

NEOLITIKUS RÉZGYÖNGYÖK VIZSGÁLATA POLGÁR- CSŐSZHALOM LELŐHELYRŐL – ELŐZETES EREDMÉNYEK

SCIENTIFIC INVESTIGATION OF NEOLITHIC COPPER BEADS FROM POLGÁR-CSŐSZHALOM – PRELIMINARY RESULTS

KASZTOVSZKY ZSOLT¹, SZILÁGYI VERONIKA¹, SAJÓ ISTVÁN²

¹MTA Izotópkutató Intézet – 1121 Budapest Konkoly Thege út 29-33.

²MTA Kémiai Kutatóközpont – 1025 Budapest Pusztaszeri út 59-67.

E-mail: kzsolt@iki.kfki.hu

Abstract

This short communication summarizes the preliminary results of mineralogical (XRD, ND) and chemical (PGAA) investigations of one of the earliest metal finds of Hungary. Archaeological excavation of Polgár-Csőszhalom site of the Neolithic Csőszhalom Culture (B.C. 5000-4400) provided a unique copper bead necklace. Its present condition requires efficient intervention for conservation purposes. Our scientific analysis provided basic information about the state of the finds to establish the appropriate strategy for their restoration and storage. According to our results, the beads are highly altered (there is no metallic copper present in their cores). The predominant corrosion product is paratacamite, but also atacamite, cuprite and reactive agents are present in the finds.

Kivonat

Rövid közleményünk a Polgár-Csőszhalom régészeti ásatásról előkerült különleges, réz anyagú gyöngysor restaurálását segítő, előzetes anyagvizsgálati kutatás eredményeit foglalja össze. A leletek, illetve korróziós bevonatuknak ásványos (XRD, ND) és kémiai (PGAA) összetételének meghatározásával adatokat szolgáltatunk a megfelelő restaurálási-tárolási stratégia kidolgozásához. Eredményeink alapján a korróziós folyamat előrehaladott (már nincsen jelen az eredeti fém fázis) és jelenleg is zajlik. A domináns korróziós termék a paratakamit, amely mellett nyomokban atakamit, kuprit és más, még reaktív rézvegyületek alkotják a gyöngyök teljes térfogatát.

