

RÉGÉSZETI ÉS TÖRTÉNETI FÉMTÁRGYAK NYERSANYAGA SZÁRMAZÁSI HELYÉNEK MEGHATÁROZÁSA IZOTÓP- GEOKÉMIAI MÓDSZERREL: ÓLOM-, EZÜST- ÉS RÉZIZOTÓPOK EGYÜTTES ALKALMAZÁSA

PROVENANCE DETERMINATION OF ARCHAEOLOGICAL AND HISTORICAL METAL OBJECTS WITH ISOTOPE GEOCHEMICAL METHOD: COMBINED USE OF LEAD, SILVER AND COPPER ISOTOPES

MOZGAI VIKTÓRIA*, FÓRIZS ISTVÁN, BAJNÓCZI BERNADETT

MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

E-mail: mozgai.viktoria@csfk.mta.hu

Abstract

This review paper discusses the use of isotopes of three metals (lead, silver and copper) as a tool to determine the provenance of the raw material of archaeological and historical metal objects. Lead isotope analyses have been performed on various types of metal artefacts since the 1950s. In the 1990s, the introduction of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometers (MC-ICP-MS) offered a great opportunity to do faster, more precise and accurate measurements and to measure other metal isotopes such as copper and silver isotopes. Two published case studies are discussed as examples showing how the combination of lead, silver and copper isotopes can be used to determine the provenance of the raw material of silver artefacts. The combined use of these three isotopes is unique in the field of provenance studies.

Kivonat

A cikk irodalmi összefoglalás három fém (ólom, ezüst és réz) izotópjainak alkalmazásáról régészeti és történeti fémtárgyak nyersanyaga eredetének kutatásában. Ólomizotóp-méréseket már az 1950-es évek óta végeznek különféle fémtárgyakon. Az 1990-es években a multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométerek (MC-ICP-MS) megjelenésével lehetőség nyílt a korábbi módszereknél gyorsabb, pontosabb elemzések végrehajtására, valamint más fémek izotópjainak (többek között réz- és ezüstizotópok) mérésére is. A példaként felhozott két publikált esettanulmány archeometriai szempontból újszerű megközelítésmódot mutat be, nevezetesen hogyan használhatók fel az ólom-, ezüst- és rézizotópok együttesen ezüsttárgyak nyersanyaga eredetének meghatározására.

KEYWORDS: PROVENANCE, LEAD ISOTOPES, SILVER ISOTOPES, COPPER ISOTOPES, SILVER OBJECTS

KULCSSZAVAK: PROVENIENCIA, ÓLOMIZOTÓPOK, EZÜSTIZOTÓPOK, RÉZIZOTÓPOK, EZÜSTTÁRGYAK

Bevezetés

Régészeti és történeti fémtárgyak archeometriai kutatása során három alapvető kérdésre keresünk választ:

- anyagösszetétel – fő- és mellékelemek vizsgálatával,
- származás, azaz, proveniencia, esetünkben a felhasznált nyersanyag lelőhelye – nyomelemek és izotópok elemzésével,
- készítés technika – szöveti és metallográfiai vizsgálatokkal.

Fémötvözet első kvantitatív elemzését Martin Heinrich Klaproth hajtotta végre a 18. század végén egy római érmén. Munkája főként az anyagi összetétel meghatározására irányult. Néhány évtizeddel később Göbel (1842) felvetette a proveniencia vizsgálatok ötletét. Kezdetben főelemek vizsgálatával próbálták a tárgyak

nyersanyagának eredetét meghatározni. Később kiderült, hogy a nyomelemek meghatározása sokkal hasznosabb lehet az adott érc és geológiai környezetének jellemzésére (von Fellenberg 1860-1867; von Bibra 1869). A következő lépcsőfok az első műszeres vizsgálatok megjelenése volt az 1920-as években. 1930 körül, az atomemissziós spektrometria bevezetésével, lehetővé vált nyomelemek meghatározása viszonylag kis mintából, rövid idő alatt, kellő érzékenységgel. Bár a következő években számos fémtárgy nyomelem-összetételét meghatározták, a módszer mégsem bizonyult a legjobb megoldásnak a proveniencia kérdésében. Ennek oka, hogy a különböző ércfeldolgozási folyamatok során jelentős mértékben megváltozik az adott fém nyomelem-összetétele, így már nem a felhasznált érc összetételét tükrözi. A nyomelemek eloszlása egy adott érctelepen belül is jelentős mértékben változhat (Tylecote et al. 1977).

Kb. 50 évvel később új módszer jelent meg, amely megoldást kínált a problémára. Az ólomizotópok földtudományokban való sikeres alkalmazását látva, Brill és munkatársai felvetették az ólomizotópok régészeti anyagok provenienciáinak kutatásában való használatának lehetőségét. Az 1960-as évek során Brill és Wampler számos eredményt publikált, melyek révén különbséget tudtak kimutatni eltérő ólomércből készült leletek, valamint ólomérc az ólomizotóp-összetétele között. 1968 és 1981 közt a legkülönbözőbb anyagokra alkalmazták az ólomizotópos méréseket (pl. üvegek, mázak, ólmozott bronzok, ezüst- és aranyérmék, szénfekete festékek, festékanyagok). Fém tárgyakon először ólom- (Brill & Wampler 1967; Grögler et al. 1966) és ezüst- (Gale et al. 1980), majd később réztárgyakra és rézalapú ötvözetekre (Gale & Stos-Gale 1981; Pernicka et al. 1984) alkalmazták a módszert. Az ólomizotópos mérések elterjedését az is elősegítette, hogy ebben az időben új analitikai módszer (termikus ionizációs tömegspektrometria; TIMS) jelent meg, mely sokkal érzékenyebb és pontosabb volt, mint a korábban elterjedt, és széles körben alkalmazott optikai emissziós spektrometria. Ezeket a korai mérési eredményeket azonban kevésbé lehetett archeometriai szempontból felhasználni a mérések kis pontossága és az összehasonlító ércminták izotópos adatait tartalmazó adatbázis hiánya miatt. Az ércekből és a műtárgyakból származó izotópos adatok összehasonlításának módszere szintén hiányos volt (Gale & Stos-Gale 2000; Pernicka 2014). Az 1990-es években a multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométerek (MC-ICP-MS) megjelenése újabb áttörést hozott a proveniencia vizsgálatok történetében. A módszer alkalmas a korábbi módszereknél gyorsabb, pontosabb elemzések végrehajtására, valamint lehetővé teszi más fémizotópok (réz-, ezüst-, cink- és ónizotópok) mérését is.

Az ólomizotópokat napjainkban egyre szélesebb skálán alkalmazzák az archeometriai kutatásokban (Gale & Stos-Gale 2000):

- ókori tárgyakról származó ásványi pigmentek (galenit, kohl (szénfekete), réz- és vasásványok, stb.) lelőhelyének azonosítása (pl. Walton & Trentelman 2009; Iñáñez et al. 2010; Renson et al. 2011),
- ólom-, arany- és ezüstitárgyak nyersanyaga lelőhelyének azonosítása, ideértve bizonyos típusú ezüstérméket és ólmozott ötvözeteket (önötvözetek, ólmozott bronzok, stb.) is (pl. Durali-Mueller et al. 2007; Bendall et al. 2009; Guénette-Beck et al. 2009; Baron et al. 2011; Desaulty et al. 2011; Desaulty & Albarède 2013),
- ólmozatlan rézalapú ötvözetek készítéséhez felhasznált rézérc, vagy ólmozott bronzok

készítéséhez felhasznált ólomérc származási helyének azonosítása (pl. Niederschlag et al. 2003; Klein et al. 2004; Weeks et al. 2009; Ling et al. 2013; Ling et al. 2014; Molofsky et al. 2014; Mu et al. 2014; Artioli et al. 2016),

- vas- és cink tárgyak nyersanyaga provenienciájának meghatározása (pl. Schwab et al. 2006; Hadas et al. 2009),
- üvegek és mázak készítése során felhasznált nyersanyag (üvegnél homok, színező vagy szintelenítő komponens, mázagnál az ólomtartalmú folyósító) származási helyének meghatározása (pl. Habicht-Mauche et al. 2000; Habicht-Mauche et al. 2002; Henderson et al. 2005; Degryse et al. 2006; Huntley et al. 2007; Huisman et al. 2009; Marzo et al. 2009; Cui et al. 2010; Cui et al. 2011; Mecking 2013),
- falon, vásznon és fán alkalmazott festékanyagok eredetének meghatározása (pl. Nord et al. 2015),
- emberi maradványokban található ólom forrásának meghatározása (ólommérgezés) (pl. Hudson-Edwards et al. 1999; Valentine et al. 2008; Turner et al. 2009; Shaw et al. 2016).

Az ólomizotópok provenienciakutatásban történő széleskörű alkalmazása ellenére számolnunk kell a módszer korlátaival, hiányosságaival is, amelyek egy része kiküszöbölhető egyéb izotópok, elsősorban a réz- és ezüstizotópok alkalmazásával. Míg az ólomizotópok használatára már a magyarországi régészeti kutatásban is találunk példát (Kiss 2012; Kiss et al. 2013; Pernicka 2013; Kiss 2014; Siklósi et al. 2015), az ezüst- és rézizotópok archeometriai alkalmazása világszinten sem elterjedt (ezüst: Albarède et al. 2016; réz: Gale et al. 1999; Klein et al. 2004; Hull et al. 2008; Mathur et al. 2009; Klein et al. 2009; Klein et al. 2010; Hull et al. 2014). Újdonságnak számít a három elem izotópjainak együttes alkalmazása (Desaulty et al. 2011; Desaulty & Albarède 2013). Az alábbi tanulmány célja e három elem izotópjainak szélesebb körben történő megismertetése, továbbá az ólom-, ezüst- és rézizotópok együttes alkalmazási lehetőségének bemutatása ezüstitárgyak nyersanyagának provenienciakutatásában két publikált esettanulmány példáján.

Az ólom izotópjai

Az ólomnak 28 radioaktív és 4 stabilizotópjja (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ismert. A ^{206}Pb , a ^{207}Pb és a ^{208}Pb radiogén izotópok, amelyek egyrészt a ^{238}U , a ^{235}U és a ^{232}Th izotópok bomlása során keletkeznek (**1. táblázat**), másrészt szupernóváknál képződnek (primordiális eredet). A ^{204}Pb izotóp csak primordiális eredetű, radioaktív bomlás révén nem keletkezik.

1. táblázat: Urán- és ólomizotópok tulajdonságai (Attendorn & Bowen 1988 nyomán)**Table 1.:** Properties of uranium, thorium and lead isotopes (after Attendorn & Bowen 1988)

Anyazotóp	Leányizotóp	Felezési idő ($T_{1/2}$, év)	Bomlási állandó (λ , 1/év)	Pb izotóp relatív gyakorisága
^{238}U	\rightarrow ^{206}Pb	$4,47 \times 10^9$	$1,55125 \times 10^{-10}$	24,1 %
^{235}U	\rightarrow ^{207}Pb	$0,704 \times 10^9$	$9,8485 \times 10^{-10}$	22,1 %
^{232}Th	\rightarrow ^{208}Pb	$14,01 \times 10^9$	$0,49475 \times 10^{-10}$	52,4 %
^{204}Pb		stabil	stabil	1,4 %

Bár stabilizotópként tartják számon, valójában nagyon gyengén radioaktív, azonban a felezési ideje nagyon hosszú ($T_{1/2} \geq 1,4 \times 10^{17}$ év). Alfa-bomlással ^{200}Hg izotóppá bomlik (Attendorn & Bowen 1988). Mind a négy stabilizotóp lényegében azonos kémiai tulajdonságokkal rendelkezik.

Az ólom radioaktív izotópjai közül a leghosszabb élettartamú a ^{205}Pb ($T_{1/2} = 15,3$ millió év) és a ^{202}Pb ($T_{1/2} = 53$ ezer év). A természetben előforduló radioaktív izotópok közül a legrövidebb felezési idővel a ^{210}Pb rendelkezik ($T_{1/2} = 22,20$ év) (Attendorn & Bowen 1988).

Az ólom karkofil elem, főképp szulfidokban jelenik meg. Legnagyobb mennyiségben a Föld köpenyében fordul elő. Ezzel szemben az urán és a tórium litofil elemek, ezért a litoszférában dúsulnak legnagyobb mennyiségben, főképp szilikátokban és oxidokban (Attendorn & Bowen 1988).

