

KERTÉSZ ZSÓFIA – ANGYAL ANIKÓ – DÖNCZÓ BOGLÁRKA  
 – FURU ENIKŐ – PAPP ENIKŐ – SZIKSZAI ZITA

## Aranybullák anyagösszetétel vizsgálata röntgenfluoreszcencia (XRF) módszerrel. Kutatási jelentés

### A mikro-XRF mérések leírása

Az aranybullák elemösszetételét ( $Z \geq 19$ ) röntgenfluoreszcencia analízis (XRF) módszerrel határoztuk meg az ATOMKI Örökségtudományi Laboratóriumában rendelkezésre álló Bruker M4 Tornado mikro-XRF berendezés segítségével.

A mérések levegőn, atmoszféra nyomáson történtek. A gerjesztéshez Rh röntgensövet használtunk, 50 kV feszültséggel és 400  $\mu$ A árammal. A nyalábfolt mérete 25  $\mu$ m volt. A mérésekhez 100  $\mu$ m Al + 25  $\mu$ m Ti filtert használtunk a röntgendiffrakció zavaró hatásának csökkentésére/ megszüntetésére. A karakterisztikus röntgenspektrumot két detektorral (XFlash® SDD 30 mm<sup>2</sup> felület, Be ablak) gyűjtöttük párhuzamosan. Pont és multi-pont méréseket végeztünk a kiválasztott felületeken. Területenként 5–10 pont, pontonként 60 s mérési idővel. Spektrumok kiértékelése: az elemösszetétel meghatározására az alapvető paraméterek (fundamental parameter – FP) módszert használtuk a Tornado 4 beépített szoftverének segítségével, referencia anyagokkal elvégzett típuskalibráció alapján. A mérések minőségét hitelesített referencia anyagokon, azonos paraméterek mellett végzett mérésekkel ellenőriztük.

Mért elemkoncentrációk arany referencia anyagokon (Fluxana no. 707 és 747) tömegszázalékban (wt%) (50 kV Rh katód, 400  $\mu$ A áram, szűrő: 100  $\mu$ m Al + 25  $\mu$ m Ti)

Au707	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Au
referencia érték (wt%)	5,04	15,13	2,06		2,75	75,02
mért érték (wt%)	4,97	14,82	1,97		2,88	75,10
mérési bizonytalanság (wt%)	0,02	0,03	0,01		0,08	0,14

\* Angyal Anikó PhD, Dönczö Boglárka PhD, Furu Enikő PhD, Kertész Zsófia PhD, Szikszai Zita PhD, Papp Enikő PhD, mindannyian HUN-REN ATOMKI Örökségtudományi Laboratórium (HSLab ATOMKI). A mérés a GINOP-2.3.3-15-2016-00029 projekt támogatásával, az E-RIHS.hu keretében készült.

Au747	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Au
referencia érték (wt%)		10,09	1,21	6,49	26,84	55,37
mért érték (wt%)		10,52	1,36	6,34	27,73	54,01
mérési bizonytalanság (wt%)		0,29	0,03	0,27	0,24	0,25

A koncentrációkat tömegszázalékban (wt%) adtuk meg a fő összetevők esetében, és tájékoztató jelleggel feltüntettük a nyomnyi összetevők koncentrációit, ppm-ben. A mérési bizonytalanság a 10 pontmérés szórása (SD), vagy az egyedi pontmérések esetében a statisztikai hiba ( $1\sigma$ ).

### Optikai képek

Az aranypecsétéről nagyfelbontású 3D optikai képeket készítettünk Keyence VHX6000 3D digitális mikroszkóppal, 20-200 $\times$  nagyítás mellett.

1172–1196 – III. Béla király – Leltári száma: MNM 1871.288

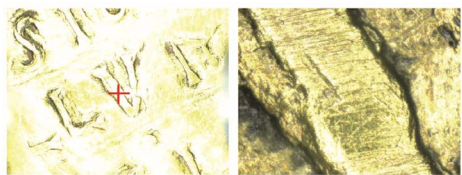
	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátdoldal1	90,1	7,0	2,5	450		471	75		560
SD	0,1	0,1	0,1	42		22			
hátdoldal2	89,9	7,1	2,5	1170		490	80		540
SD	0,2	0,1	0,1	840		25			
előlap1	90,3	7,0	2,5	485		525	60		500
SD	0,1	0,0	0,1	75		19			
előlap2	90,2	7,0	2,5	650		470	60		510
SD	0,1	0,1	0,1	430		19			
egyei pontmérések									
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
oldal_p1	84,5	7,8	7,1	4040		825	35		
oldal_p2	89,7	7,1	2,8	1140		590			
oldal_p3	86,9	7,5	4,5	6580		1650	275		