KEYWORDS: COPPER, CORROSION, WILD PATINA, PGAA, XRD, ND

KULCSSZAVAK: RÉZ, KORRÓZIÓ, VAD PATINA, PGAA, XRD, ND

A vizsgálat tárgya

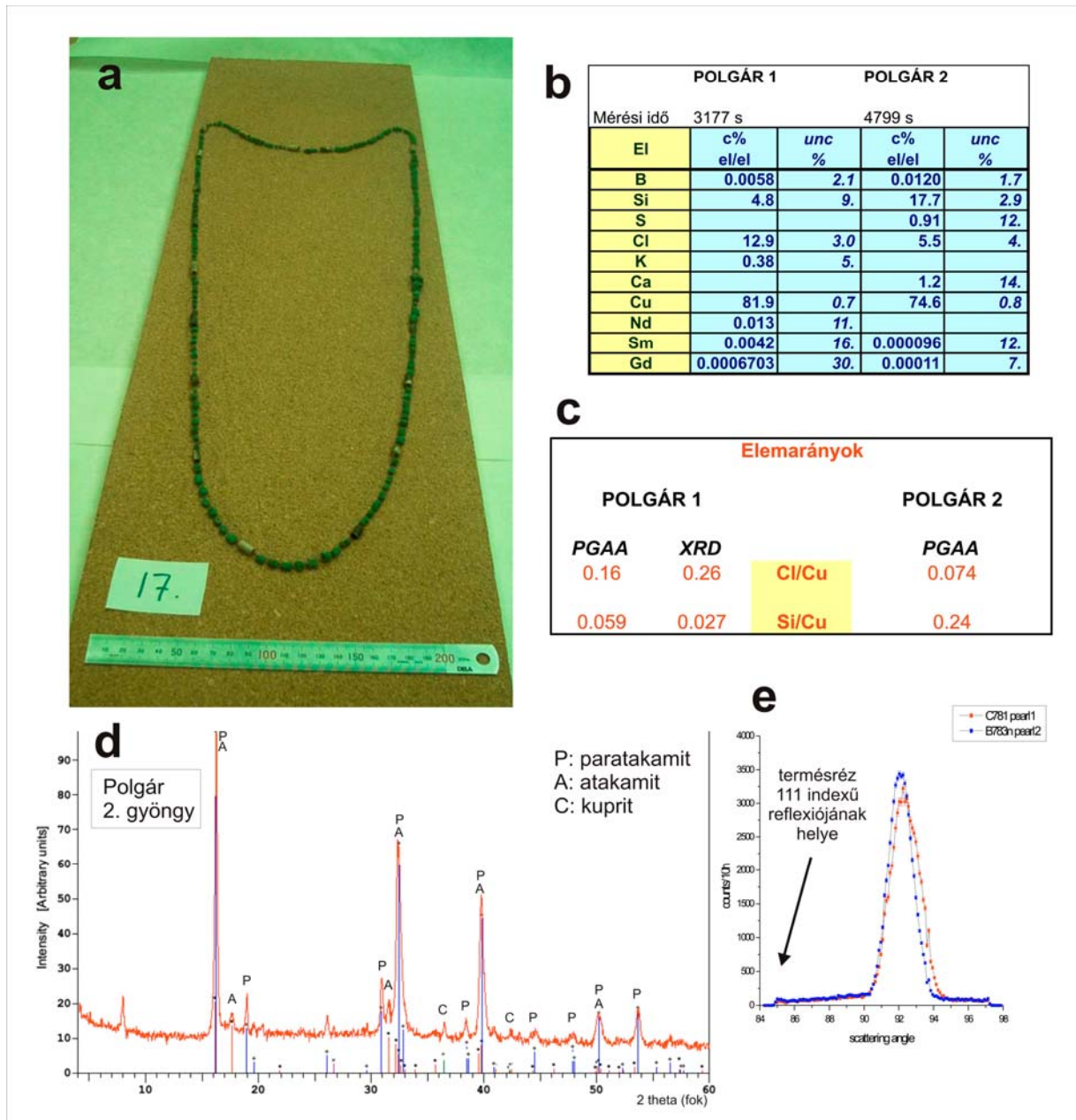
A Polgár-Csőszhalom (9. ház) neolit Csőszhalom-kultúrájából (i.e. 5000-4400) régészeti ásatásról előkerült rézgyöngysor, az egyetlen rézhuzalra felfűzött 148 db rézgyöngyből és 20 db csontgyöngyből álló lelet (**1a ábra**) az egyik legrégebbi magyarországi fémlelet. Az ásatásokat Raczky Pál végezte 1989-ben (Raczky et al. 1997).

A Magyar Nemzeti Múzeum restaurátora, Baghy László keresett megoldást a korróziós bevonatot mutató rézgyöngyök állapotmegővására. Vizsgálataink célja annak megállapítása volt, hogy a Polgár-Csőszhalom lelőhelyről előkerült rézgyöngysor mennyire korrodálódott, illetve a folyamat a restaurálási-tárolási körülmények helyes megválasztásával visszafordítható vagy fenntartható-e. Előzetesen nem állt rendelkezésünkre információ arra vonatkozóan, hogy a korróziós réteg megjelenése, azaz az állapotromlás (1) a kezdetleges fémfeldolgozási technika (szennyező anyagok nagy részaránya) és a betemetődés, (2) az ásatáskor fellépő kontamináció

vagy (3) a kiállítási körülmények következménye-e. A helyes restaurálási és tárolási módszer megválasztásához, azaz a későbbi állagmegővés szempontjából fontos feladat felmérni a korróziós réteg ásványos és kémiai összetételét.

A réz korróziójának elméleti háttere

A réz és rézötvözet felületeken természetes, lassú folyamat során kialakuló barna-zöld-kék korróziós réteget patinának nevezzük. Alkotói főképp szulfid, szulfát, karbonát és klorid ásványok, a légköri komponensektől és szennyezőktől függően. A patinaképződés sebességét a fémfelület vizes oldatnak való kitétsége befolyásolja (Graedel et al. 2007). Az időjárásnak (napfény, csapadék) kitett felületeken elsősorban kuprit (Cu_2O) és brochantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) jelenik meg. Ezzel szemben a védetebb helyzetű (mérsékelt páratartalmú) fémfelületeken antlerit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$), atakamit és paratakamit (=klinoatakamit) ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) képződik (a klorid ásvány tartalmú korróziós bevonat vad patina néven is ismert; Otto, 1959).