A közönséges ólom mindenütt jelen levő alkotója az érctelepeknek, kőzeteknek és ásványoknak. Nagy mennyiségben fordul elő ólom-cink és ólom-ezüst telepekben, kisebb mennyiségben réz- és vasérctelepekben. A természetben előforduló ólom izotópos összetétele változó (Gale & Stos-Gale 2000). A közönséges ólom a 204, 206, 207 és 208 tömegszámú ólomizotópok keverékét tartalmazza.

közönséges ólom = primordiális ólom + radiogén ólom

A Föld keletkezésekor az ólomizotóp összetételt csupán a primordiális ólom határozta meg. Erre a kezdeti izotóp-összetételre a Canyon Diablo vasmeteorit uránt nem tartalmazó troilit (FeS) fázisából következtethetünk (Göpel et al. 1985; Dickin 1995).

Számos kísérletet végeztek, hogy kvantitatív modellt alkossanak a Föld ólomizotóp-összetételének időbeli fejlődéséről. A modellek az alábbi feltevéseken alapulnak: A Föld kezdetben homogén, folyékony halmazállapotú volt. Ekkor az

urán, a tórium és az ólom egyenletesen oszlott el benne. Mindenütt ugyanaz volt az ólomizotóp-összetétel (primordiális (ösi) izotóp-összetétel). Később a Föld megszilárdulása és a különböző differenciációs események után, regionális különbségek alakultak ki az izotóp-összetételben, amikre eltérő U/Pb (μ) arány volt jellemző. Az adott kőzetrendszerben jelen levő urán és tórium bomlása tovább módosította az izotóparányokat. Az érctelepek kialakulása során a közönséges ólomot tartalmazó ásványok képződésekor az ólom elkülönült az urántól és a tóriumtól. Emiatt az adott ércásványban már nem növekedett tovább a radiogén ólom mennyisége, így az ásvány megőrizte a képződésekor jelen levő ólomizotóp-összetételt (Attendorn & Bowen 1988; Dickin 1995). A fenti ólomizotópos fejlődés az alábbi képletekkel összegezhető:

Föld kialakulása (T) \rightarrow (radioaktív bomlás a kőzetben) \rightarrow ércesedés kialakulása (t) \rightarrow (nincs már radioaktív bomlás az adott ércásványban) \rightarrow jelenkor

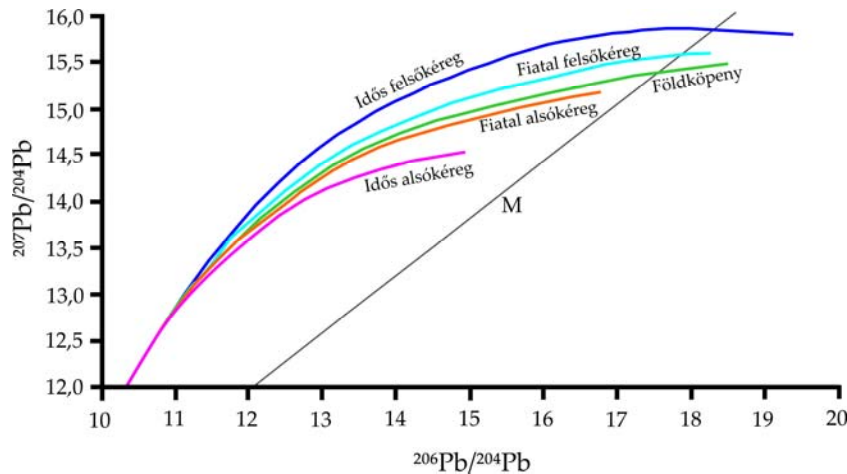
$$^{206}\text{Pb}_t = ^{206}\text{Pb}_T + ^{238}\text{U}(e^{\lambda^{238}T} - e^{\lambda^{238}t})$$

$$^{207}\text{Pb}_t = ^{207}\text{Pb}_T + ^{235}\text{U}(e^{\lambda^{235}T} - e^{\lambda^{235}t})$$

$$^{208}\text{Pb}_t = ^{208}\text{Pb}_T + ^{232}\text{Th}(e^{\lambda^{232}T} - e^{\lambda^{232}t})$$

ahol T a Föld kialakulásának kora, t az ércesedés kialakulásának kora, λ pedig a bomlási állandó (Attendorn & Bowen 1988; Dickin 1995).

Az ólomérc-telepek képződésében csupán a litoszférának (kéreg és felső köpeny) van szerepe, mivel az alsó és a felső köpeny, valamint a köpeny és a mag között kicsi az anyagcsere. A kéregben négy fő rezervoárt különíthetünk el: felső kéreg, alsó kéreg, idős kéreg és fiatal kéreg (**1. ábra**). A felső és alsó kéreg parciális olvadás során különülnek el egymástól, az urán és a tórium az olvadékba vándorol, így a felső kéregnek magasabb lesz a μ értéke, valamint radiogén ólomizotópokban is gazdagabb lesz.



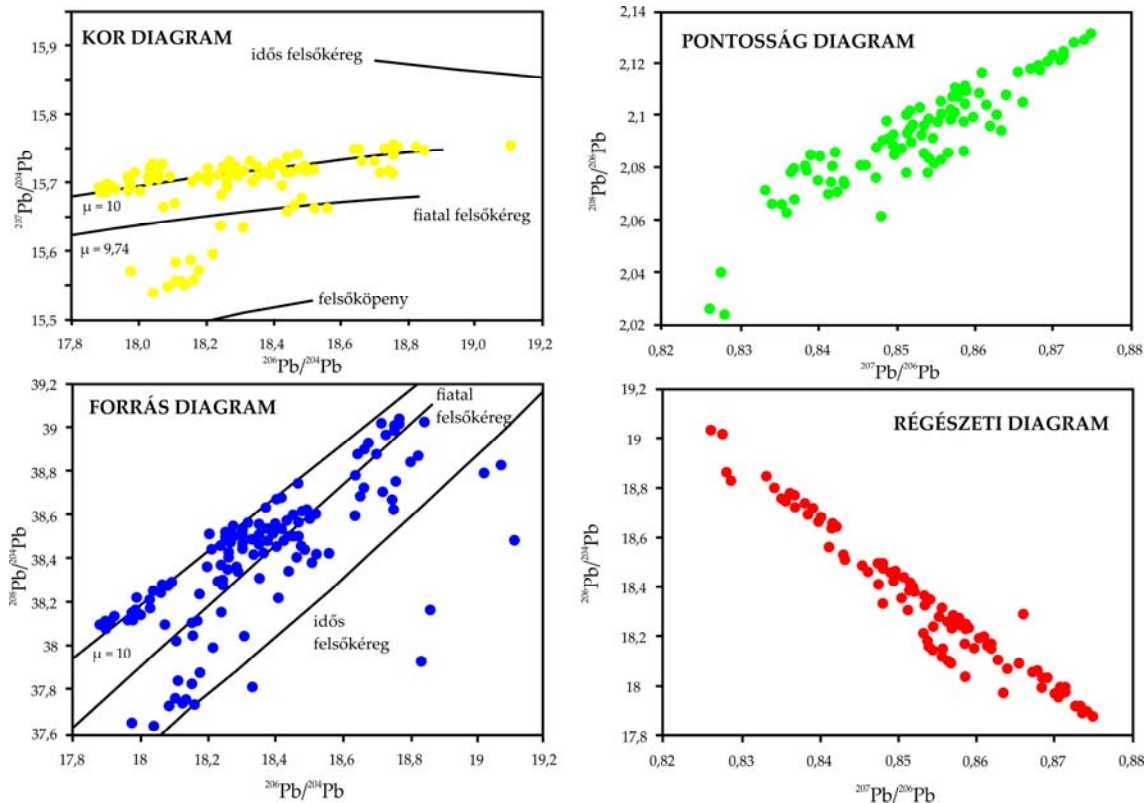
1. ábra:
A négy fő rezervoár ólomizotóp-összetételének fejlődése a Föld keletkezése óta ($t = 4,55$ Ga) (M = egylépcsős modellel meghatározott geokron) (Giunti 2011 nyomán)

Fig. 1.:
Evolution of lead isotopic composition of the four main reservoirs since the formation of Earth ($t = 4.55$ Ga) (M = geochrone determined with one-stage model) (after Giunti 2011)

Az idős és a fiatal kéreg tulajdonságait az erózió határozza meg. Az uránt nagyobb oldhatósága miatt az oldatok elszállítják, a fiatal kéreg jobban erodálódik, mint az idős, ezért kisebb μ értékek jellemzik (Giunti, 2011). A tórium oxidatív körülmények között kevésbé mobilis, mint az urán, ezért az Th/U (κ) arány szintén jó paraméter az adott terület jellemzésére (Attendorn & Bowen 1988; Dickin 1995).

Egy adott terület izotópos jellemzéséhez és az adott ólom forrásának meghatározásához az alábbi három izotóparány meghatározása szükséges: $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$; $\kappa = {}^{232}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$; $\omega = {}^{232}\text{Th}/{}^{204}\text{Pb}$ (Giunti 2011). Az adott terület ólomizotóp-összetétele a fenti arányokon felül annak a rezervoárnak a geológiai korától is függ, amiből keletkezett (Attendorn & Bowen 1988; Dickin 1995).

Az izotópmérések során kapott adatokat többféle diagramon ábrázolhatjuk (**2. ábra**) (Giunti 2011):



2. ábra: A leggyakoribb szilikátok átlagos ólomizotóp-összetétele négy különböző diagramtípusban ábrázolva (Giunti 2011 nyomán)

Fig. 2.: Average lead isotopic composition of the most common silicates illustrated in four different diagram types (after Giunti 2011)

- $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (kor diagram): az ^{207}Pb az ^{235}U , míg az ^{206}Pb az ^{238}U radioaktív bomlásából keletkezik. E két uránizotóp teljesen hasonlóan viselkedik a különböző geológiai környezetekben hasonló fizikai és kémiai tulajdonságaik révén. A diagram az adott ércesedés korának ábrázolására és becslésére alkalmas.
- $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (ólom forrásterület diagram): az ^{208}Pb a ^{232}Th , míg az ^{206}Pb az ^{238}U radioaktív bomlásából keletkezik. Az urán és a tórium különbözőképp viselkednek a különböző geológiai környezetekben, mivel eltérők a fizikai és kémiai tulajdonságaik. Együttes használatukkal a különböző metallogéniai forrásterületek jellemezhetők.
- $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram (pontosság diagram): Az ^{204}Pb -et viszonylag kis gyakorisága és a ^{204}Hg izotóppal való átfedése miatt meglehetősen nehéz mérni, ezért, ha a fenti izotóparányokat alkalmazzuk, nagyobb a hiba. Nagyon pontos elemzések szükségesek, mivel a ^{204}Hg kis mennyiségben előfordulhat a mérésekhez használt argongázban, az ércesedésekben és a régészeti mintákban is. Pontosabb eredményt kapunk, ha a ^{204}Pb izotópot nem ábrázoljuk, ezért a pontosság index az archeometriai szakirodalomban leggyakrabban alkalmazott diagramtípus. E diagram alapján azonban a geológiai interpretáció szinte lehetetlen, csupán a pontok helyzete a mérvadó.
- $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram (régészeti diagram): Bár ebben a diagramban ismét megjelenik az ^{204}Pb , mégis pontosabb, mint az első két diagramtípus. A régészetben használt diagramtípus, azonban geológiai interpretációra szintén alkalmatlan, ráadásul kevesebb információt ad, mivel a mérési pontok egy vonal mentén jelennek meg. Számos hátránya miatt ezt a diagramtípust csupán érdekességként említjük meg. Napjainkban ritkán alkalmazzák.