## XRF mérés: mérési pontok

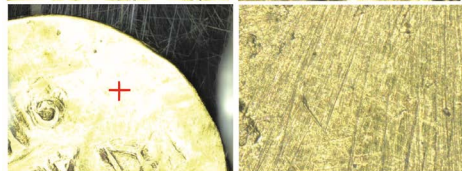
10× nagyítás

100× nagyítás

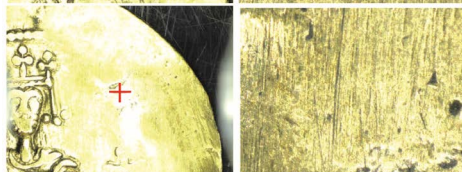
megnevezés



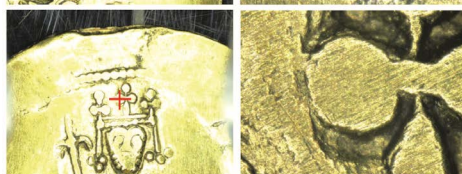
hátlap



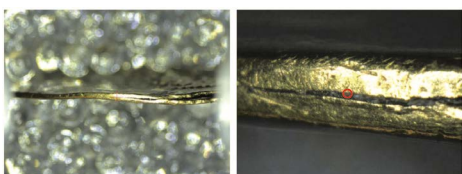
hátlap 2



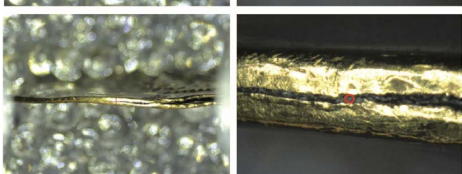
előlap



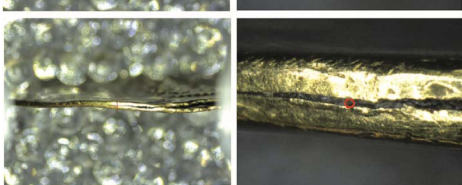
előlap 2



oldal p1



oldal p2



oldal p3

1202 – Imre király (Tota úrnő) Jelzete: HU-MNL-OL-DL 39249

	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap	64,0	27,5	8,3	520		420	65		
SD	0,1	0,2	0,1	33		24			
hátlap karika	64,8	27,5	7,5	690		530	80		
SD	0,5	0,3	0,2	562		210			
előlap	66,2	28,0	5,6	300		420	80		630
SD	0,3	0,4	0,1	34		27			185
előlap karika	51,5	29,3	19,0	325		480	230		830
SD	1,8	0,5	1,4	63		59	80		316

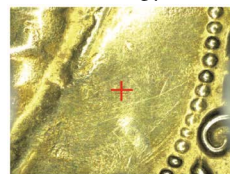
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
karika	65,1	27,7	7,0	305		415	91		
SD	0,1	0,1	0,1	32		33			
oldal	63,9	27,4	8,5	220		440	61		
SD	0,3	0,3	0,1	37		26			
egydi pontmérések									
lyuk széle	64,6	26,8	8,4	200		380			
stat. hiba (wt.%)	0,1	0,1	0,1	7		6			

## XRF mérés: mérési pontok

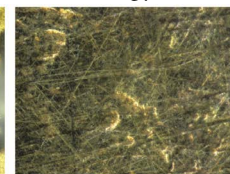
10× nagyítás

100× nagyítás

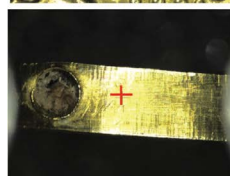
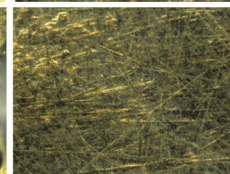
megnevezés



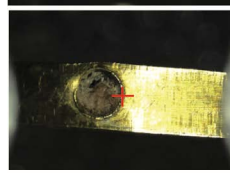
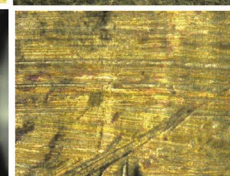
hátlap



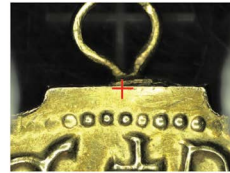
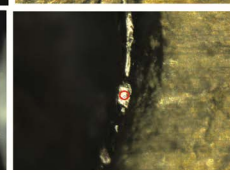
előlap



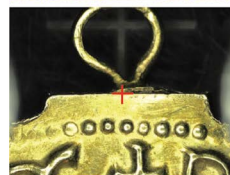
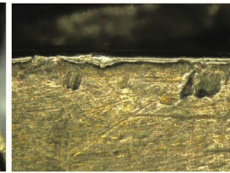
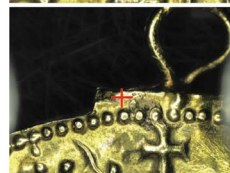
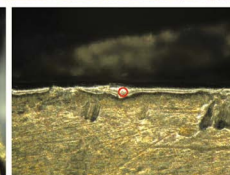
oldal