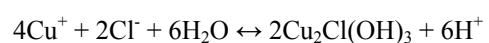


1. ábra: A Polgár-Csőszhalom neolitik leőhelyről előkerült (a) gyöngysor két, eredetileg réz anyagú gyöngyszemének (b) kémiai összetétele PGAA vizsgálatok alapján, (c) kalkulált Cl/Cu és Si/Cu arányai, (d) a 2. gyöngy felületi fázisösszetétele röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján, illetve (e) a gyöngyök átlagos ásványos összetétele neutron diffrakciós vizsgálatok alapján.

Fig. 1.: Scientific data about (a) the Neolithic copper bead necklace of Polgár-Csőszhalom: (b) chemical bulk composition by PGAA, (c) calculated Cl/Cu and Si/Cu ratios, (d) surface phase composition of the 2nd bead by XRD, (e) mineralogical bulk composition of the beads by ND.

Trópusi klímán termésrész felületen végzett kísérletek alapján több szerző kifejti (Veleva et al. 1996, Strandberg 1998), hogy az uralkodóan oxidatív légköri viszonyok között a klorid ionok agresszív oxidálószerként viselkednek és gyorsítják a fokozatos oxidálódást. Az elsődleges korróziós termék a kuprit (vörös-barna), illetve a klorid ion tartalmú oldatban a Cu^+ és Cu^{2+} ionok stabil kloro-komplexeke képeznek. Az oxid fázis mellett fokozatosan jelenik meg másodlagos korróziós

termékként a paratakamit (zöld), amely képződési folyamat a Cu^{2+} ionok Cl^- jelenlétében történő hidrolízisével írható le:



Egyes esetekben a kuprit mennyisége állandó, míg máskor csökken a korrózió előrehaladtával. Összességében tehát a kuprit/paratakamit arány (és az összes rézmennyiség) fokozatos csökkenése

figyelhető meg. A korrózió egyrészt folyamatos tömegcsökkenést okoz, másrészt viszont a létrejövő korróziós réteg megvédi a réz felületét a további agresszív pusztulástól. A természetes körülmények között képződött atakamit és paratakamit fokozatosan malachittá ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) alakul. Ez az egyik oka, amiért a réz és bronz tárgyak felületén megjelenő leggyakoribb korróziós termék a malachit (Otto, 1959; Craddock, 2009).

Anyagvizsgáló módszerek

A teljes gyöngyorból két rézgyöngyöt választottak ki anyagvizsgálatra, amelyek a makroszkópos megfigyelések alapján hasonló mértékben korrodáltak. A korrózió jellegének megismerésére – a Magyar Nemzeti Múzeum felkérésére – háromféle roncsolásmentes vizsgálatot végeztünk a két rézgyöngyön. A prompt gamma aktivációs módszer (PGAA) segítségével a Budapesti Kutatóreaktor kivezetett neutronnyalábjánál a tárgyak teljes térfogatának (korrodált és nem korrodált részek együttes) kémiai összetételét határoztuk meg. A röntgen-pordiffrakciós analízis (XRD) során a legkülső, korróziós réteg ásványos összetételéről szereztünk információt. A teljes gyöngyök fázisösszetételét neutron diffrakciós (ND) vizsgálatokkal vizsgáltuk.

A PGAA mérések az MTA Izotópkutató Intézetében, a Budapesti Kutatóreaktor egy vízszintes hidegneutron-nyalábján készültek. A mérés során a vizsgálandó mintát $\sim 10^8 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ intenzitású hidegneutronokkal sugározzuk be, és mérjük a neutronbefogást követő, a minta által kibocsátott „prompt” és „késő” gamma fotonokat. A kibocsátott gamma fotonok energiája karakterisztikus a kibocsátó elemre (izotópra) nézve (Révay et al. 2008, Szentmiklósi et al. 2010).