A mérések során kapott izotóparányokból a fenti képletek segítségével úgynevezett modell-korok számolhatók, amik az ércesedés kialakulásának geológiai korát adják meg. Mivel az ércásványokban nincs beépült urán és tórium, ezért radioaktív bomlás sincs, így nem a jelenhez viszonyított korát számoljuk, hanem a Föld keletkezésétől az ólomérc-ásvány képződéséig eltelt időt. Mindennek archeometriai vizsgálatok során annyi a szerepe, hogy ha megmérjük egy adott tárgy ólomizotóp-összetételét, akkor a kapott adatokból szintén számolható modell-kor. Ez a kapott kor durva becsléssel megadja a geológiai

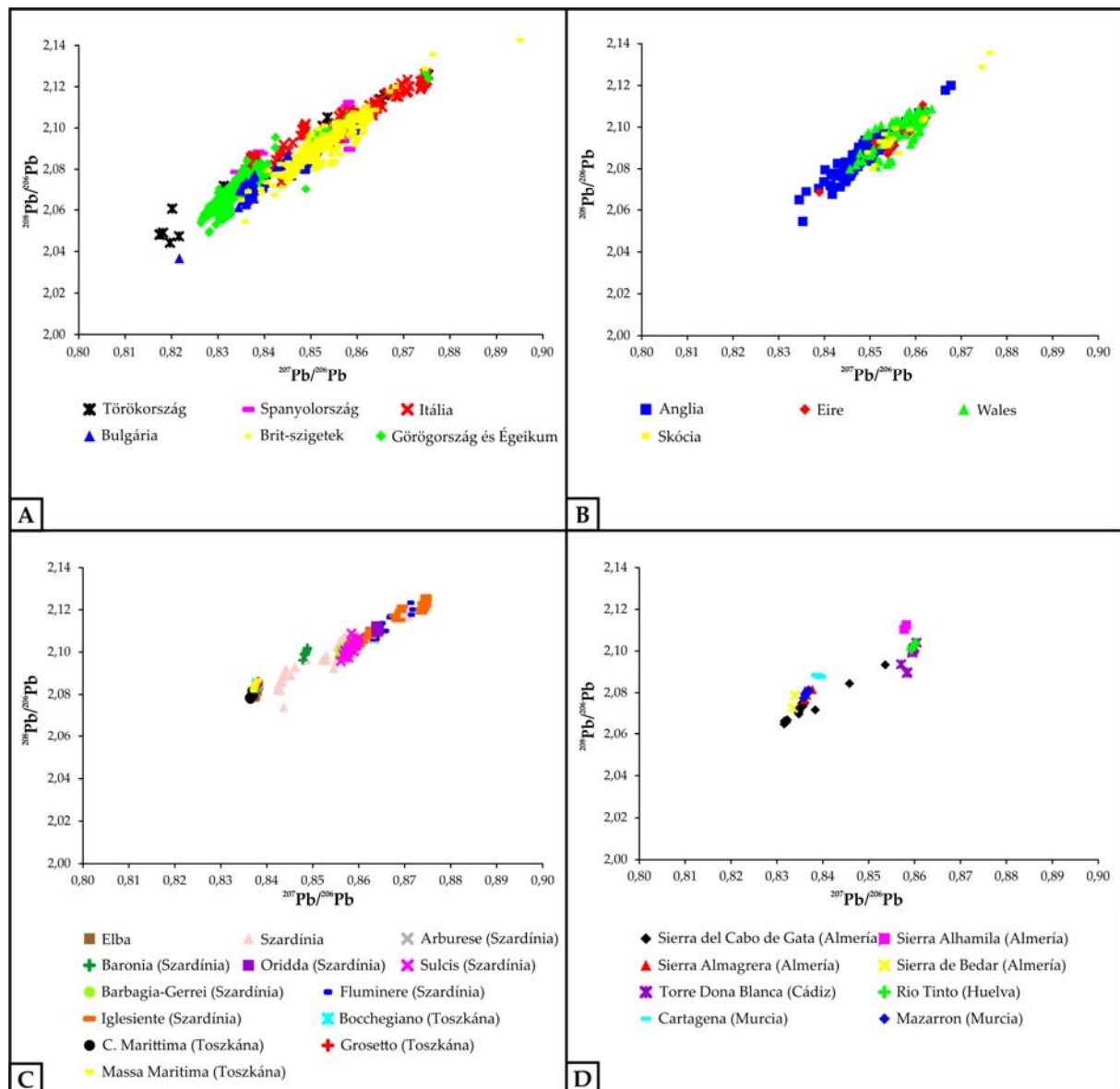
korát annak az ércesedésnek, amelyből a tárgy nyersanyagául szolgáló érc származhatott. Ez útmutató lehet, de abban nem teljesen megbízható, hogy melyik érctelepelt kell figyelembe venni a proveniencia kutatásokban (Gale & Stos-Gale 2000).

Elméletben az ólomizotóp-összetétel azonos minden ásványban, amely az adott ércesedésben megtalálható, és ugyanazokon a folyamatokon esett át, ugyanaz a geológiai története. Azonban számos mérés bizonyította, hogy valamennyi eltérés megfigyelhető, ami az eredeti, ércesedés előtti urán- és tóriumtartalommal állhat összefüggésben. Egy ércesedés megfelelő jellemzéséhez többféle ásványt és az ércesedés különböző helyeiről vett mintákat kell elemezni. Jól kell ismerni a terület geológiáját, valamint mintázási tervet kell készíteni, ami magában foglal minden geológiai információt. Egyes ércesedések nagyon bonyolult felépítésűek, különböző időkben képződött ásványokból állhatnak, melyekre különböző folyamatok hathattak. Ahhoz, hogy megfelelően felmérjük ezeket a különbségeket, nagyszámú mérés szükséges. Megfelelő mennyiségű izotópos adattal jellemezhető egy ércesedés. Vannak érctelepek, amelyek jellemzéséhez kevés mérés (5-10) elég, míg vannak olyanok is, melyek nagy ólomizotópos változékonyságot mutatnak, pl. az ún. Mississippi Valley-típusú (MVT) telepek, ahol 50 mérés is kevés a jellemzéshez (Stos-Gale & Gale 2009).

Az érctelepek ólomizotóp-összetétele erős átfedést mutat egymással. Általános megfigyelés, hogy az ércesedések jellemzően klasztereket-csoportokat alkotnak időben (ércképződési folyamatok) és térben (bányászati területek). Mindebből az következik, hogy az érctestek ólomizotópos összetétele hasonló lesz (Villa 2009). Mindez azonban javítható az analitika pontosításával, valamint más izotópokból, illetve nyomelemekből kapott adatok kombinálásával (Villa 2009; Giunti 2011).

Az elmúlt 30 évben számos érctelep ólomizotóp-összetételét határozták meg, gyűjtötték nagy adatbázisokba, pl.: OXALID (= Oxford Archaeological Lead Isotope Database, **3. és 4. ábra**) (Stos-Gale et al. 1995; Rohl 1996; Stos-Gale et al. 1996; Gale et al. 1997; Stos-Gale et al. 1998; Santos Zalduegui et al. 2004; Stos-Gale & Gale 2009; Balcaen et al. 2010; Artioli et al. 2016), és széles körben alkalmazták régészeti fémleletek proveniencia vizsgálatához.

Nehézizotópoknál, mivel a relatív tömegkülönbség nem olyan jelentős az izotópok között, a frakcionáció olyan kismértékű, hogy nem befolyásolja a kapott adatokat, ezért elhanyagolható (Craddock 2009; Le Bot et al. 2011).

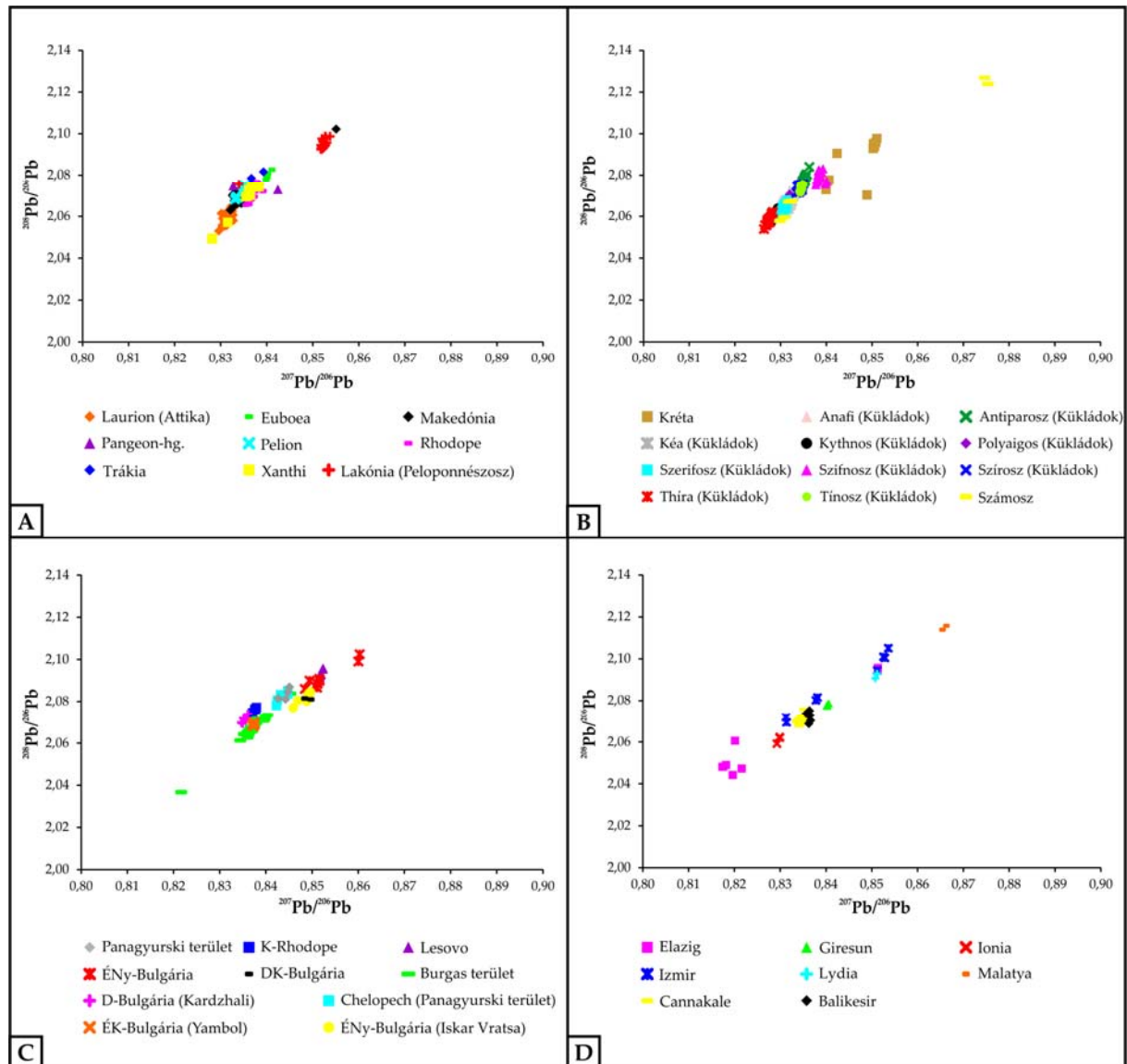


3. ábra: Az OXALID adatbázisban megtalálható ólomércesedések ólomizotóp-összetétele országokra bontva (A). Nagy Britannia (B), Itália (C) és Spanyolország (D) ólomérceséseinek ólomizotóp-összetétele az OXALID adatbázis alapján (Stos-Gale et al. 1995 és Rohl 1996 nyomán)

Fig. 3.: Lead isotopic composition of lead ore deposits from the OXALID database according to countries (A). Lead isotopic composition of British (B), Italian (C) and Spanish (D) lead ore deposits from the OXALID database (after Stos-Gale et al. 1995 and Rohl 1996)

Az ércfeldolgozási, megmunkálási (olvasztás, finomítás, öntés) és korróziós folyamatok során nem változik meg az ólomizotóp-összetétel kimutatható mértékben (Russel & Farquhar 1960; Desaulty et al. 2011). Létezik azonban számos olyan folyamat is, ami jelentős mértékben megváltoztathatta az izotóp-összetételt: egyéb anyagok hozzáadása (pl. litargit, amalgám), újra-beolvasztás (eltérő izotóparányú tárgyak összeolvasztása), különböző bányákból származó ércek feldolgozása, más lelőhelyről származó réz hozzáadása. Ezért fontos a mérések során kapott

adatok körültekintő értelmezése (Desaulty et al. 2011). Ezüsttárgyak kapcsán különösen óvatosan kell eljárni, mivel az ezüstöt gyakran ötvözték rézzel, hogy ellenállóbbá tegyék. A hozzáadott réz jelentős mennyiségű ólmot is hozhat magával, aminek eltérő lehet az ólomizotóp-összetétele (Gale & Stos-Gale 2000). További probléma, hogy gyengébb minőségű ércek feldolgozása során ólmot adtak az ércanyaghoz, hogy elősegítsék az ezüst kinyerését. Ebben az esetben már nem az érc izotóp-összetételét kapjuk, hanem kevert értéket (Gale & Stos-Gale 2000; Craddock 2009).