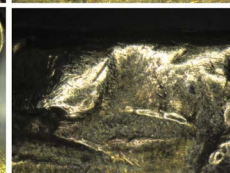
lyuk széle



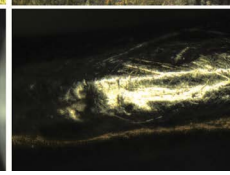
hátlap karika

hátlap  
karika alap

előlap karika



karika



1221 – II. András (Tota úrnő megerősítése) – Jelzete: HU-MNL-OL-DL 39250

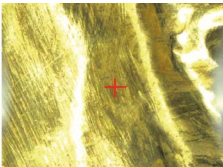

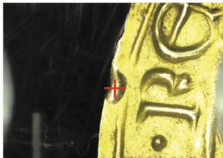
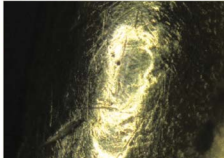
	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap	80,5	15,8	3,1	3610		600	290		460
SD	0,1	0,1	0,1	1470		39	113		184
hátlap forrasz	59,0	28,4	12,4	120		490	155		
SD	0,6	0,7	0,4	12		19	70		
előlap sötét	80,9	15,7	3,1	1180		570	170		580
SD	0,1	0,1	0,0	69		23	27		59
előlap világos	80,4	16,0	3,0	3125		550	175		810
SD	0,1	0,2	0,1	1691		49	42		183
függesztő	73,5	18,6	7,6	230		550	425		
SD	1,8	0,5	1,3	30		171	186		
oldal	81,8	15,1	2,9	480		530	80		
SD	0,2	0,1	0,1	63		49			
oldal forrasz	64,7	26,0	9,1	160		460	70		
SD	0,4	0,2	0,2	20		26			
szegecs	75,4	18,8	5,6	560		450	95		
SD	0,5	0,4	0,2	66		44	54		
egyedi pontmérések									
széle	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
	80,4	15,9	3,6	660		395	80		

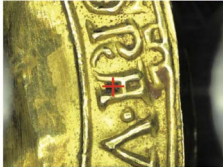
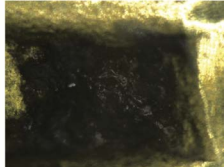

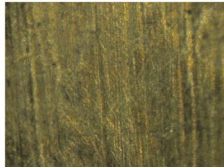

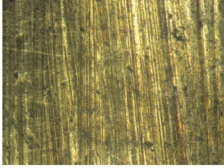


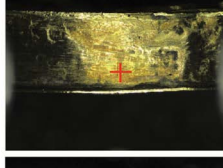
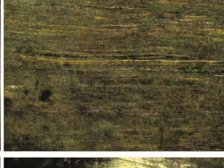
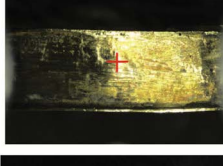
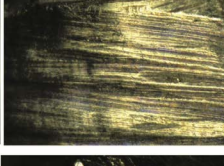
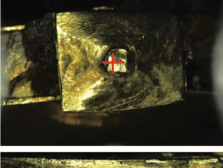
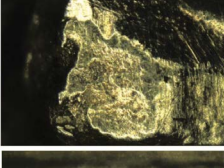

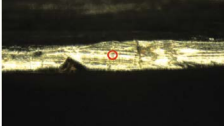
Az előlap\_H esetében a koncentráció értékek tájékoztató jellegűek, mivel a minta több rétegű, és a rétegek vastagsága, valamint összetétele nem ismert (pl. Au, Ag, Cu valószínűleg az alapfémből származik), ennek kiderítésére további mérések lennének szükségesek.

	fő összetevő						
	Si	Ca	Fe	Cu	Ag	Au	Hg
	(wt%)						
előlap_H	22,8	10,4	12,9	1,4	9,1	41,0	1,10
SD (wt%)	4,9	1,7	3,8	0,1	1,5	4,5	0,15

	nyomelemek								
	Ti	Cr	Mn	Ni	Zn	As	Zr	Sn	Pb
	(ppm)								
előlap_H	7670	390	300	160	1610		120	650	320
SD (ppm)	1768	122	97	54	439		48	299	243

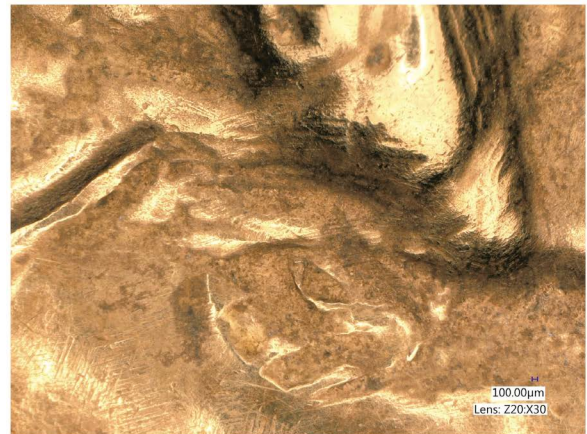
XRF mérés: mérési pontok

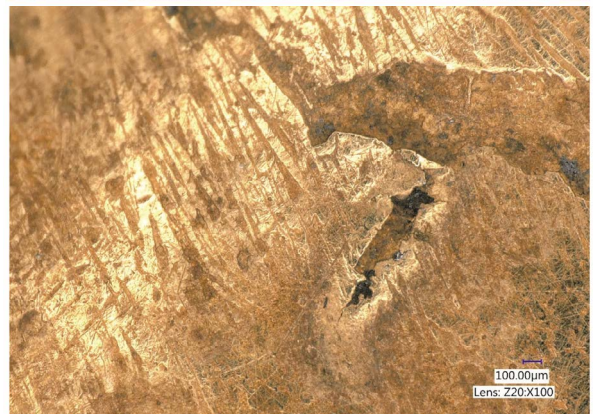
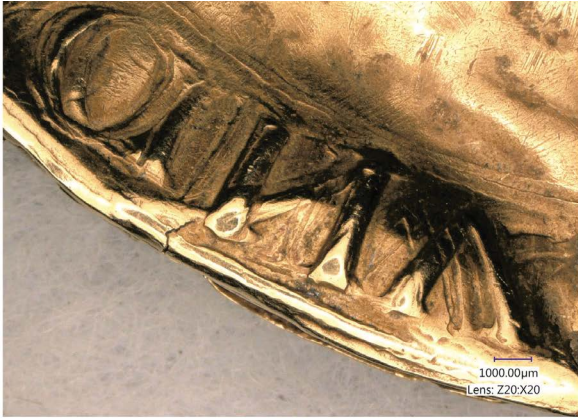
	10× nagyítás	100× nagyítás	megnevezés
			hátlap
			hátlap forrasz

