33. LOPES, Fabio – MELQUIADES, Fabio Luiz – APPOLONI, Carlos Roberto– CESAREO, Roberto– RIZZUTTO, Marcia – SILVA, Tiago F. 2016: Thickness determination of gold layer on pre Columbian objects and a gilding frame, combining pXRF and PLS regression. <i>X-Ray Spectrometry</i> 45(2016), 344–351.
34. LITAUSZKI Zoltán: <i>Árpád- és késő középkori pecsétgyűrűk a dél-alföldi régióban (kutatások Bács-kiskun, Békés és Csongrád megyében)</i> . Szakdolgozat 2012.
35. LOVAG Zsuzsa 1974: A magyar viselet a XI-XIII. században. <i>Ars Hungarica</i> 2(1974), 381-408.

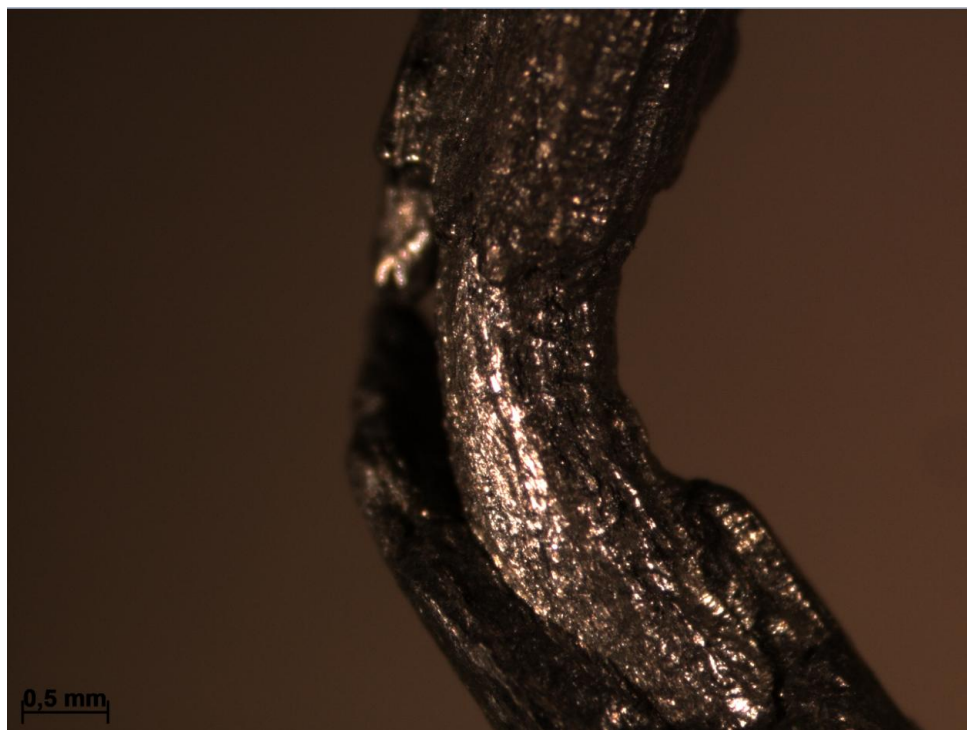
36. LOVAG Zsuzsa 1975: A középkori magyar gyűrűk. <i>Ars Hungarica</i> 3/2 (1975), 336-338.
37. LOVAG Zsuzsa 1980: Árpád-kori pecsétgyűrűk I. <i>Folia Archeologica</i> 31(1980), 221-238.
38. MARCINIAK-KAJZER Anna, 2007: Kilka słów o średniowiecznej złotej ostrodze z pogranicza krzyżacko-Polskiego. (A few words on a mediaeval gold spur from the borderland between the territory of the order of teutonic knights and Poland). <i>Acta Militaria Mediaevalia</i> 3(2007), 201-208.
39. MARÓTI Boglárka – SZILÁGYI Veronika – HARSÁNYI Ildikó – KASZTOVSZKY Zsolt – SZENTMIKLÓSI László 2020: Régészeti köeszközök és bronztárgyak vizsgálata hordozható készülékekkel. <i>Archeometriai Műhely</i> 17/3(2020), 243-252.
40. MASNER, KARL 1904: Neuerwebungen des Museums. Ein Schmuckfund aus dem Mittelalter. In: <i>Schlesische Vorzeit in Wort und Bild. Jahrbuch des schlesischen Museums für Kuntsgewerbe und Altertümer</i> . N.F. 3, 1904, 72-83.
41. MAY Zoltán 2020: Tíz év a hordozható XRF társaságában, azaz egy archeometriai utazás története. <i>Archeometriai Műhely</i> 17/3 (2020), 229-242.
42. MIAZGA, Beata 2014: Tin and tinned dress accessories from medieval Wrocław (sw Poland). X-ray fluorescence investigations. <i>Estonian Journal of Archaeology</i> 18/1(2014), 57-79.
43. MORTAZAVI, Mohammad – NAGHAVI, Sogand – KHANJARI, Reza – AGHA-ALIGOL, Davoud 2018: Metallurgical study on some Sasanian silver coins in Sistan Museum. <i>Archaeol Anthropol Sci</i> 10(2018),1831–1840.
44. NAGY Szabolcs Balázs 2021: Graves in the castle’s courtyard. Castles built on top of medieval cemeteries in the Kingdom of Hungary. In: Ildikó Csepregi (ed): <i>Annual of Medieval Studies at CEU</i> . Budapest-Vienna 2021, 144-166.
45. NAGY Szabolcs Balázs 2023: A bándi Essegvár. <i>Castrum</i> 26(2023), 89-98.
46. ODDY, W.A. – COWELL, M.R. – ARCHIBALD, M.M. – MEEKS, N.D. 2012: Forgeries of Medieval English Gold Coins: Techniques of Production. <i>The Numismatic Chronicle</i> 172(2012), 235-254.
47. OSÁN János – KURUNCZI Sándor – TÖRÖK Szabina – VARGA Imre 2006: Röntgenfluoreszcens spektrometria. In: Záray Gyula, Mihucz Viktor Gábor (szerk.): <i>Az elemanalitika korszerű módszerei</i> . Akadémia Kiadó 2006, 353-407.