4. ábra: Görögország (A), Égei-tengeri szigetek (B), Bulgária (C) és Törökország (D) ólomércesedéseinek ólomizotóp-összetétele az OXALID adatbázis alapján (Stos-Gale et al. 1996 és Stos-Gale et al. 1998 nyomán)

Fig. 4.: Lead isotopic composition of Greek (A), Aegean (B), Bulgarian (C) and Turkish (D) lead ore deposits from the OXALID database (after Stos-Gale et al. 1996 and Stos-Gale et al. 1998)

Ha egy tárgy ólomizotóp-összetétele egybeesik egy érctelepével, még nem állítható, hogy a nyersanyaga onnan származik, mivel több érctelepnek is lehet azonos az ólomizotóp-összetétele. Ha azonban egy tárgy ólomizotóp-összetétele nem egyezik egy érctelepével, akkor biztosan állítható, hogy a nyersanyaga nem abból az ércesedésből származik, vagy legalábbis nem csak abból az értesedésből (Pollard & Bay 2014). Ezért egyéb geokémiai vizsgálatok (nyomelem-koncentráció, valamint egyéb fémizotópok mérése) is szükségesek az adatok megfelelő értelmezéséhez. Amennyiben többféle értesedésből vagy korábbi tárgyak újraolvasztásából származik a tárgy anyaga, az ólomizotóp-értékek ún. „keveredési vonal” mentén helyezkednek el. A pontok

elhelyezkedésétől függően lehetőség van a keverék arányának kiszámítására (kivéve képeznek a réz- és vasérc, mivel ezeknek nagyon változatos lehet az ólomtartalma) (Bode et al. 2009; Cattin et al. 2009). Újabb kutatások szerint azonban eltérő forrásból származó fémek összeolvasztásával a provenienciavizsgálatokhoz használt információk teljes mértékben elvesznek (Pernicka 2014).

Az ezüst izotópjai

Az ezüstnek két stabilizotópjja (^{107}Ag és a ^{109}Ag) és 28 radioaktív izotópjja ismert. A radioaktív ezüstizotópok elektronbefogással és β -bomlással bomlanak. Ezek közül a legstabilabb a ^{105}Ag ($T_{1/2}=41,29$ nap), a ^{111}Ag ($T_{1/2}=7,45$ nap) és a ^{112}Ag ($T_{1/2}=3,13$ óra). A többi izotóp felezési ideje

kevesebb, mint 1 óra. A stabilizotópok közül a könnyebb ^{107}Ag a gyakoribb. Az SRM 978a jelű referenciaanyagban (mesterségesen előállított ezüst-nitrát) mért relatív gyakorisága 51,8392%, míg a nehezebb ^{109}Ag izotópé 48,1608%. A ^{107}Ag izotóp a Világegyetemben lejátszódó folyamatokon kívül a radioaktív ^{107}Pd bomlásából is keletkezik β -bomlás során. Mivel a ^{107}Pd izotópnak viszonylag rövid a felezési ideje ($T_{1/2}=6,5$ millió év), ezért gyakorlatilag már az összes ^{107}Pd izotóp ^{107}Ag izotóppá bomlott az évmilliárdok során. Emiatt napjainkban az ezüst stabilizotópjai nem keletkeznek radioaktív bomlás révén, ezért egy anyagban a gyakoriságuk csupán fizikai-kémiai folyamatoktól függ, szemben a korábban említett ólomizotópokkal (Boyle 1968).

Az izotópmérések során a két stabilizotóp egymáshoz viszonyított arányát mérik. Ezt az arányt az alábbi képletbe helyettesítve kapjuk meg az $\varepsilon^{109}\text{Ag}$ értéket, tízezrelekben kifejezve.

$$\varepsilon^{109}\text{Ag} = \left(\frac{\left(\frac{^{109}\text{Ag}}{^{107}\text{Ag}} \right)_{\text{minta}}}{\left(\frac{^{109}\text{Ag}}{^{107}\text{Ag}} \right)_{\text{sztenderd}}} - 1 \right) * 10\,000$$

Sztenderdek az SRM 978a jelű referenciaanyagot használják, amelynek $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ értéke 1,07638 +/- 0,00022 ($^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag} = 0,92904$) (Woodland et al. 2005).

Az ezüstizotópok kezdeti alkalmazása közé tartozott a Naprendszer korai időszakában lejátszó folyamatok vizsgálata (Hauri et al. 2000; Woodland et al. 2005; Schönbachler et al. 2008). Archeometriai alkalmazásuk azonban eddig kevésbé ismert. Ennek oka, hogy az ezüstizotópok változékonysága nagyon keskeny sávban mozog, így csupán extrém pontos mérésekkel mutatható ki (+/- 0,1 ε) (Desaulty et al. 2011). Ezüstizotópok archeometriai alkalmazására – ólom- és/vagy rézizotópokkal kombinálva – Desaulty et al. (2011), Desaulty & Albarède (2013) és Albarède et al. (2016) tettek kísérletet különböző korú ezüstérmék vizsgálatán.

A különböző ezüstérmék ezüstizotóp-összetétele kevésbé ismert, azonban az eddig ezüstérmékben (termésezüst, ezüsttartalmú aranyérmék) mért 6 ε (0,6 %) izotópos változékonyság biztató az időigényes, nagy precizitást igénylő mérések ellenére is (Hauri et al. 2000; Woodland et al. 2005). A változékonyság oka az ércesedési folyamatok során fellépő izotópfractionáció, valamint a forrásközetek izotóp-geokémiai heterogenitása. Az ezüstérmék kora és ezüstizotóp-összetétele között nincs korreláció (Chugaev & Chernyshev 2009).

Mivel magas hőmérsékleten kisebb az izotópfractionáció mértéke, ezért a nagy hőmérsékletű metallurgiai folyamatok során nem lép fel fractionáció. Tehát a metallurgiai folyamatok nincsenek hatással az izotóp-összetételre. Figyelembe kell venni a kapott adatok értelmezésekor, hogy a készítési, kinyerési eljárások során hozzáadott egyéb anyagok megváltoztathatják az izotóp-összetételt (Woodland et al. 2005). Jelenleg nincs geokémiai vagy elméleti információ arról, hogy az alacsony hőmérsékletű (pl. mállási) folyamatok hogyan befolyásolják az ezüstizotópok fractionációját, azonban más izotópok alapján jelentős mértékű fractionáció feltételezhető. Újabb tanulmányok kimutatták ezüstizotópok fractionációját ezüst nanorészecskék természetes képződésekor (Lu et al. 2016) és különböző környezeti mintákban (Luo et al. 2010).

A réz izotópjai

A réznek két stabilizotópjja (^{63}Cu és ^{65}Cu) és 27 radioaktív izotópjja ismert. A radioaktív izotópok közül a legstabilabb a ^{67}Cu , aminek a felezési ideje 61,83 óra, míg a legkevésbé stabil az ^{54}Cu , aminek a felezési ideje körülbelül 75 ns. A fennmaradók közül a legtöbbnek egy percnél kisebb a felezési ideje. β^+ és β^- bomlással bomlanak. A réz stabilizotópjai közül a könnyebb ^{63}Cu nagyobb gyakoriságú, mint a nehezebb ^{65}Cu izotóp. A ^{63}Cu relatív gyakorisága a NIST SRM 976 referenciaanyagban (fémréz) 69,174 %, míg a ^{65}Cu izotópé 30,826 % (Shields et al. 1964).

Mivel a réz stabilizotópjai nem radioaktív bomlás révén keletkeznek, ezért egy anyagban a gyakoriságuk csupán fizikai-kémiai folyamatoktól függ, szemben a korábban említett ólomizotópokkal (Mathur et al. 2009; Klein et al. 2010).

Az izotópmérések során a $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ arányt mérjük a mintában, majd ezt az arányt egy sztenderdhez viszonyítva, az alábbi képletbe behelyettesítve kapjuk meg a $\delta^{65}\text{Cu}$ értéket ezrelekben (‰) kifejezve.

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left(\frac{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{minta}}}{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{sztenderd}}} - 1 \right) * 1000$$

Sztenderdként a NIST SRM 976 jelű fémréz referenciaanyagot használják, amelynek $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ aránya 2,2440 +/- 0,0021 ‰ ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} = 0,4456$ ‰) (Shields et al. 1964).

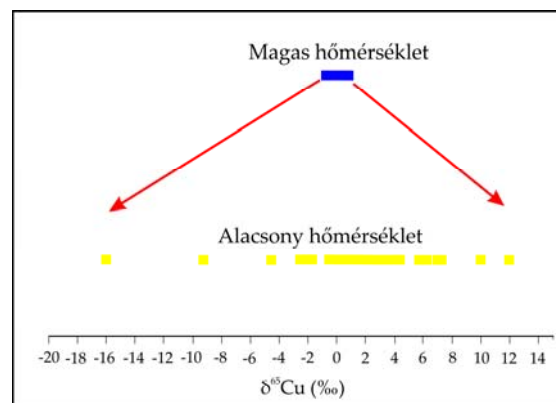
A réz az átmeneti fémek csoportjába tartozó, erősen kalkofil elem. A természetben leggyakrabban háromféle oxidációs állapotban fordul elő: Cu(I) és Cu(II) formában, valamint ritkán elemi rézként is. A leggyakoribb oxidációs állapot a Cu(II), mely

sokféle vegyületben megjelenik. A réz számos komplexet tud képezni (kőbős, trigonális, tetragonális) (Albarède 2004). A legfontosabb réztartalmú ásványok a különféle szulfidok, szulfosók (pl. kalkopirit, bornit, kalkozin, tetraedrit, tennantit). Oxidatív körülmények közt másodlagos réz-oxid és réz-karbonát ásványok jönnek létre (pl.: malachit, azurit, kuprit). A réz fenti tulajdonságaiból adódik a természetben lejátszódó folyamatok során fellépő, meglehetősen nagymértékű izotópfractionációja (Albarède 2004).

Már az 1950-es, 1960-as években kísérletet tettek a réz izotópos változékonyságának leírására, azonban az analitikai eszközök ekkor még nem voltak alkalmasak nagy pontosságú mérések végrehajtására. Néhány ezrelék változékonyságot azonban sikerült kimutatni, mely alapján felvetették az ásványfázisok közti frakcionáció lehetőségét (Walker et al. 1958; Shields et al. 1965). Ezután közel 30 évig nem született hasonló munka a rézizotópok kutatásában. Ennek oka az adatok TIMS módszerrel történő reprodukálhatatlansága volt. Az 1990-es évektől egy új műszer, az ICP-MS bevezetését követően azonban ismét fellendült a rézizotópok mérése, kutatása (Gale et al. 1999; Albarède 2004). Számos cikk jelent meg, amelyek viszonylag sok értékelhető adatot szolgáltatnak a különféle környezetekben (mélytengeri, kontinentális) megjelenő réz-ásványok rézizotóp-összetételéről (Maréchal et al. 1999; Zhu et al. 2000; Larson et al. 2003; Graham et al. 2004; Markl et al. 2006; Asael et al. 2007; Mathur et al. 2009; Klein et al. 2010). Mindezek alapján a rézizotópok 9 ‰ természetes változékonyságot mutatnak, mely a legnagyobb mértékű az átmeneti fémek között (Markl et al. 2006).

A rézizotópok frakcionációja a különböző ércek között nagyobb mértékű, mint az ezüstizotópoké (Mathur et al. 2009). Ebből arra következtethetünk, hogy a különböző ércezésési folyamatok jelentősen befolyásolhatják a rézizotóp-összetételt. Mivel a hőmérséklet növekedésével a frakcionáció mértéke csökken, ezért a magasabb hőmérsékletű (150-300°C) hidrotermás folyamatok nem okoznak frakcionációt az ércelemek rézizotóp-összetételében. Emiatt a magas hőmérsékleten kialakult ércelemek között nincs izotópos változékonyság (Markl et al. 2006; Mathur et al. 2009). A magas hőmérsékleten képződött primer rézérc-telepek $\delta^{65}\text{Cu}$ értékei 0 ‰ körül mozognak (Klein et al. 2010) (5. ábra).

A magas hőmérsékletű hidrotermás folyamatokkal szemben az alacsony hőmérsékletű redox folyamatok jelentősen befolyásolhatják az ércelemek rézizotóp-összetételét. Szupergén környezetekben, különböző oxidációs állapotokban frakcionáció lép fel a különböző réz-ásványok közt (5. ábra).