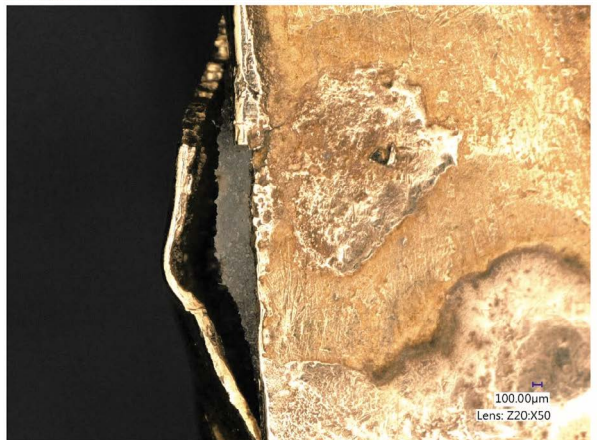
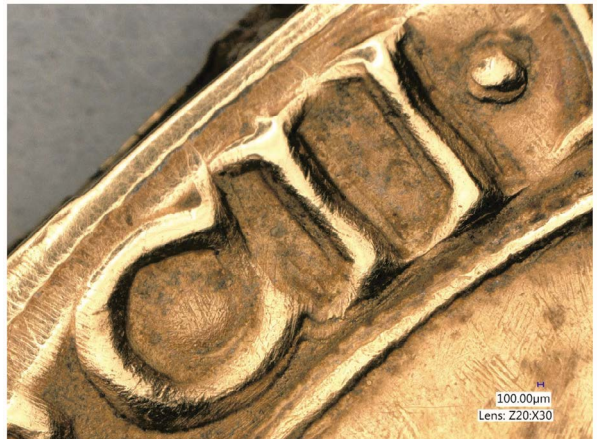
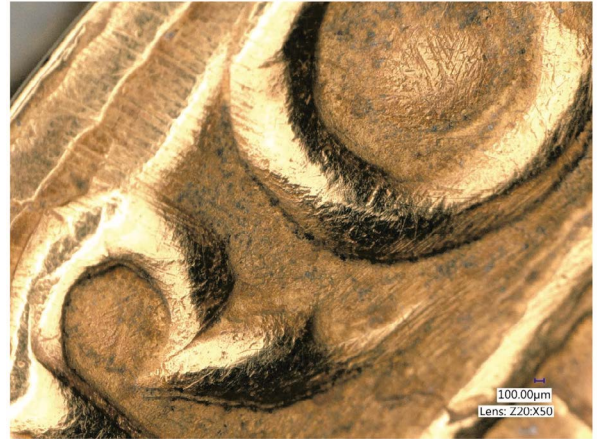
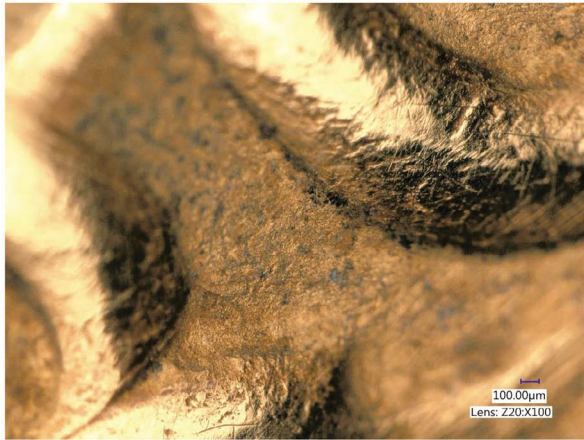
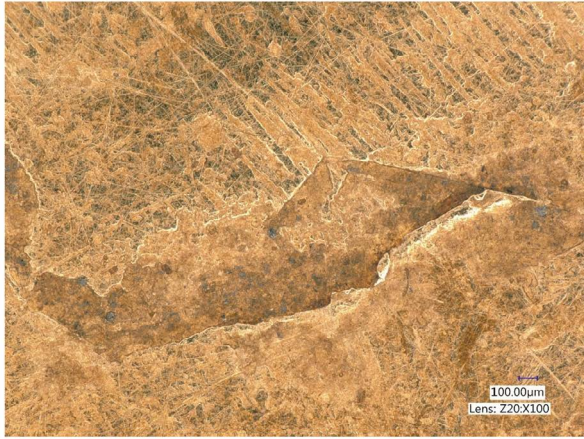
	10× nagyítás	100× nagyítás	megnevezés
			előlap_H
			előlap sötét
			előlap világos
			függesztő
			oldala
			oldala forrasz
			szegecs
			széle