48. PARÁDI Nándor 1975: Pénzekkel kezelt XIII. Századi ékszerek. A Nyáregyházapusztapótharaszti kincslelet. <i>Folia Archaeologica</i> 26(1975),119-158.
49. PEARCE, Mark 2018: The Curse of the pXRF: the Negative Consequences of the Popularity of Handheld XRF Analysis of Copper-Based Metal Artefacts. <i>Metalla</i> 24/2(2018), 81-85.
50. RAINER Pál 2008: Segvártól Essegvárig. A bándi vár és birtokosainak történetéből. <i>Castrum</i> 8(2008), 7-47.
51. RAINER Pál 2009: <i>Veszprém megye egyházi élete a középkorban</i> . Veszprém 2009.
52. ROBERTS, Martin 2013: <i>The Punta Cana Pewter Wreck. Pewter: Origins, Styles, Makers & Commerce</i> . Doncaster 2013.
53. SHACKLEY, Steven M. 2010: Is there reliability and validity in portable X-ray fluorescence spectrometry (PXRF)? <i>The SAA Archaeological Record</i> 10/5(2010), 17-20.
54. STOS-GALE, Zofia Anna – GALE, Noël H. 1981: Cycladic Lead and Silver Metallurgy <i>The Annual of the British School at Athens</i> 76(1981), 169-224.
55. TEMESVÁRY Ferenc 1999: <i>Eleink gyűjtötték...: fegyverek, hadi emlékek, ló- és viseleti tartozékok a szentesi Koszta József Múzeumban</i> . Szeged 1999.
56. TÓTH Balázs 2016: <i>Észak-magyarországi várak vas-, és színesfémleletei. Zólyom, Benevár, Szanda, Salgó. Diplomamunka</i> .
57. TYLECOTE, R.F. 1962: <i>Metallurgy in Archaeology</i> . London 1962.
58. VARGHA Mária: <i>Dress accessories and jewellery from twelfth and thirteenth-century Hungary. Typochronology and social-economic interpretation based on finds from Kána village</i> . Diplomamunka 2013.
59. VLACHOU, C.; McDONNELL, J.G.; JANAWAY, R.C. 2001: Experimental investigation of silvering in late Roman coinage. <i>MRS Online Proceedings Library</i> 712 (2001).
60. ŽÁKOVSKÝ, Petr – VÍCH, David 2019: Pár zláčených ostruh od hradu Zítkova u Chocně ve východních Čechách.(A pair of gold-plated spurs from Zítkov Castle near Chocně in east Bohemia.) <i>Archeologické rozhledy</i> 71(2019), 82-104.