5. ábra: Az alacsony (<100 °C) és a magas (>250 °C) hőmérsékletű környezetekben képződött réz-ásványok rézizotóp-összetétele (Zhu et al. 2000; Larson et al. 2003; Graham et al. 2004; Markl et al. 2006; Asael et al. 2007; Mathur et al. 2009 nyomán)

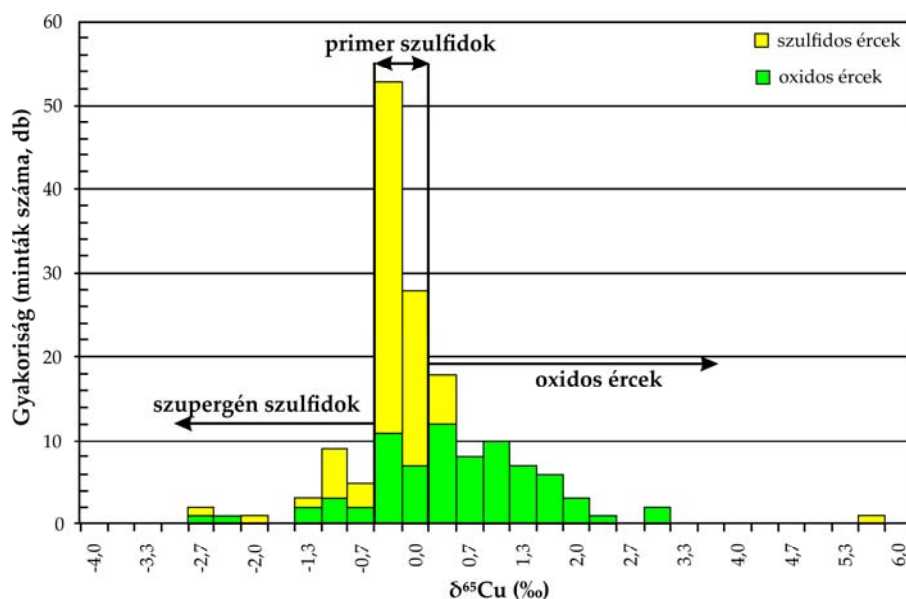
Fig. 5.: Copper isotopic composition of copper minerals formed at low (<100 °C) and high (>250 °C) temperatures (after Zhu et al. 2000; Larson et al. 2003; Graham et al. 2004; Markl et al. 2006; Asael et al. 2007; Mathur et al. 2009)

Ennek oka, hogy az alacsony hőmérsékleten képződött ércelemek a magas hőmérsékleten képződött telepek másodlagos átalakulása során jönnek létre, amely során izotópfractionáció lép fel (Albarède 2004; Markl et al. 2006). A frakcionáció mértéke függ a szállító fluidum hőmérsékletétől, pH-jától és oxidációs állapotától. Mivel a réz a hidrotermás folyamatok során klorokomplexek (pl. CuCl^+ , CuCl_4^{2-} , CuCl_3^- stb.) formájában szállítódik, ezért az adott fluidum sótartalma is fontos szerepet játszhat a frakcionációban (Gale et al. 1999; Larson et al. 2003).

A rézizotópos mérések azt mutatják, hogy Cu(I) ásványokra negatívabb $\delta^{65}\text{Cu}$ értékek jellemzők, mint a Cu(II) ásványokra, tehát az oxidált réz-ércek pozitívabb $\delta^{65}\text{Cu}$, míg a redukált, szulfidos réz-ércek negatívabb $\delta^{65}\text{Cu}$ értékeket mutatnak (Markl et al. 2006; Asael et al. 2007; Klein et al. 2010) (6. ábra).

Metallurgiai folyamatok során sem lép fel frakcionáció a rézizotópok közt, mivel magas hőmérsékleten kis mértékű az izotópfractionáció (Gale et al. 1999).

A fentiek alapján elmondható, hogy a rézizotópok önmagukban nem használhatók fel forrásterület meghatározására, mert a másodlagos, redox folyamatok miatt sokkal nagyobb egy adott ércelepen belüli izotópos változékonyság, mint a különböző ércelemek közötti eltérés (Markl et al. 2006; Mathur et al. 2009).



6. ábra:
A primer rézszulfidos, a szupergén rézszulfidos és az oxidos rézércek rézizotóp-összetétele (Klein et al. 2010 nyomán)

Fig. 6.:
Copper isotopic composition of primary copper sulphides, supergene copper sulphides and oxidised copper ore minerals (after Klein et al. 2010)

Mindezek ellenére a rézizotópok fontos szerepet töltenek be a mélyen fekvő, elsődleges és szupergén szulfidos, valamint a sekély, másodlagos oxidos, karbonátos ércek elkülönítésében. Régészeti szempontból ez különösen fontos, hiszen kezdetben főképp a másodlagos, gossan típusú telepeket bányászták (Klein et al. 2010).

A rézizotópok régészeti és történeti fémtárgyak archeometriai kutatásában történő használatára már több tanulmányban kísérletet tettek (Klein et al. 2004; Mathur et al. 2009; Klein et al. 2010).

Esettanulmányok

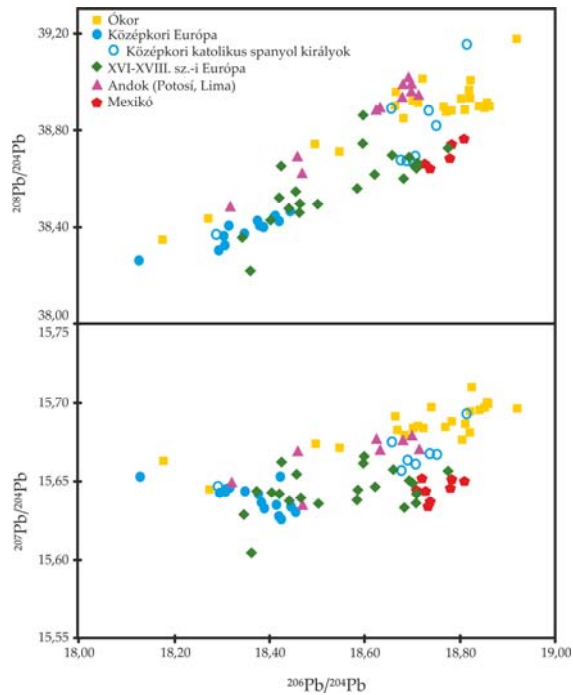
A továbbiakban két olyan publikált esettanulmányt ismertetünk, amelyben a fent említett három fém izotópjainak együttes alkalmazására tettek kísérletet a szerzők (Desaulty et al. 2011; Desaulty & Albarède 2013). Mindkét cikkben a nagy árforradalom (15. század második fele – 17. század eleje) során bekövetkezett infláció és gazdasági válság lehetséges okainak kutatásához kapcsolódóan ezüstérc nyersanyagának eredetét vizsgálták.

A korai monetáris rendszerek megértéséhez ismernünk kell a nemesfémek korabeli globális áramlását. A 15–17. század során bekövetkezett gazdasági válság kiváltó okaival számos kutató foglalkozott. Hamilton (1934) szerint a nagy árforradalom (1520–1650) oka főképp az Amerikából (Mexikóból és Perui Alkírályságból (mai Bolívia)) az európai piacokra beáramló nagymennyiségű ezüst volt, és nem az akkoriban széles körben elterjedt kis értékű rézpénzek (billon; „vellón”) verése. A 16. századi francia filozófus, Jean Bodin szintén hasonló nézeteket vallott. Spanyol-Amerikában a 16–18. század között kb. 300 t ezüstöt bányásztak évente. Ezt a nagy mennyiségű nyersanyagot részben a lokális

amerikai gazdaság használta fel, részben pedig a főbb spanyol kikötőkön (pl. Sevilla) keresztül az európai piacok felé, illetve közvetlenül a Fülöp-szigeteken keresztül, vagy közvetve Európán keresztül a Távol-Keletre áramlott (Phillips 1983; Flynn & Giráldez 1996). Az ezüst mellett nagy mennyiségű arannyal is számolni kell. A spanyol ezüst- és arany-beszolgáltatás, a nagy kapacitású bányák nyitása, és az azokból befolyó királyi hányad miatt erősen esett Európában a nemesfémek értéke.

Újabb tanulmányok (Flynn 1978; Munro 2007) azonban vitatják, hogy valóban a nagy mennyiségű Amerikából érkező fém volt-e az árforradalom oka. Ennek egyik bizonyítéka, hogy az amerikai fém beérkezésének ideje (kb. 1550–1809) nem esik egybe az infláció időszakával (kb. 1520–1650) (Flynn 1978; Munro 2007). Az biztos, hogy ebben a hosszú időszakban több tényező is érvényesült, mint a Spanyol-Amerikából beáramló nagymennyiségű ezüstérc, az európai népesség növekedése és az ezüst piaci árának csökkenése. A korai időszakban (1520–1600) más tényezők érvényesültek, mint a későbbiekben (a 18. században már nem az újvilági nemesfém beáramlása okozza az árak további emelkedését) (Desaulty et al. 2011; Desaulty & Albarède 2013).

Az 1500-as évek során az ezüst iránti fokozódó kereslet miatt megnőtt az igény új ezüstérc-telepek keresésére mind Közép-Európában, mind Spanyol-Amerikában. Ekkor fedezték fel Zacatecas (Mexikó) és Potosí (Perui Alkírályság, mai Bolívia) nyersanyag-lelőhelyeit is (Blanchard 1976). Mivel kénytelenek voltak gyengébb minőségű érceket is hasznosítani, ezért a metallurgiai, kohászati technikák is fejlődtek, új érckinyerési módszerek jelentek meg (amalgamáció vagy patio módszer).



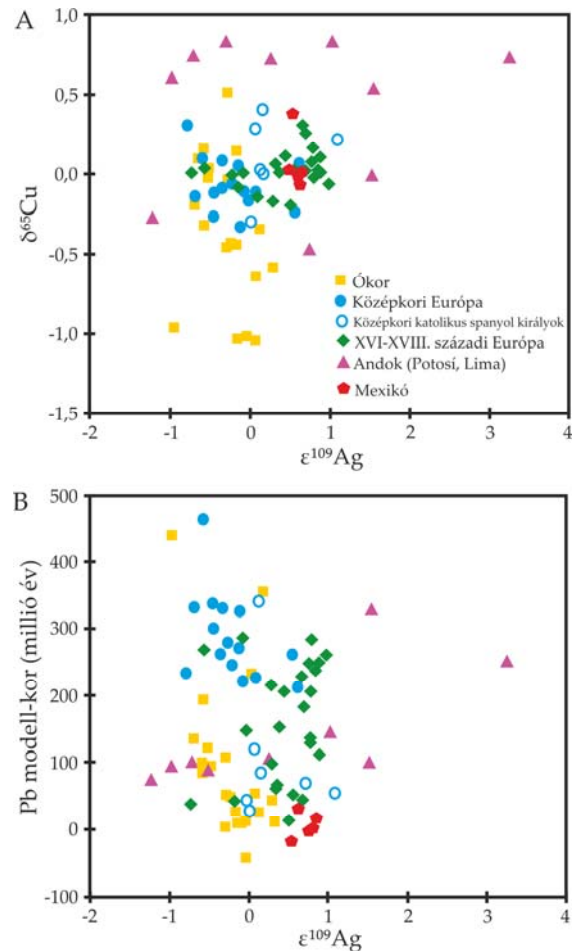
7. ábra: Különböző korú és származási helyű ezüstérmék ólomizotóp-összetétele (Desaulty et al. 2011 nyomán)

Fig. 7.: Lead isotopic composition of silver coins of various age and origin (after Desaulty et al. 2011)

Ezek a módszerek hatékonyabbak voltak a gyengébb minőségű érceknél, mint a korábbi technikák. Erre azért volt szükség, mivel korábban az ezüst kinyerésére az ezüstérceket ólomércekkel együtt kohósították, a gyenge minőségű ércekhöz azonban olyan nagy mennyiségű ólom kellett, amit az adott bánya már nem tudott kitermelni (Nriagu 1994; Garner 2007; Baron et al. 2009; Cooke et al. 2011).

Desaulty et al. (2011) 91 db ezüstérme ólom-, réz- és ezüstizotóp-összetételét határozta meg választ keresve arra a kérdésre, hogy okozhatta-e az amerikai gyarmatokról beáramló nagy mennyiségű ezüst az inflációt. Az érmék egy része a 16–18. századi Mexikóból és Dél-Amerikából, valamint a 16–18. századi Európából (főképp Spanyolország) származott. Emellett referenciaanyagként megmértek ókori (görög, hellenisztikus, római és közel-keleti), valamint középkori, nevezetesen Kolumbusz előtti Spanyolországból származó pénzeket is.