A módszer elvileg minden kémiai elem mennyiségi kimutatására alkalmas, az érzékenységek azonban a neutronbefogási hatáskeresztmetszettől függően széles határok között változnak. A rézgyöngyök PGAA-mérése során a Cu, Cl, Si mellett nyomokban B, S, K, Ca, Nd, Sm és Gd volt mérhető. Mivel a neutronok akár több cm mélyen is behatolhatnak a vizsgált mintába, a PGAA a teljes mintatérfogat átlagos összetételét adja.

Az XRD mérések Philips PW 3710 / PW 1050 típusú Bragg-Brentano parafókuszáló diffraktométeren készültek az MTA Kémiai Kutatóközpontban – Cu K α sugárzással ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), grafit monokromátorral és proporcionális számlálóval. A digitálisan tárolt felvételek kiértékelésére teljes profil-illesztéses módszert használtunk. A módszer behatolási mélysége néhány 10 μm .

Az ND méréseket az MTA SZFKI ATHOS spektrométeren, 2,814/1,407 \AA hullámhosszon, PG monokromátorral végezték.

Anyagvizsgáló eredmények

Az elemösszetétel vizsgálatok alapján (**1b ábra**) az 1. gyöngy 80t% feletti réztartalma mellett jelentős klór- (majdnem 13t%) és szilíciumkoncentráció detektálható. Ezzel szemben a 2. gyöngy réztartalma 75t% alatti, ami abból is adódik, hogy a „szennyező” szilícium koncentrációja meghaladja a 15t%-ot (illetve a kalciumkoncentráció 1t% feletti). Az első mintával ellentétben a klórtartalom (5,5t%) is mérsékelte.

Az elemösszetétel mellé fázist rendelő röntgen diffrakciós vizsgálatok szintén jelentős eltérést jeleztek a két gyöngy felületi rétegében. Az 1. gyöngyben az XRD által azonosított fő fázisok a paratakamit (atakamit), kevés kuprit és kvarc (**1c ábra**). A 2. gyöngyben a domináns egy ismeretlen, talaj eredetű rétegszilikát, valamint kvarc.

A neutron diffrakciós vizsgálatok mindkét minta esetében hasonló eredményt hoztak (**1e ábra**). A spektrumban 85-97 fok szórási szögtartományban (maximum 92 foknál) jelentkezik az egyetlen jelentős, széles diffrakciós csúcs. Ez az érték egyértelműen eltér a 78-98 fok szórási szögtartományban két diffrakciós csúccsal (81 és 85 fok maximumokkal) jelentkező termérsz ND spektrumától. A detektált, $\sim 1,93\text{-}1,96 \text{ \AA}$ d-értékű diffrakciós csúccsal jellemezhető fázis pontosabb azonosítására nem adódott módunk. Feltételezhető, hogy paratakamit (-313 indexű reflexió 1,94 \AA -nél), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (112 indexű reflexió 1,93 \AA -nél) vagy más hasonló kristályrácsú rézvegyület lehet. Az ND spektrumon a két rézgyöngy esetében jelentkező kisebb eltérések a szerkezetek eltérő orientációjából és a $\lambda/2$ kontaminációból eredő csúcsátfedésekből adódhatnak.

Következtetések

Az elem- és felületi fázisösszetétel alapján a két rézgyöngy eltérő korróziós állapotot mutat, illetve az eltérés a gyöngyök felületén megtapadó anyagok összetételéből adódik, azaz az 1. gyöngy esetében a valódi korróziós termékek azonosíthatók, míg a 2. gyöngyön a felületi, talaj eredetű üledék bevonatot lehetett detektálni.

A tömbi (PGAA) mérésekből származó nagy Cl/Cu elemarány értékek (**1c ábra**) a gyöngyök nagymértékű korrózióját jelzik, nevezetesen az 1. gyöngy erősebben korrodált, a 2. kevésbé. A 2. gyöngy esetében a nagyobb tömbi (átlag) Si, Ca, B koncentráció értékek a minta felületi szennyeződésére utalnak. Az 1. gyöngy esetén a felületi (XRD), ill. a tömbi (PGAA) mérésekből származó Cl/Cu értékeket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a korróziós folyamat eltérő a felületen (előrehaladottabb), illetve a tárgyak egészére nézve. Ez arra utal, hogy a korróziós folyamat még nem stabilizálódott, a fázisátalakulás – azaz az állapotromlás – jelenleg is zajlik.