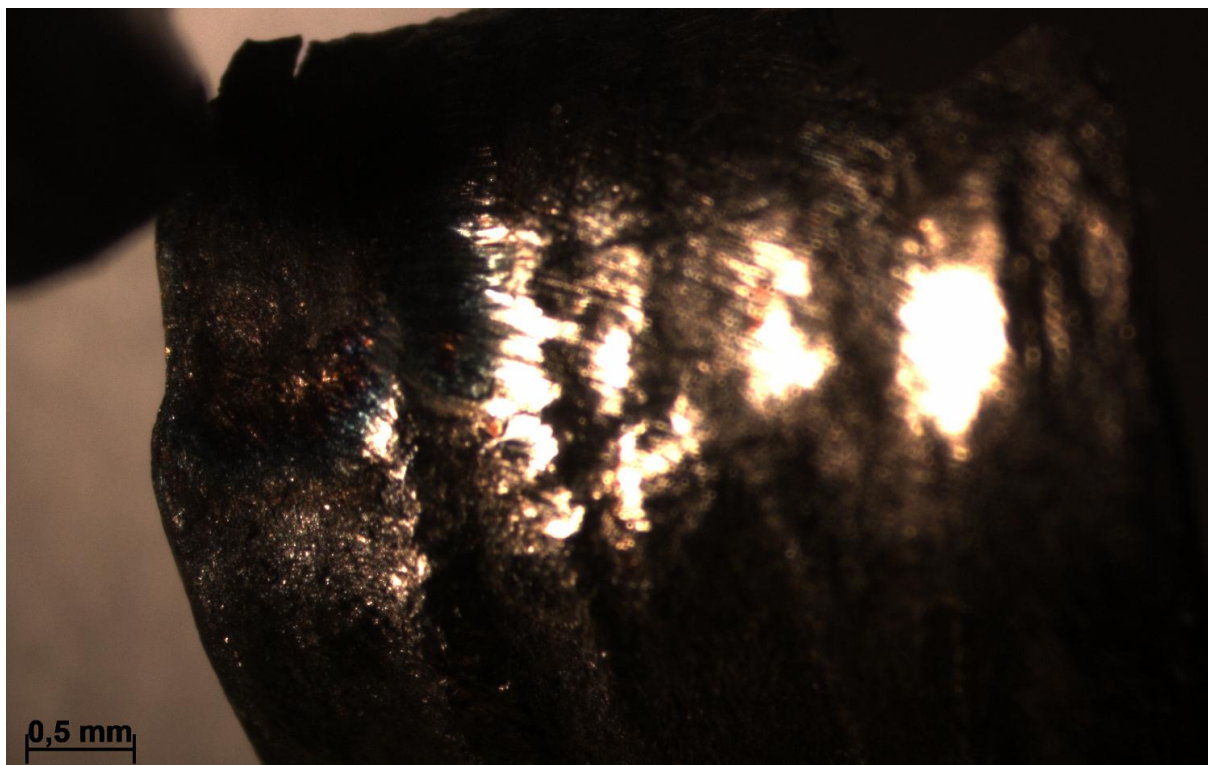
Mikroszkópos képek



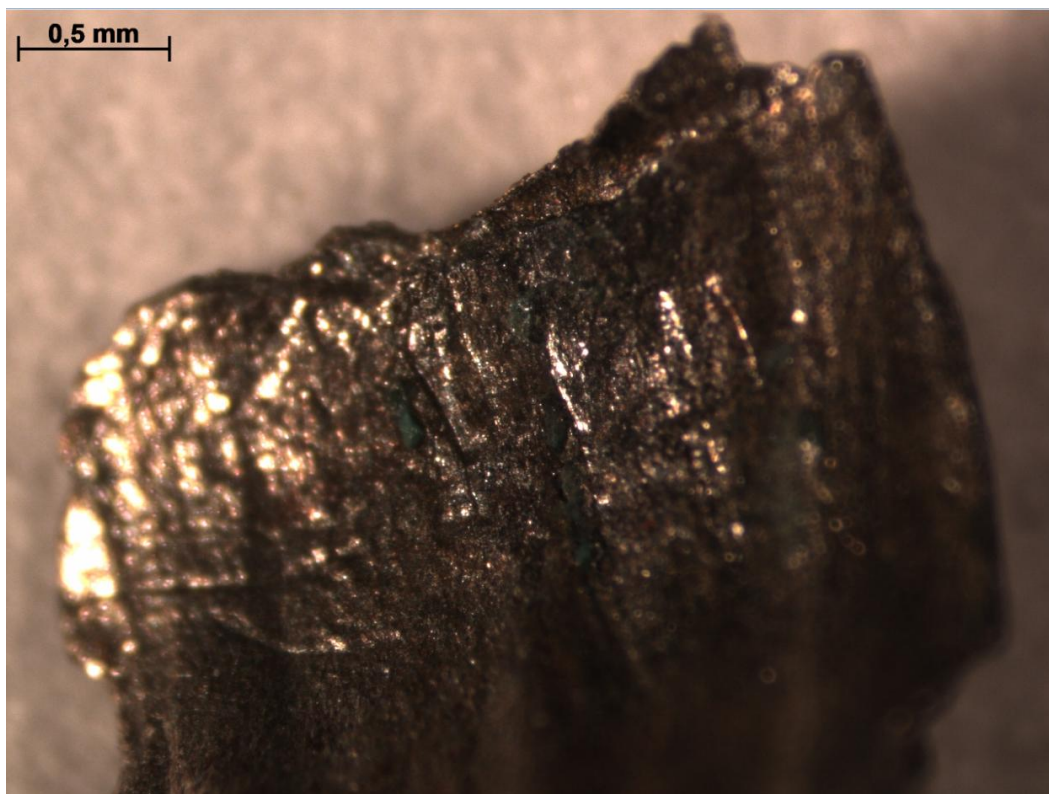
1. ábra: A 497-es S-végű hajkarika S-vége, ahol a réz kibukik az ezüst felület alól.