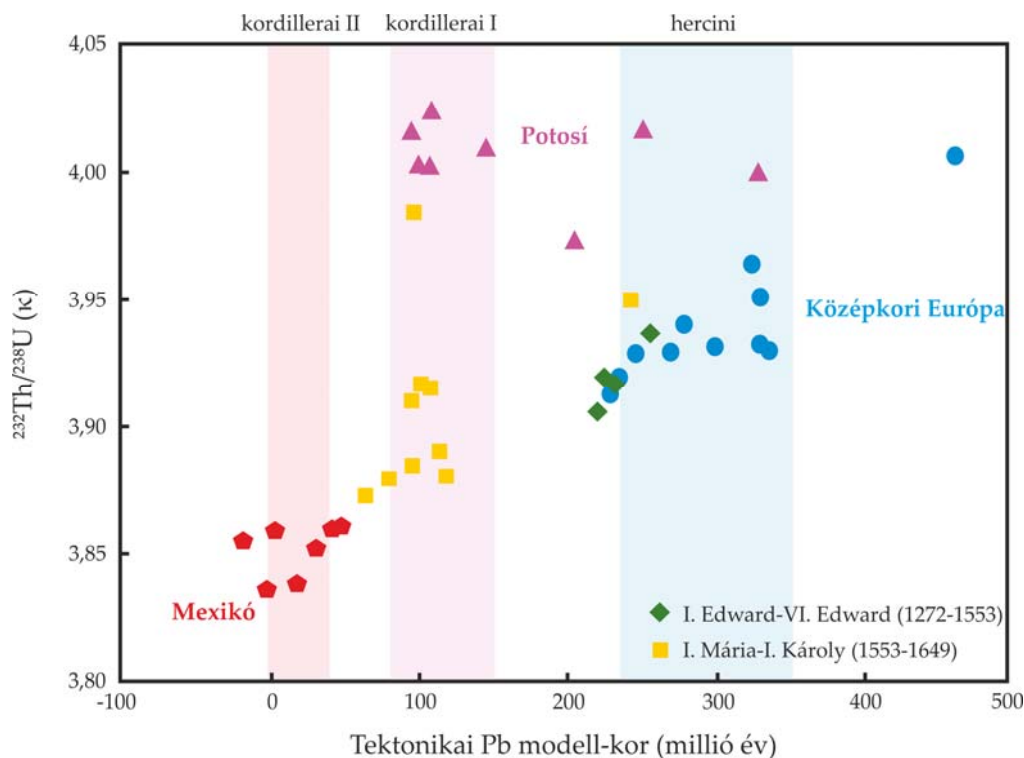
Az **7. ábra** mutatja az érmék ólomizotóp-arányait, a **8/a. ábra** pedig a réz- és ezüstizotópos összetételét. A **8/b. ábra** az ólomizotóp-adatokból számolt modell-korokat mutatja, mely alapján következtethetünk a pénzérme nyersanyagát adó ércecsedés korára (Albarède et al. 2012).



8. ábra: Különböző korú és származási helyű ezüstérmék ezüstizotóp-összetétele (tízezerlékben) a rézizotóp-összetételhez (ezrelékben) (A), illetve az ólomizotópokból számolt modell-kor értékekhez (millió évben) (B) viszonyítva (Desaulty et al. 2011 nyomán)

Fig. 8.: Silver isotopic composition (in parts per 10,000) of silver coins of various age and origin compared to the copper isotopic composition (in parts per 1,000) (A) and to the lead model ages (in millions of year) calculated from lead isotopes (B) (after Desaulty et al. 2011)

Az Égeikum (Kelet-Mediterráneum), Betikai-Kordillerák (Délkelet-Spanyolország) és az amerikai Kordillerák ezüstércesedései kevesebb, mint 120 millió évvel ezelőtt (alpi metallogenezis) keletkeztek, míg Közép-Európa idős aljzatának nyersanyagtelepei 250–400 millió évvel ezelőtt (hercini/variszkuszi metallogenezis) alakultak ki. A hasonló korú, de térben elkülönülő ércecsedések anyagából készült érmék ólomizotópos adatai átfedést mutathatnak egymással. Azonban egy ércecsedés izotóp-összetétele nemcsak a korától, hanem a forrásközetek izotóp-összetételétől is függ, amely területről területre változhat, ezáltal lehetőséget ad a különböző ércecsedések elkülönítésére.



9. ábra: Különböző korú angol ezüstérmék ólomizotóp-összetételéből számolt modell-korok (millió évben) a Th/U arányhoz viszonyítva. A főbb tektonikai események korát (hercini, dél-amerikai kordillerai I és mexikói kordillerai II), ami jellemző a főbb érceledésekre, a diagram felső része mutatja (Desaulty & Albarède 2013 nyomán). Összehasonlításképpen a középkori európai, a Potosiból (Perui Alkiralyság, mai Bolívia) származó és a mexikói ezüstérmék adatait is mutatja az ábra (Desaulty et al. 2011 nyomán).

Fig. 9.: Th/U ratio vs. tectonic lead model ages (calculated from lead isotopes) in English silver coins of various age. The range of ages for the main tectonic episodes (Hercynian, South American Cordillera I and Mexican Cordillera II) characteristic of the major ore fields is shown at the top of the diagram (after Desaulty & Albarède 2013). Data of the coins from the medieval Europe, Potosí (Viceroyalty of Peru, now Bolivia) and Mexico are shown for comparison (after Desaulty et al. 2011).

Az ókori érmék nyersanyaga viszonylag fiatal (<120 millió éves) érceledési provinciák bányáiból származhat (Égeikum, Kisázsia, Betikai-Kordillerák). Kivételt ez alól csupán néhány római érme (Gallia) képez, melyek érce valószínűleg az idős, hercini európai aljzathoz kötődő érceledésből származik (~300 millió év) (7. és 8. ábra). A középkori spanyol érmék két csoportba oszthatók. Az 1454–1474 időszakból származók az idős, hercini érceledésekkel, míg a katolikus királyok idejéből származók (1479–1504) a Betikai-Kordillerák érceivel mutatnak egyezést, ami Granada királyságának és gazdag ezüstbányáinak elfoglalásával függ össze. Mindezek ellenére a középkori (1492 előtti) európai ezüst jól elkülönül a Mexikóból és Andokból származótól. A 16–18. századi spanyol-amerikai érmék (mexikói és dél-amerikai) az amerikai Kordillerák fiatal magmatizmusához (<120 millió éves) köthető ércekből származnak, emiatt mutatnak átfedést az ókori érmékkel. A 16–18. századi európai érmék adatai a mexikói és a közép-európai érmék értékei közt helyezkednek el (7. és 8. ábra). Ennek magyarázata, hogy III. Fülöp spanyol király (1598–

1621) uralkodásáig az Európából származó ezüst uralta a spanyol pénzpiacot, és a gyarmatokról származó ezüst nem maradt sokáig Spanyolországban, hanem az európai piacokra került. 80 évvel később, V. Fülöp uralkodása alatt (1700–1724) az európai ezüst helyére a spanyol pénzverdékben már a Mexikóból származó ezüst lépett (Desaulty et al. 2011).

A másik esettanulmányban (Desaulty & Albarède 2013) 15 db, különböző értékű angol ezüstérme ólom-, réz- és ezüstizotóp-összetételét mérték meg, hogy felmérjék az amerikai gyarmatokról származó ezüst európai gazdaságra gyakorolt hatását. Az érmék az 1317–1640 időszakot ölelik fel, és az alábbi uralkodók uralkodása idején verték őket: I. Edward (1272–1307), II. Edward (1307–1327), VI. Edward (1547–1553), I. Mária (1553–1558), I. Erzsébet (1558–1603), I. János (1603–1625) és I. Károly (1625–1649).

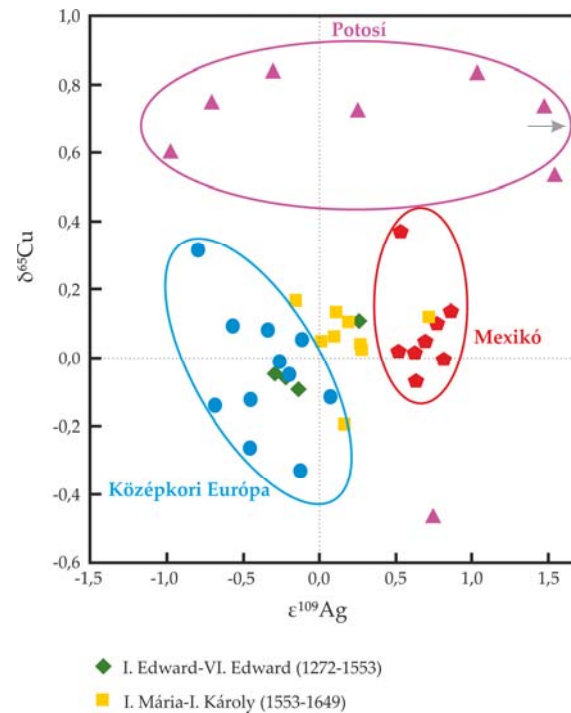
A kapott eredményeket az 9. ábra mutatja, amelyen az ólomizotóp-arányokból számolt, az érceledés korát mutató modell-korok és a forrásrégiót mutató, számolt Th/U (κ) arány láthatók. Az európai

ezüsbányák zöme idős, hercini korúak (250–400 millió év), míg a dél-spanyolországi és a spanyol-amerikai ércek fiatalabbak (<120, ill. <130 millió év). A Potosiból (Dél-Amerika) származó érc jól elkülöníthető a mexikói és európai ércektől nagyobb Th/U (κ) aránya alapján.

A Tudor kor (1553) előtti érmék a középkori európai érmékkel mutatnak átfedést (9. ábra). Az ólomizotóp-arányokból számolt modell-korok alapján 220 millió éves vagy annál idősebb ércesedésből származnak. Ez azt bizonyítja, hogy az idős, hercini (250–400 millió év) ércesedésekhez kötődő ércek lehettek a nyersanyagaik (közép-európai ezüsbányák, vagy Pennine-hegység és Devon ezüsbányái). Az 1553 után (Tudor és Stuart kor) vert érmék adatai a mexikói és a közép-európai (hercini) ércek adatai közé esnek (Desaulty et al. 2011; Desaulty & Albarède 2013).

A 10. ábra az ezüst- és rézizotóp-összetételt mutatja. E két izotóp az ólomizotópokhoz teljesen hasonló tendenciát mutat. A Potosiból származó ezüsből készült érmék itt is elkülönülnek a többitől pozitívabb $\delta^{65}\text{Cu}$ értékeik alapján.

A fentiek alapján az 1553 előtt vert angol érmék nyersanyaga Európa (Közép-Európa, Devon, Pennine-hegység) ezüsbányáiból származott. Az 1553 után vert angol érmékben már a Mexikóból származó ezüst is megjelenik az európai ezüst mellett. Potosiból származó ezüst nyomát nem mutatták ki, noha a korabeli feljegyzések szerint Potosiban kiterjedt termelés zajlott. Mindezek alapján a szerzők felteszik a kérdést, hogy hová került a Potosiból kibányászott nagy mennyiségű ezüstérc? A válasz a bányák földrajzi elhelyezkedésében keresik. A kor jelentős mexikói ezüsbányáit (pl. Zacatecas) a Sierra Madre-hegység elválasztja a Csendes-óceántól, így a kitermelt ércet Mexikóvároson keresztül, Vera Cruz kikötőjéből szállították Európába. Ezzel szemben a Potosiban kitermelt érc keletre való szállítása nehéz lett volna a mai Brazília területén keresztül. Ezért az ezüstöt Lima kikötőjéből Acapulcoba, majd onnan Manilán (Fülöp-szigetek) keresztül Kínába szállították (Desaulty & Albarède 2013). Megjegyezzük, hogy Guerra (1998; 2011) korábbi nyomelem-vizsgálatai kimutatták Potosiból származó ezüst jelenlétét európai (spanyol) ezüstérmékben. A Potosi ezüstércek elkülönülnek a mexikói és európai ércektől kiugró indium- és germániumtartalmuk alapján. Potosiban és Spanyolországban készült korabeli ezüstérmék elemzése szerint II. Fülöp (1556 - 1598) uralkodása idején a spanyol ezüstérmék nyomelem-tartalmuk alapján Potosiból származó ezüsből készültek. Az ellátás rövid idejű volt, mivel viszonylag hamar, már az 1650-es évektől a Potosi ezüst helyét a mexikói ezüst veszi át a spanyol pénzverdekben (Guerra, 1998; Guerra, 2011).