A folyamat időbeli lefolyásáról – jelen vizsgálatok alapján – csupán annyit tudunk mondani, hogy igen előrehaladott, mivel az eredeti termésszéz fázis már nyomokban sincsen jelen a tárgyakban. A csőszhalmi rézgyöngyök esetében azonosított ásványfázisok a termésszéz → kuprit → paratakamit + atakamit átalakulási folyamatsor késői stádiumát jelzik (a kísérleti munkákban a trópusi klímán ezt a szintet nem érték el, de 9 hónap alatt már jelentősen megemelkedett a paratakamit mennyisége). Az 1. gyöngy anyagában még detektálható a kuprit mint elsődleges korróziós termék, de már csak nyomnyi mennyiségben. A domináns (másodlagos) korróziós fázishoz, a paratakamithoz köthető az átalakulási kéreg zöld színe is.

A lelet állapotának dokumentálása a feltáráskor, restauráláskor, illetve később a tárlóba való elhelyezéskor fontos adatokat szolgáltathat az állapotromlás folyamatának megismeréséhez, megértéséhez és kezeléséhez. Bár anyagvizsgálati eredményeink irányt mutattak a rézgyöngyök kezelésének további lépéseire, a tárgyak előkerüléskori állapotának részletes leírásából fontos információkat meríthettünk volna következtetéseink levonásához.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki prof. Raczkó Pálnak (ELTE BTK Régészettudományi Intézet) a nagy értékű leletek vizsgálatának engedélyezéséért és a Magyar Nemzeti Múzeumnak a tárgyak rendelkezésre bocsátásáért. A neutron diffrakciós vizsgálatokat Török Gyula, az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet munkatársa végezte. A PGAA és a neutron diffrakciós vizsgálatok a Budapesti Neutron Központ infrastrukturális támogatásával készültek.

Irodalom

CHOI, H.D., FIRESTONE, R.B., LINDSTROM, R.M., MOLNÁR, G.L., MUGHABGHAB, S.F., PAVIOTTI-CORCUERA, R., RÉVAY, ZS., TRKOV, A., ZERKIN, V., CHUNMEI, Z. (2007): *Database of prompt gamma rays from slow neutron capture for elemental analysis*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2007.

CRADDOCK, P. (2009): *Scientific investigation of copies, fakes and forgeries*. Butterworth-Heinemann, 628 p.

GRAEDEL, T.E., NASSAU, K., FRANEY, P.J. (1987): Copper patinas formed in the atmosphere – I Introduction. *Corrosion Science* **27** 639-657.

RACZKY, P., MEIER-ARENDE, W., HAJDÚ, ZS., KURUCZ, K., NAGY, E. (1997), Two unique assemblages from the Late Neolithic tell settlement at Polgár-Csőszhalom. In: *Studien zur Metallindustrie im Karpatenbecken und den benachbarten Regionen. Festschrift für Amália Mozsolics zum 85. Geburtstag*. Magyar Nemzeti Múzeum. Szerk.: Kovács Tibor. 1997.

RÉVAY ZS., BELGYA, T. (2004): Principles of PGAA method. In: Molnár, G.L. (ed.): *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 1-30.

RÉVAY, ZS.; BELGYA, T.; MOLNÁR, G. L. (2005): Application of Hypermet-PC in PGAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **265** 261-265.

RÉVAY, ZS., BELGYA, T., SZENTMIKLÓSI, L., KIS, Z. (2008): Recent developments in prompt gamma activation analysis in Budapest. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**, 643-646.

STRANDBERG, H. (1998): Reactions of some copper patina compounds – II. Influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants. *Atmospheric Environment*, **32/203521-3526**.

SZENTMIKLÓSI, L., BELGYA, T., RÉVAY, ZS., KIS, Z. (2010): Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest Research Reactor, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **286**, 501-505.

VELEVA, L., QUINTANA, P., RAMANAUSKAS, R., POMES, R., MALDONADO, L. (1996): Mechanism of patina formation in marine environments. *Electrochimica Acta*, **41/10**, 1641-1646.