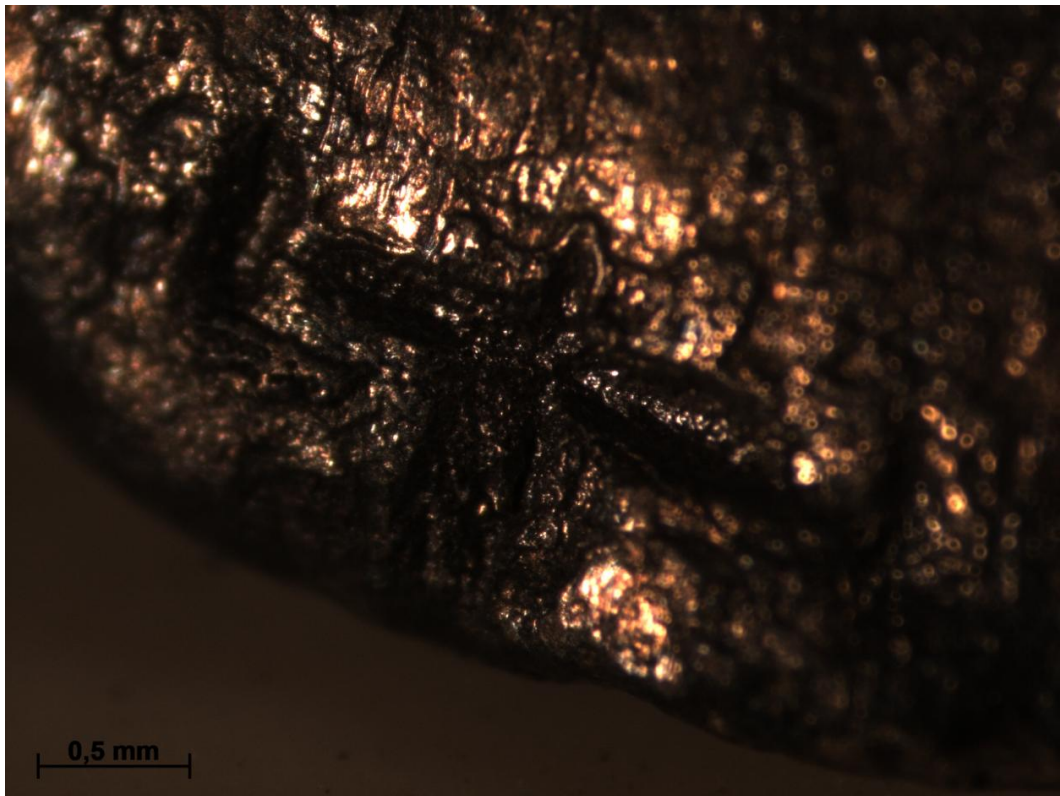
2. ábra: A 497-es S-végű hajkarika szára – a törésfelületnél sem látszik rezes szín, csak az ezüstös felszín.