10. ábra: Különböző korú angol ezüstérmék ezüst- és rézizotóp-összetétele a középkori európai, a Potosiból (Perui Alkirályság, mai Bolívia) származó és a mexikói ezüstérmékkel összehasonlítva (Desaulty et al. 2011 és Desaulty & Albarède 2013 nyomán)

Fig. 10.: Silver versus copper isotopic composition of English silver coins of various age compared to silver coins from Medieval Europe, Mexico and Potosí (Viceroyalty of Peru, now Bolivia) after Desaulty et al. 2011 and Desaulty and Albarède 2013)

Összegzés

A fenti irodalmi áttekintés alapján megállapíthatjuk, hogy ólomizotópok jól használhatók a különböző forrásterületű és korú ércesedési provinciák elkülönítésére, jóllehet a térben elkülönülő, de hasonló korú ércesedések ólomizotópos adatai átfedést mutatnak egymással. Az ezüstizotópok ígéretesnek bizonyulnak az (akár hasonló korú) ezüstércesedések elkülönítésében. A rézizotópok az alacsony hőmérsékleten lejátszódó frakcionáció miatt a primer és a szekunder rézérctelepek elkülönítéséhez használhatók, ami révén tovább finomítható a tárgyakhoz használt nyersanyag eredetének behatárolása.

Irodalomjegyzék

ALBARÈDE, F. (2004): The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55** 409–427.

ALBARÈDE, F., DESAULTY, A. M. & BLICHERT-TOFT, J. (2012): A geological

perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry. *Archaeometry* **54/5** 853–867.

ALBARÈDE, F., BLICHERT-TOFT, J., RIVOAL, M. & TELOUK, P. (2016): A glimpse into the Roman finances of the Second Punic War through silver isotopes. *Geochemical Perspectives Letters* **2** 127–137.

ARTIOLI, G., ANGELINI, I., NIMIS, P. & VILLA, I. M. (2016): A lead-isotope database of copper ores from the Southeastern Alps: A tool for the investigation of prehistoric copper metallurgy. *Journal of Archaeological Science* **75** 27–39.

ASAEL, D., MATTHEWS, A., BAR-MATTHEWS, M. & HALICZ, L. (2007): Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology* **243** 238–254.

ATTENDORN, H. G. & BOWEN, R. (1988): *Isotopes in the Earth Sciences*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Amsterdam, 648 pp.

BALCAEN, L., MOENS, L. & VANHAECKE, F. (2010): Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes – A review. *Spectrochimica Acta Part B* **65** 769–786.

BARON, S., LE-CARLIER, C., CARIGNAN, J. & PLOQUIN, A. (2009): Archaeological reconstruction of medieval lead production: implications for ancient metal provenance studies and paleopollution tracing by lead isotopes. *Applied Geochemistry* **24** 2093–2101.

BARON, S., TĂMAȘ, C. G., CAUJET, B. & MUNOZ, M. (2011): Lead isotope analyses of gold–silver ores from Roșia Montană (Romania): A first step of a metal provenance study of roman mining activity in Alburnus Maior (Roman Dacia). *Journal of Archaeological Science* **38/5** 1090–1100.

BENDALL, C., WIGG-WOLF, D., LAHAYE, Y., VON KAENEL, H.-M. & BREY, G. P. (2009): Detecting the changes of Celtic gold sources through the application of trace element and Pb isotope: laser ablation analysis of Celtic gold coins. *Archaeometry* **51/4** 598–625.

BLANCHARD, I. (1976): England and the International Bullion Crisis of the 1550s. In: COLEMAN, D. & JOHN, A. H. (eds.): *Government, and economy in pre-industrial England: Essays Presented to F. F. Fischer*, Weidenfeld & Nicolson, London, 21–44.

BODE, M., HAUPTMANN, A. & MEZGER, K. (2009): Tracing Roman lead sources using lead isotope analyses in conjunction with archaeological and epigraphic evidence – a case study from

Augustan/Tiberian Germania. *Archaeological and Anthropological Sciences* **1** 177–194.

BOYLE, R. W. (1968): *The geochemistry of silver and its deposits*. Queen's Printer and Controller of Stationery, Ottawa, 282 pp.

BRILL, R. H. & WAMPLER, J. M. (1967): Isotope ratios in archaeological objects of lead. In: Young, W. J. (ed.): *Proceedings of the seminar "Applications of science in the examination of works of art"*, September 7-16, 1965, Museum of Fine Arts, Boston, 155–166.

CATTIN, F., GUÉNETTE-BECK, B., BESSE, M. & SERNEELS, V. (2009): Lead isotopes and archaeometallurgy. *Archaeological and Anthropological Sciences* **1** 137–148.

CHUGAEV, A.V. & CHERNYSHEV, I.V. (2009): Variations of $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ isotope ratio in ore deposits by high-precision MC-ICP-MS. Goldschmidt Conference; *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplementum* **73** A225.

COOKE, C. A., BALCOM, P. H., KERFOOT, C., ABBOTT, M. B. & WOLFE, A. P. (2011): Pre-Colombian mercury pollution associated with the smelting of argentiferous ores in the Bolivian Andes. *AMBIO* **40** 18–25.

CRADDOCK, P. T. (2009): *Scientific investigation of copies, fakes and forgeries*. Elsevier Ltd., Oxford, 628 pp.

CUI, J., LEI, Y., JIN, Z. B., HUANG, B. L. & WU, X. H. (2010): Lead isotope analysis of Tang Sancai pottery glazes from Gongyi kiln, Henan Province and Huangbao kiln, Shaanxi Province. *Archaeometry* **52/4** 597–604.

CUI, J., WU, X. & HUANG, B. (2011): Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States Period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China. *Journal of Archaeological Science* **38/7** 1671–1679.

DEGRYSE, P., SCHNEIDER, J., HAACK, U., LAUWERS, V., POBLOME, J., WAELEKENS, M. & MUCHEZ, PH. (2006): Evidence for glass 'recycling' using Pb and Sr isotopic ratios and Sr-mixing lines: the case of early Byzantine Sagalassos. *Journal of Archaeological Science* **33/4** 494–501.

DESAULTY, A. M., TELOUK, P., ALBALAT, E. & ALBARÈDE, F. (2011): Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108/22** 9002–9007.

DESAULTY, A. M. & ALBARÈDE, F. (2013): Copper, lead, and silver isotopes solve a major economic conundrum of Tudor and Early Stuart Europe. *Geology* **41** 135–138.

- DICKIN, A. P. (1995): *Radiogenic isotope geology*. Cambridge University Press, Cambridge, 488 pp.
- DURALI-MUELLER, S., BREY, G. P., WIGG-WOLF, D. & LAHAYE, Y. (2007): Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies. *Journal of Archaeological Science* **34/10** 1555–1567.
- FLYNN, D. O. (1978): New perspective on the Spanish price revolution: The monetary approach to the balance of payments. *Explorations of Economic History* **15** 388–406.
- FLYNN, D. O. & GIRÁLDEZ, A. (1996): China and the Spanish Empire. *Revista de Historia Económica* **14** 309–338.
- GALE, N. H., GENTNER, W. & WAGNER, G. A. (1980): Mineralogical and geographical sources of Archaic Greek coinage. *Metallurgy in Numismatics* **1** 3–49.
- GALE, N. H. & STOS-GALE, Z. A. (1981): Cycladic lead and silver metallurgy; *Annual of British School at Athens* **76** 169–224.
- GALE, N. H. & STOS-GALE, Z. A. (2000): Lead isotope analyses applied to provenance studies. In: CILIBERTO, E. & SPOTO, G. (eds): *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. Chemical Analysis Series* **155** John Wiley & Sons, Inc., New York, 503–584.
- GALE, N. H., STOS-GALE, Z. A., MALIOTIS, G. & ANNETTS, N. (1997): Lead isotope data from the Isotrache Laboratory, Oxford: *Archaeometry Database 4, ores from Cyprus. Archaeometry* **39/1** 237–246.
- GALE, N. H., WOODHEAD, A. P., STOS-GALE, Z. A., WALDER, A. & BOWEN, I. (1999): Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry* **184** 1–9.
- GARNER, R. L. (2007): *Mining trends in the New World 1500–1810*. 89 pp. <http://www.insidemysdesk.com/lapubs/miningtrends.pdf>
- GIUNTI, I. (2011): *Geochemical and isotopic tracers in copper deposits and ancient artefacts: a database for provenance* (unpublished PhD thesis), Università degli Studi di Padova, 165 pp.
- GÖBEL, F. (1842): *Über den Einfluß der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit oder Resultate der chemischen Untersuchung metallischer Alterthümer, insbesondere der in den Ostseegouvernements vorkommenden, behufs der Ermittlung der Völker, von welchen sie abstammen*. Enke Verlag, Erlangen. 38 pp.
- GÖPEL, C., MANHES, G. & ALLÈGRE, C. J. (1985): U-Pb systematics in iron meteorites: Uniformity of primordial lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49** 1681–1695.
- GRAHAM, S., PEARSON, N., JACKSON, S., GRIFFIN, W. & O'REILLY, S. Y. (2004): Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chemical Geology* **207** 147–169.
- GRÖGLER, N., GEISS, J., GRÜNENFELDER, M. & HOUTERMANS, F. G. (1966): Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung der Herkunft römischer Bleirohre und Bleibarren. *Zeitschrift für Naturforschung* **21a** 1167–1172.
- GUÉNETTE-BECK, B., MEISSER, N. & CURDY, P. (2009): New insights into the ancient silver production of the Wallis area, Switzerland. *Archaeological and Anthropological Sciences* **1/3** 215–229.
- GUERRA, M. F. (1998): Analysis of archaeological metals. The place of XRF and PIXE in the determination of technology and provenance. *X-ray Spectrometry* **27**: 73–80.
- GUERRA, M. F. (2011): Authenticity verification of jewellery and coinage. In: IAEA (ed.) *Nuclear Techniques for Cultural Heritage Research. IAEA Radiation Technology Series* **2** International Atomic Energy Agency, Vienna, 110–112.
- HABICHT-MAUCHE, J. A., GLENN, S. T., MILFORD, H. & FLEGAL, A. R. (2000): Isotopic tracing of Prehistoric Rio Grande glaze-paint production and trade. *Journal of Archaeological Science* **27/8** 709–713.
- HABICHT-MAUCHE, J. A., GLENN, S. T., SCHMIDT, M. P., FRANKS, R., MILFORD, H. & FLEGAL, A. R. (2002): Stable lead isotope analysis of Rio Grande glaze paints and ores using ICP-MS: A comparison of acid dissolution and laser ablation techniques. *Journal of Archaeological Science* **29/9** 1043–1053.
- HADAS, G., SEGAL, I., YOFFE, O. & STEIN, M. (2009): Study of Roman anchor from the Dead Sea shore. *Archaeometry* **51/6** 1008–1014.
- HAMILTON, E. J. (1934): *American treasure and the price revolution in Spain, 1501–1650*. Harvard University Press, Harvard Economic Studies, Cambridge, Massachusetts, 428 pp.
- HAURI, E. H., CARLSON, R.W. & BAUER, J. (2000): The timing of core formation and volatile depletion in solar system objects from high-precision ^{107}Pd – ^{107}Ag isotope systematics. *Lunar Planetary Science XXXI* Abst 1812. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2000/pdf/1812.pdf>