1224 – II. András – Jelzete: HU-MNL-OL-DL 50616  
(Kállay levéltár)

	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap	73,4	17,8	8,5	1190		590	320		340
SD	0,3	0,2	0,3	953		151	129		
előlap	77,4	16,0	6,3	640		510	80		335
SD	0,2	0,2	0,4	61		57			
függesztő	77,4	16,2	6,1	910		450	80		500
SD	0,2	0,2	0,3	62		53			
oldal	75,3	15,8	8,6	1120		550	145		500
SD	1,3	0,1	1,3	73		61	163		203
oldal forrasz	62,4	17,9	19,4	270		600	90		1030
SD	0,2	0,2	0,2	24		41	34		327
oldal szegecs	60,4	18,1	21,2	140		530	120		510
SD	0,4	0,6	0,2	15		18	49		
szegecs	77,1	16,2	6,5	470		480	70		350
SD	0,2	0,1	0,0	23		32			
<b>egyedi pontmérések</b>									
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap brázda	73,9	17,9	8,1	630		435	120		
stat. hiba (1 Sigma)	0,1	0,1	0,1	13		6	10		
hátlap sérült	73,1	18,4	8,2	1810		715	125		
stat. hiba (1 Sigma)	0,1	0,1	0,1	22		8	10		







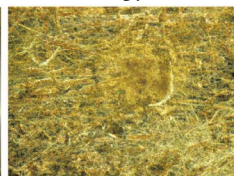
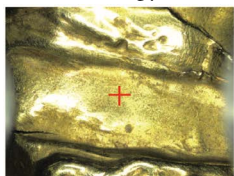


XRF mérés: mérési pontok

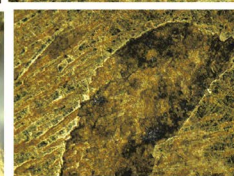
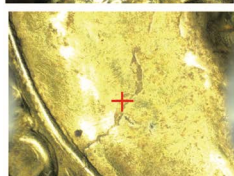
10× nagyítás

100× nagyítás

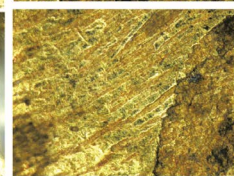
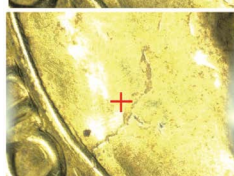
megnevezés



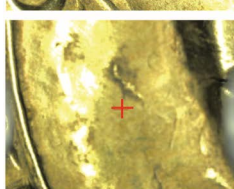
hátlap 1



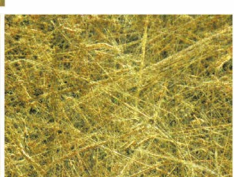
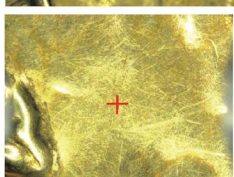
hátlap 2



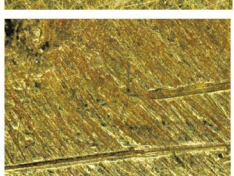
hátlap barzda



hátlap sérült



előlap



függesztő



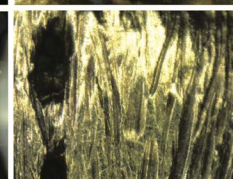
oldal



forrasz



oldal szegecs



szegecs

1251 – IV. Béla király – Jelzete: HU-MNL-OL-DL 50617  
(Kállay levéltár)

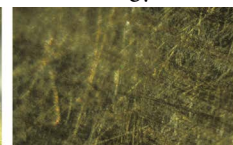
	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap	73,4	21,8	4,4	2020		570	105		365
SD	0,1	0,3	0,2	1152		55			
előlap	72,9	21,9	5,1	350		490	90		
SD	0,2	0,1	0,2	202		29			
egydi pontmérések									
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
lemezke1	72,5	21,7	5,6	285		365	50		
stat. hiba (1 Sigma)	0,0	0,1	0,0	8		5	2		
lemezke2	72,7	21,6	5,6	405		405	15		
stat. hiba (1 Sigma)	0,0	0,1	0,0	10		6	1		

XRF mérés: mérési pontok

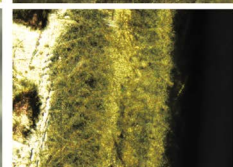
10× nagyítás

100× nagyítás

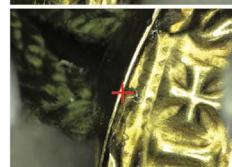
megnevezés



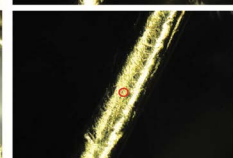
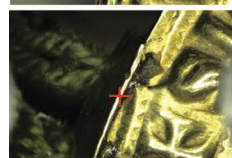
hátlap