3. ábra: A 472/2-es S-végű karika bordázott vége; a kép bal oldalán látható a rezes felszín.



4. ábra: A 472/1-es hajkarika egyik vége, középtájt a zöldes patinafolttal.



5. ábra: Az ökörfejes gyűrű alsó részén látható „+” szimbólum, körülötte látványos aranyozással.



6. ábra: A vas sarkantyútarék, jól láthatók az ezüstös foltok, amik a felszíni ónozás maradványai.



Mérési adatok

Az első mérésorozat eredményei

		Aranyozott rézsarkantyú		
	tömeg%	±	tömeg%	±
Cu	99,5	<i>0,4</i>	96,9	<i>0,4</i>
Sn	<LOD	<i>(0.047)</i>	<LOD	<i>(0.05)</i>
Zn	<LOD	<i>(0.028)</i>	<LOD	<i>(0.029)</i>
Pb	<LOD**		<LOD**	<i>(0.0357)</i>
Ni	<LOD	<i>(0.14)</i>	<LOD	<i>(0.13)</i>
Sb	0,40	<i>0,06</i>	0,39	<i>0,07</i>
Fe	<LOD	<i>no visible Fe peaks</i>	<LOD	<i>no visible Fe peaks</i>
Au	<LOD	<i>no visible Au peaks</i>	1,90	<i>0,10</i>
Hg	<LOD	<i>no visible Hg peaks</i>	0.45***	<i>0,05</i>
Bi	<LOD	<i>no visible Bi peaks</i>	<LOD	<i>no visible Bi peaks</i>
Comment	Copper object		Copper object, gold-plated?	

(1)

	Ökörfejes gyűrű	
Cu	tömeg%	±
Ag	9,9	<i>0,07</i>
Au	68,4	<i>0,25</i>
Pb	15,8	<i>0,1</i>
Hg	<LOD	<i>no visible Pb peaks</i>
Bi*	5,64	<i>0,07</i>
Cu	<LOD	<i>no visible Bi peaks</i>
Ag	Gold-plated Ag-Cu alloy, fire gilding?	

A második mérésorozatok eredményei

Ökörfejes gyűrű

	#12C		#13C		#14C		#15C	
	138 ökörfejes gyűrű 1		138 ökörfejes gyűrű 1		138 ökörfejes gyűrű 1		138 ökörfejes gyűrű 1	
	karika		karika		ökörféj		karika	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	17,0	0,1	18,3	0,1	17,6	0,1	18,8	0,1
Sn	<LOD	0,2	<LOD	0,2	<LOD	0,2	0,4	0,1
Pb	0,27	0,01	0,30	0,01	0,26	0,01	0,26	0,01
Bi	0,067	0,005	0,065	0,005	<LOD	0,036	0,061	0,005
Fe	0,09	0,01	0,09	0,01	0,08	0,01	0,20	0,01
Zn	<LOD	0,03	<LOD	0,03	<LOD	0,03	<LOD	0,03
Sb	<LOD	0,03	<LOD	0,03	<LOD	0,03	<LOD	0,03
Ni	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,02
Mn	<LOD	0,130	<LOD	0,013	<LOD	0,013	<LOD	0,013
Ag	70,1	0,1	78,6	0,100	52,4	0,100	78,6	0,1
Au	2,64	0,03	2,65	0,03	29,47	0,09	1,66	0,02
Eredetileg 80-20% körüli ezüst-réz ötvözetből készülhetett, a 14-es mérési pont kiugró aránymennyisége felszíni aranyozásra utal.								