- HENDERSON, J., EVANS, J. A., SLOANE, H. J., LENG, M. J. & DOHERTY, C. (2005): The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East. *Journal of Archaeological Science* **32/5** 665–673.
- HUDSON-EDWARDS, K. A., MACKLIN, M. G., FINLAYSON, R. & PASSMORE, D. G. (1999): Mediaeval lead pollution in the River Ouse at York, England. *Journal of Archaeological Science* **26/7** 809–819.
- HUNTLEY, D. L., SPIELMANN, K. A., HABICHT-MAUCHE, J. A., HERHAHN, C. L. & FLEGAL, A. R. (2007): Local recipes or distant commodities? Lead isotope and chemical compositional analysis of glaze paints from the Salinas pueblos, New Mexico. *Journal of Archaeological Science* **34/7** 1135–1147.
- HUISMAN, D. J., DE GROOT, T., POLS, S., VAN OS, B. J. H. & DEGRYSE, P. (2009): Compositional variation in Roman colourless glass objects from the Bocholtz burial (The Netherlands). *Archaeometry* **51/3** 413–439.
- HULL, S., FAYEK, M., MATHIEN, F. J., SHELLEY, P. & DURAND, K. R. (2008): A new approach to determining the geological provenance of turquoise artifacts using hydrogen and copper stable isotopes. *Journal of Archaeological Science* **35/5** 1355–1369.
- HULL, S., FAYEK, M., MATHIEN, F. J. & ROBERTS, H. (2014): Turquoise trade of the Ancestral Puebloan: Chaco and beyond. *Journal of Archaeological Science* **45** 187–195.
- ĨÑÁÑEZ, J. G., BELLUCCI, J. J., RODRÍGUEZ-ALEGRÍA, E., ASH, R., MCDONOUGH, W. & SPEAKMAN, R. J. (2010): Romita pottery revisited: a reassessment of the provenance of ceramics from Colonial Mexico by LA-MC-ICP-MS. *Journal of Archaeological Science* **37/11** 2698–2704.
- KISS, V. (2012): Arany, réz és bronztárgyak kutatása a középső bronzkorig – Az archeometallurgia aktuális kérdései. *Archeometriai Műhely* **9/2** 61–74.
- KISS, V., BARKÓCZY, P. & VÍZER, ZS. (2013): A zalaszabari bronzkincs archeometallurgiai vizsgálatának előzetes eredményei. *Gesta* **XIII** 72–82.
- KISS, V. (2014): Régészeti fém tárgyak kutatásának új eredményei és kérdései Magyarországon. *Archeometriai Műhely* **11/3** 169–176.
- KLEIN, S., LAHAYE, Y., BREY, G. P. & VON KAENEL, H. M. (2004): The early Roman imperial ages coinage II: Tracing the copper sources by analysis of lead and copper isotopes — Copper coins of Augustus and Tiberius. *Archaeometry* **46/3** 469–480.
- KLEIN, S., DOMERGUE, C., LAHAYE, Y., BREY, G. P. & VON KAENEL, H. M. (2009): The lead and copper isotopic composition of copper ores from the Sierra Morena (Spain). *Journal of Iberian Geology* **35/1** 59–68.
- KLEIN, S., BREY, G. P., DURALI-MÜLLER, S. & LAHAYE, Y. (2010) Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes. *Archaeological and Anthropological Sciences* **2** 45–56.
- LARSON, P. B., MAHER, K., RAMOS, F. C., CHANG, Z., GASPAR, M. & MEINERT, L. D. (2003): Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology* **201** 337–350.
- LE BOT, B., OULHOTE, Y., DEGUEN, S. & GLORENNEC, P. (2011): Using and interpreting isotope data for source identification. *Trends in Analytical Chemistry* **30/2** 302–312.
- LING, J., HJÄRTHNER-HOLDAR, E., GRANDIN, L., BILLSTRÖM, K. & PERSSON, P.-O. (2013): Moving metals or indigenous mining? Provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotopes and trace elements. *Journal of Archaeological Science* **40/1** 291–304.
- LING, J., STOS-GALE, Z., GRANDIN, L., BILLSTRÖM, K., HJÄRTHNER-HOLDAR, E. & PERSSON, P.-O. (2014): Moving metals II: provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotope and elemental analyses. *Journal of Archaeological Science* **41** 106–132.
- LU, D., LIU, Q., ZHANG, T., CAI, Y., YIN, Y. & JIANG, G. (2016): Stable silver isotope fractionation in the natural transformation process of silver nanoparticles. *Nature Nanotechnology* **11** 682–687.
- LUO, Y., DABEK-ZLOTORZYNSKA, E., CELO, V., MUIR, D. C. G. & YANG, L. (2010): Accurate and precise determination of silver isotope fractionation in environmental samples by multicollector-ICP-MS. *Analytical Chemistry* **82/9** 3922–3928.
- MARÉCHAL, C. N., TÉLOUK, P. & ALBARÈDE, F. (1999): Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156** 251–273.
- MARKL, G., LAHAYE, Y. & SCHWINN, G. (2006): Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** 4215–4228.

- MARZO, P., LABORDA, F. & PÉREZ-ARANTEGUI, J. (2009): Medieval and post-medieval Hispano-Moresque glazed ceramics: new possibilities of characterization by means of lead isotope ratio determination by Quadrupole ICP-MS. In: DEGRYSE, P., HENDERSON, J. & HODGINS, G. (eds.): *Isotopes in Vitreous Materials*. Leuven University Press, Leuven, 131–144.
- MATHUR, R., TITLEY, S., HART, G., WILSON, M., DAVIGNON, M. & ZLATOS, C. (2009): The history of the United States cent revealed through copper isotope fractionation. *Journal of Archaeological Science* **36/2** 430–433.
- MECKING, O. (2013): Medieval lead glass in Central Europe. *Archaeometry* **55/4** 640–662.
- MOLOFSKY, L. J., KILLICK, D., DUCEA, M. N., MACOVEI, M., CHESLEY, J. T., RUIZ, J., THIBODEAU, A. & POPESCU, G. C. (2014): A novel approach to lead isotope provenance studies of tin and bronze: applications to South African, Botswanan and Romanian artifacts. *Journal of Archaeological Science* **50** 440–450.
- MU, D., B, SONGA, G., CUI, B., WANG, H., WANG, W. & LUO, W. (2014): Provenance study on Chinese bronze artefacts of E in the Zhou Dynasty by lead isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* **52** 515–523.
- MUNRO, J. (2007): Hamilton and the price revolution: A revindication of his tarnished, reputation and of a modified quantity theory. *EH.net Encyclopedia*
https://eh.net/book_reviews/american-treasure-and-the-price-revolution-in-spain-1501-1650/
- NIEDERSCHLAG, E., PERNICKA, E., SEIFERT, T. H. & BARTELHEIM, M. (2003): The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: A case study of Early Bronze Age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. *Archaeometry* **45/1** 61–100.
- NORD, A. G., BILLSTRÖM, K., TRONNER, K. & OLAUSSON, K. B. (2015): Lead isotope data for provenancing mediaeval pigments in Swedish mural paintings. *Journal of Cultural Heritage* **16/6** 856–861.
- NRIAGU, J. O. (1994): Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *The Science of the Total Environment* **149** 167–181.
- PERNICKA, E. (1984): Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte Ein Methodenvergleich. *Jahrbuch Römisch-Germanisches Zentralmuseum* **31** 517–531.
- PERNICKA, E. (2013): Analyses of Early Bronze age metal objects from the Museum Debrecen, Hungary. *Gesta* **XII** 48–55.
- PERNICKA, E. (2014): Provenance determination of archaeological metal objects. In: ROBERTS, B.W. & THORNTON, C. P. (eds): *Archaeometallurgy in global perspective: Methods and syntheses*. Springer, New York, 239–268.
- PHILLIPS, C. R. (1983): Spanish merchants and the wool trade in the sixteenth century. *The Sixteenth Century Journal* **14/3** 259–282.
- POLLARD, M. & BRAY, P. (2014): Chemical and isotopic studies of ancient metals. In: ROBERTS, B.W. & THORNTON, C. P. (eds): *Archaeometallurgy in global perspective: Methods and syntheses*. Springer, New York, 217–239.
- RENSON, V., COENAERTS, J., NYS, K., MATTIELLI, N., VANHAECKE, F., FAGEL, N. & CLAEYS, P. H. (2011): Lead isotopic analysis for the identification of Late Bronze Age pottery from the Hala Sultan Tekke (Cyprus). *Archaeometry* **53/1** 37–57.
- ROHL, B. M. (1996): Lead isotope data from the Isotracer Laboratory, Oxford: *Archaeometry Database 2*, galena from Britain and Ireland. *Archaeometry* **38/1** 165–180.
- RUSSEL, R. D. & FARQUHAR, R. M. (1960): *Lead isotopes in geology*. Interscience Publishers, Inc., London, 243 pp.
- SANTOS ZALDUEGUI, J. F., GARCÍA DE MADINABEITIA, S. & GIL IBARGUCHI, J. I. (2004): A lead isotope database: the Los Pedroches – Alcudia area (Spain): implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern Iberia. *Archaeometry* **46/4** 625–634.
- SCHÖNBÄCHLER, M., CARLSON, R. W., HORAN, M. F., MOCK, T. D. & HAURI, E. H. (2008): Silver isotope variations in chondrites: Volatile depletion and the initial ¹⁰⁷Pd abundance of the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** 5330–5341.
- SCHWAB, R., HEGER, D., HÖPPNER, B. & PERNICKA, E. (2006): The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. *Archaeometry* **48/3** 433–452.
- SHAW, H., MONTGOMERY, J., REDFERN, R., GOWLAND, R. & EVANS, J. (2016): Identifying migrants in Roman London using lead and strontium stable isotopes. *Journal of Archaeological Science* **66** 57–68.
- SHIELDS, W. R., MURPHY, T. J. & GARNER, E. L. (1964): Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper. *Journal of Research of NIST/NBS* **68A** 589–592.

http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/68A/jresv68An6p58_9_A1b.pdf

SHIELDS, W. R., GOLDICH, S. S., GARNER, E. L. & MURPHY, T. J. (1965): Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *Journal of Geophysical Research* **82** 479–491.

SIKLÓSI, ZS., PRANGE, M., KALICZ, N. & RACZKY, P. (2015): New data on the provenance of Early Copper finds from the Great Hungarian Plain. In: HANSEN, S., RACZKY, P., ANDERS, A. & REINGRUBER, A. (eds.): Neolithic and Copper Age between the Carpathians and the Aegean Sea. Chronologies and technologies from the 6th to the 4th Millennium BCE. International Workshop Budapest 2012. *Archäologie in Eurasien* **31** 57–92.

STOS-GALE, Z., GALE, N. H., HOUGHTON, J. & SPEAKMAN, R. (1995): Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Database 1, ores from the Western Mediterranean. *Archaeometry* **37/2** 407–415.

STOS-GALE, Z. A., GALE, N. H. & ANNETTS, N. (1996): Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Database 3, ores from the Aegean part 1. *Archaeometry* **38/2** 381–390.

STOS-GALE, Z. A., GALE, N. H., ANNETTS, N., TODOROV, T., LILOV, P., RADUNCHEVA, A. & PANAYOTOV, I. (1998): Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Database 5, ores from Bulgaria. *Archaeometry* **40/1** 217–226.

STOS-GALE, Z. A. & GALE, N. H. (2009): Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeological and Anthropological Sciences* **1/3** 195–213.

TURNER, B. L., KAMENOV, G. D., KINGSTON, J. D. & ARMELAGOS, G. J. (2009): Insights into immigration and social class at Machu Picchu, Peru based on oxygen, strontium, and lead isotopic analysis. *Journal of Archaeological Science* **36/2** 317–332.

TYLECOTE, R. F., GHAZNAVI, H. A. & BOYDELL, P. J. (1977): Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal

during the smelting of copper. *Journal of Archaeological Science* **4** 305–333.

VALENTINE, B., KAMENOV, G. D. & KRIGBAUM, J. (2008): Reconstructing Neolithic groups in Sarawak, Malaysia through lead and strontium isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* **35/6** 1463–1473.

VILLA, I. M. (2009): Lead isotopic measurements in archaeological objects. *Archaeological and Anthropological Sciences* **1/3** 149–153.

VON FELLEBERG, L. R. (1860-1867): Analysen von antiken Bronzen. *Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern*, **448-449** 65-79.

VON BIBRA, E. (1869): *Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker, mit Rücksichtnahme auf jene der Neuzeit*. Salzwasser Verlag GmbH, Paderborn, 224 pp.

WALKER, E. C., CUTTITTA, F. & SENFTLE, F. E. (1958): Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **15** 183–194.

WALTON, M. S. & TRENTELMAN, K. (2009): Romano-Egyptian red lead pigment: a subsidiary commodity of Spanish silver mining and refinement. *Archaeometry* **51/5** 845–860.

WEEKS, L., KEALL, E., PASHLEY, V., EVANS, J. & STOCK, S. (2009): Lead isotope analysis of Bronze Age copper-base artefacts from Al-Midamman, Yemen: towards the identification of an indigenous metal production and exchange system in the southern Red Sea region. *Archaeometry* **51/4** 576–597.

WOODLAND, S. J., REHKÄMPER, M., HALLIDAY, A. N., LEE, D. C., HATTENDORF, B. & GÜNTHER, D. (2005): Accurate measurement of silver isotopic compositions in geological materials including low Pd/Ag meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** 2153–2163.

ZHU, X. K., O'NIONS, R. K., GUO, Y., BELSHAW, N. S. & RICKARD, D. (2000): Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology* **163** 139–149.