előlap



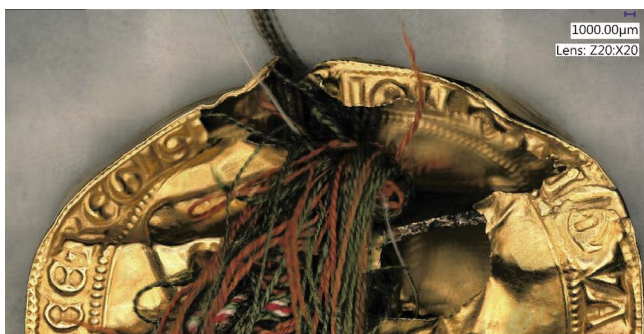
lemezke 1



lemezke 2

## 1252 – IV. Béla király – Jelzete: HU-MNL-OL-DL 369

	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
oldal1	84,4	14,0	1,35	1100		500			
SD	0,2	0,2	0,04	206		27			
oldal2	84,8	13,7	1,31	1100		500			
SD	0,2	0,2	0,04	206		27			
oldal3	75,7	18,9	5,05	900		500	64		540
SD	0,2	0,1	0,23	39		11	12		
oldal4	59,9	25,8	14,5	500		500	135		310
SD	0,4	0,2	0,35	43		11	20		
előlap	84,5	13,8	1,34	600		600	60		360
SD	0,2	0,2	0,05	75		39			
hátlap	84,3	13,9	1,39	1100		600	50		400
SD	0,1	0,1	0,03	89		23			
egyedi pontmérések									
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap merevítő2	46,4	15,1	38,0	2200		1100	155		1040
hátlap merevítő	42,4	14,4	43,0	460		850		1100	550
oldal él2	75,3	17,1	7,5	655		315			
oldal él3	85,4	13,2	1,2	700		305			
oldal él	81,4	15,4	2,9	700		320			



## XRF mérés: mérési pontok

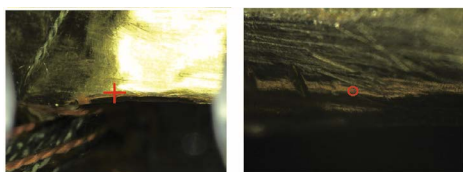
	10× nagyítás	100× nagyítás	megnevezés
			hátlap
			hátlap 2
			hátlap merevítő
			hátlap merevítő 2
			előlap
			előlap 2
			oldal 1
			oldal 2
			oldal 3
			oldal 4

XRF mérés: mérési pontok

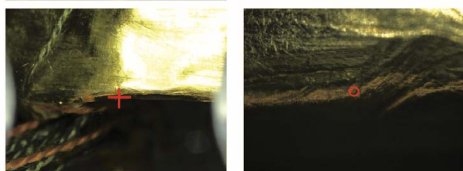
10× nagyítás

100× nagyítás

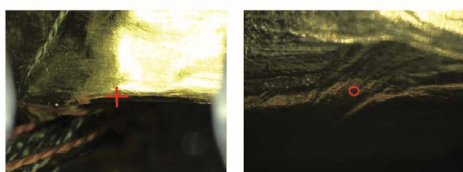
megnevezés



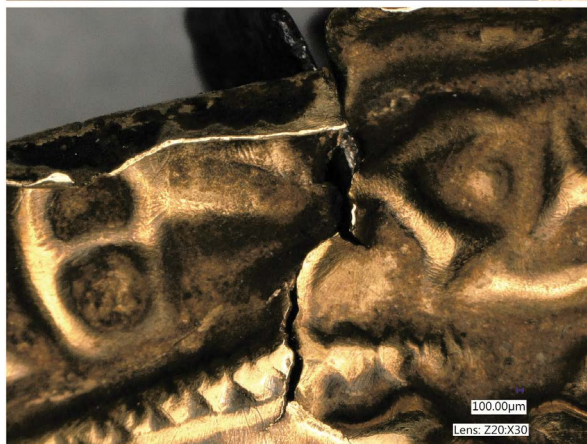
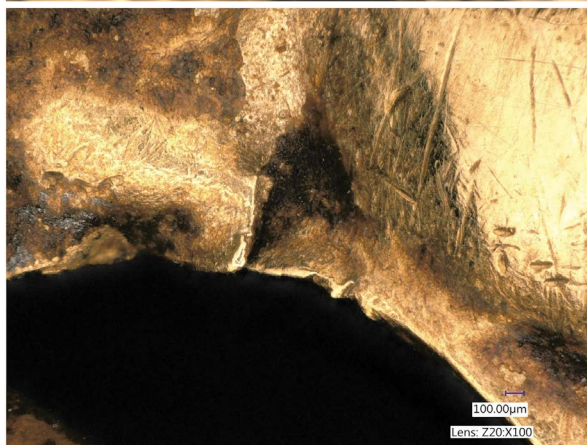
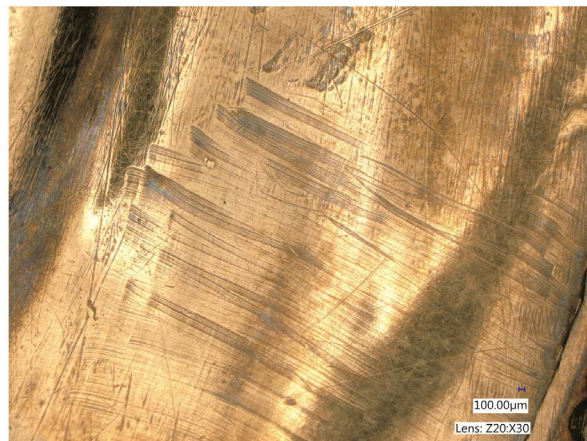
oldal él