(1)

Aranyozott rézsarkantyú

	#2C		#3C		#4C	
	522 sarkantyú		522 sarkantyú		522 sarkantyú	
	rozsdával telt mélyedés		rozsdával telt mélyedés		sarkantyú szára	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	71,7	0,1	68,9	0,1	97,9	0,1
Sn	<LOD	0,05	<LOD	0,05	<LOD	0,04
Pb	0,136	0,008	0,170	0,007	0,091	0,008
Bi	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,009
Fe	16,72	0,05	7,62	0,04	0,088	0,006
Zn	<LOD	0,054	<LOD	0,06	<LOD	0,07
Sb	0,31	0,01	0,310	0,01	0,36	0,01
Ni	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,018
Ag	<LOD	1,05	<LOD	0,034	<LOD	2,9

	#5C		#6C		#7C	
	522 sarkantyú		522 sarkantyú		522 sarkantyú	
	sarkantyú szára		külső oldal		aranyozott él	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	98,4	0,1	94,3	0,1	71,9	0,1
Sn	<LOD	0,04	<LOD	0,05	<LOD	0,03
Pb	0,081	0,008	0,22	0,01	0,28	0,010
Bi	<LOD	0,008	<LOD	0,01	<LOD	0,024
Fe	0,093	0,006	0,480	0,009	0,21	0,008
Zn	<LOD	0,07	<LOD	0,07	<LOD	0,06
Sb	0,370	0,02	0,380	0,014	0,49	0,01
Ni	<LOD	0,02	<LOD	0,019	<LOD	0,02
Ag	<LOD	4,8	<LOD	2,7	<LOD	1,8
Au	<LOD	0,012	<LOD	0,057	12,2	0,1
Szinte szennyeződésmentes rézből készült. Arany főleg a szemmel láthatóan aranyozott részekén volt mérhető. A 2. és 3. mérés kiugró vasmennyisége az egykori vasszegecs következménye, ami a taréjt rögzítette.						
Au	5,18	0,05	N/A - másik mérési üzemmód	<LOD		0,01



Vas sarkantyútaréj

	#10C		#11C	
	137 sarkantyútaréj 2		137 sarkantyútaréj 2	
	pont 1		pont 2	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	0,19	0,01	0,22	0,01
Sn	5,49	0,04	1,05	0,02
Pb	0,033	0,005	0,046	0,006
Bi	0,038	0,003	0,058	0,004
Fe	85,5	0,20	92,5	0,2
Zn	<LOD	0,003	<LOD	0,003
Sb	<LOD	0,06	<LOD	0,06
Ni	<LOD	0,013	<LOD	0,013
Mn	0,03	0,01	0,33	0,01
Ag	<LOD	0,37	<LOD	0,36
Au	<LOD	0,01	<LOD	0,01
Szinte tiszta vasból készült; a tized- és század százalékban jelen lévő szennyezőkön túl jelentőséggel bír a magasabb ónmennyiség, aminek változékonysága a 2 mérési pont között felületi ónozásra utal.				

S-végű karikaékszerek

Párban feltárt karikák

(↑)

	#33C		#34C		#35C	
	497 hajkarika, kis töredék		497 hajkarika, kis töredék		497 hajkarika, kis töredék	
	feketés rész		zöld korróziós termékek		ezüstösebb rész	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	76,0	0,1	62,8	0,1	54,5	0,1
Sn	0,95	0,03	1,12	0,04	1,55	0,05
Pb	0,96	0,02	2,60	0,04	2,50	0,04
Bi	<LOD	0,02	0,13	0,01	0,09	0,01
Fe	0,07	0,01	0,80	0,02	0,08	0,01
Zn	<LOD	0,05	0,25	0,03	<LOD	0,05
Sb	0,14	0,01	<LOD	0,07	0,21	0,02
Ni	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,02
Mn	<LOD	0,01	<LOD	0,02	<LOD	0,02
Ag	21,6	0,1	31,2	0,1	40,0	0,1
Au	0,34	0,01	1,01	0,02	0,74	0,02