oldal él 2



oldal él 3

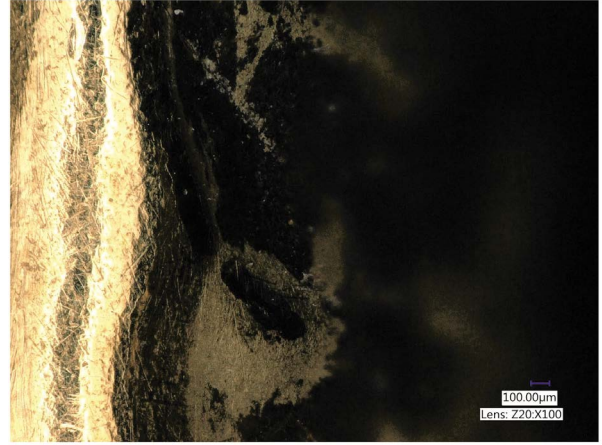
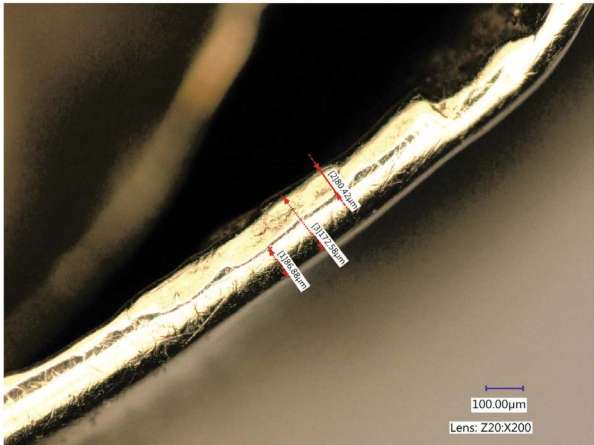


1258 - IV. Béla király - Jelzete: HU-MNL-OL-DL 40046

	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap	68,3	26,6	5,0	200		440	40		
SD	0,1	0,2	0,2	25		27			
előlap	68,1	26,6	5,1	680		455	145		415
SD	0,1	0,1	0,1	174		30	62		
oldal	67,7	26,4	5,7	380		435	160		250
SD	0,1	0,2	0,1	120		33			
oldal fém	69,6	27,4	2,7	1070		585	95		280
SD	0,2	0,2	0,1	137		49			
egyedi pontmérések									
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
oldal vörös	69,6	26,7	3,3	3525		270			
stat. hiba (1 Sigma)	0,1	0,1	0,1	25		10			

	fő összetevő				nyomelemek							
	Ca	Cu	Ag	Au	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Ba	Pb
	(wt%)				(ppm)							
oldal lerakódás	3,4	6,5	25,4	64,0	545	40	125	3120	495	415	450	965
SD	0,6	0,2	0,1	0,4	163	23	28	658	38	162	1017	590
oldal fekete	6,4	3,7	25,2	63,1	580	45	190	10360	800	400		2070
SD	5,3	0,4	1,4	5,1	345	24	141	5499	221	178		2450

	Fe	nyomelemek							
		Mn	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Au	Pb
	(wt%)	(ppm)							
oldal merevítő	99,7	20	505	1040	155	370	180	160	360
SD	0,1	10	247	891	76	110		106	261



XRF mérés: mérési pontok

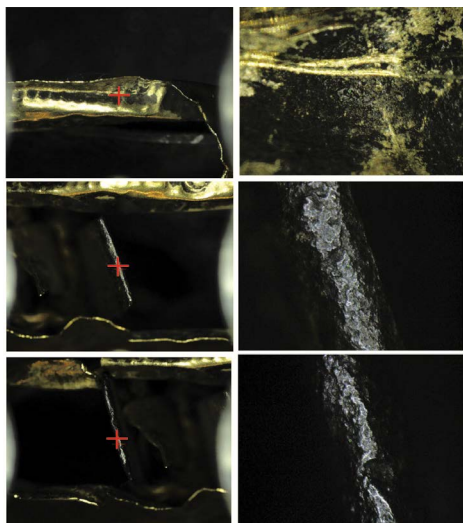
	10× nagyítás	100× nagyítás	megnevezés
			hátlap
			előlap
			előlap 2
			oldal fém
			oldal fekete
			oldal
			oldal vörös

XRF mérés: mérési pontok

10× nagyítás

100× nagyítás

megnevezés



oldal lerakódás

oldal  
merevítő 1oldal  
merevítő 2

1235–1270 – IV. Béla király – Leltári száma: MNM 26/1881

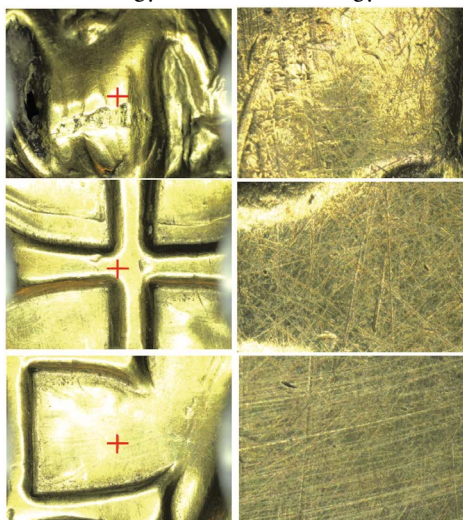
	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
előlap p1	75,4	19,8	4,5	320		560	110		
SD	0,1	0,3	0,2	142		65	17		
hátlap p2	71,3	22,3	6,2	330		465	130		
SD	0,1	0,2	0,2	32		21	36		
hátlap p3	71,8	22,8	5,2	305		480	185		
SD	0,1	0,2	0,2	38		25	74		
függesztő p4	71,8	22,2	5,8	1430		515	150		
SD	0,1	0,2	0,1	316		48	17		
forrasz p5	71,6	22,4	5,8	260		445	160		
SD	0,1	0,1	0,0	11		17	14		

XRF mérés: mérési pontok

10x nagyítás

100x nagyítás

megnevezés



előlap 1

hátlap 2

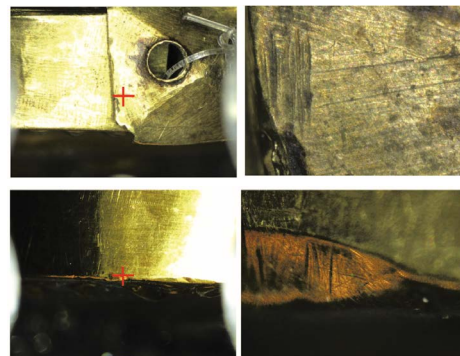
hátlap 3

XRF mérés: mérési pontok

10× nagyítás

100× nagyítás

megnevezés



függesztő 4

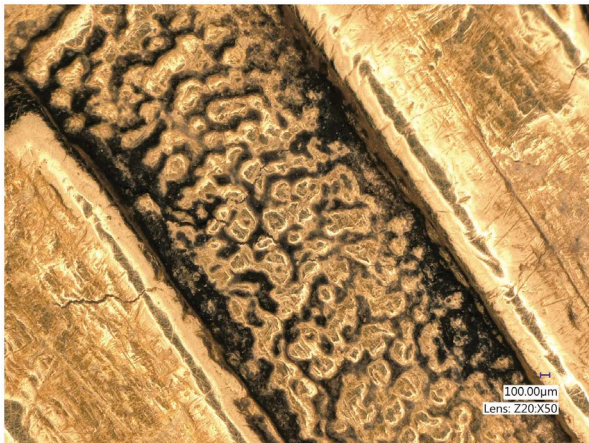
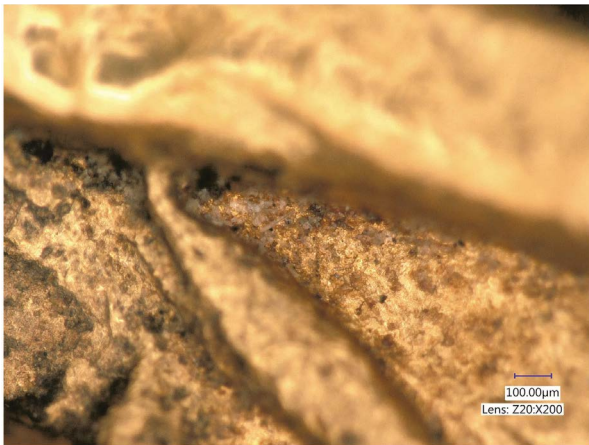
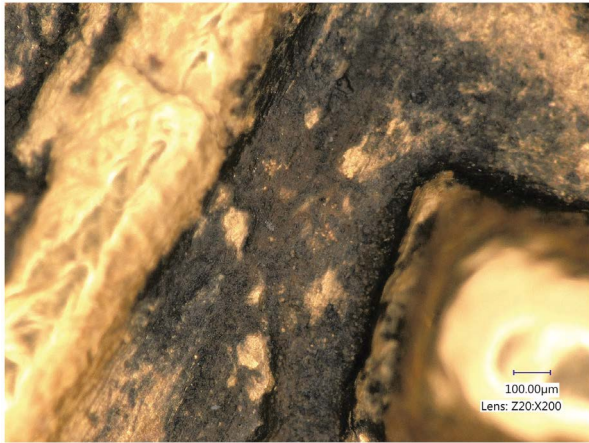
forrasz p5

1464 – Mátyás király (soproni aranybulla) – Jelzete: HU-GYMSMSL-XV.76.-DL 1938\*

	fő összetevő			nyomelemek					
	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb
	(wt%)			(ppm)					
hátlap1	95,9	2,82	0,79	1660	28	970			
SD	0,2	0,04	0,14	248	14	53			
hátlap2*	95,4	2,64	0,76	3620	25	3080			
SD	0,7	0,05	0,13	1629	17	514			
hátlap3	96,1	2,66	0,78	2060	28	930			
SD	0,6	0,05	0,63	103	12	93			
előlap	96,3	2,5	0,6	1485	17	890	50		760
SD	0,1	0,0	0,1	161	5	36			284
oldal	78,0	11,8	10,0	140		515	65		365
SD	0,3	0,3	0,5	33		34			148



\* A DL1938 hátlap2 mérési ponton a fekete elszíneződésen Pb (1366 ± 350 ppm) és Hg (5100 ± 7000 ppm) szennyezést is mértünk.



XRF mérés: mérési pontok

	10× nagyítás	100× nagyítás	megnevezés
			hátlap 1
			hátlap 2
			hátlap 3
			előlap
			oldal