	#37C		#38C	
	kis hajkarika 492		kis hajkarika 492	
	karika		karika	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	15,1	0,1	24,0	0,1
Sn	2,8	0,1	2,5	0,1
Pb	1,83	0,04	1,82	0,04
Bi	0,20	0,02	0,20	0,01
Fe	0,08	0,02	<LOD	0,03
Zn	0,32	0,03	0,21	0,03
Sb	<LOD	0,08	<LOD	0,07
Ni	<LOD	0,03	<LOD	0,03
Mn	<LOD	0,024	<LOD	0,02
Ag	78,8	0,2	70,6	0,2
Au	0,84	0,03	0,69	0,02

A 497-es karika változatos ezüst-réz mennyiségeket mutatott eltérő pontokon, ami jelentős felszíni összetételi különbségekre utal. A 492-es karikánál sokkal kisebb az összetételbeli eltérés.



A három együtt feltárt karika

	#39C		#40C		#41C		#42C
	hajkarika 472/1		hajkarika 472/1		472/1 hajkarika, töredék		472/1 hajkarika, töredék
	karika		feketés rész		oldalról		szélesebb oldal felől
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)
Cu	30,6	0,1	39,9	0,2	53,2	0,2	57,2
Sn	2,3	0,1	1,9	0,1	1,8	0,1	1,58
Pb	4,01	0,05	3,67	0,06	1,95	0,05	1,80
Bi	0,18	0,01	0,16	0,01	<LOD	0,07	0,08
Fe	0,36	0,02	0,29	0,02	<LOD	0,04	0,04
Zn	0,89	0,03	0,81	0,03	<LOD	0,08	<LOD
Sb	0,21	0,03	<LOD	0,09	<LOD	0,12	0,16
Ni	<LOD	0,02	<LOD	0,03	<LOD	0,03	<LOD
Mn	<LOD	0,02	<LOD	0,02	<LOD	0,03	<LOD
Ag	59,7	0,1	52,1	0,1	42,4	0,2	38,5
Au	1,29	0,03	1,18	0,03	0,75	0,03	0,67

	#43C		#44C		#45C	
	hajkarika 472/2		hajkarika 472/2		hajkarika 472/2	
	karika		karika		sötétebb rész	
	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±	Koncentráció (tömeg%)	±
Cu	22,5	0,1	17,6	0,2	18,7	0,1
Sn	1,75	0,06	2,08	0,14	2,10	0,11
Pb	4,42	0,04	3,61	0,08	2,86	0,05
Bi	0,20	0,01	0,20	0,02	0,12	0,01
Fe	0,08	0,01	0,17	0,03	0,10	0,02
Zn	0,41	0,02	<LOD	0,06	<LOD	0,04

Ametisztberakásos ezüstgyűrű

(↑)

Element	wt%	±	unc%
Ag	74.0	0.8	1.1
Cu	22.0	0.7	3.3
Au	2.8	0.3	10.
Hg	0.38	0.02	6.

Az ametisztberakásos ezüstgyűrű anyagvizsgálati eredményei, felül a PGAA, alul az XRF

	Ag wt%	±	Cu wt%	±	Au wt%	±	Hg wt%*	±	Pb wt%	±	Sn wt%	±	Zn wt%	±
Gyűrű 1	63.2	0.6	16.6	0.3	14.2	0.1	4.7	0.1	0.62	0.02	<DL		0.19	0.02
Gyűrű 2	63.8	0.6	15.9	0.3	14.3	0.1	4.8	0.1	0.59	0.02	<DL		0.22	0.02
Gyűrű 3	48.6	0.5	39.8	0.8	7.9	0.1	2.62	0.05	0.47	0.02	<DL		0.17	0.02
Gyűrű 4	92.5	0.9	2.8	0.1	1.7	0.02	0.55	0.01	0.47	0.02	1.8	0.1	0.13	0.01