

*Gheorghina Olariu*

*Aplicații ale metodei de analiză XRF  
la studiul depozitului de bronzuri de la  
Domănești, Județul Satu Mare*

*Applications of the XRF method in  
studying the bronze hoard from Domănești,  
Satu Mare County*

*Застосування методу  
рентгенофлуоресцентного аналізу  
(XRF) у вивченні скарбів епохи бронзи у  
Доменешть повіту Саму-Маре*

*Editura Muzeului Sătmărean*

*2015*

# Cuvânt înainte

Hungary-Slovakia-Romania-Ukraine ENPI

Cross-border Cooperation Programme

Joint Technical Secretariat (JTS)

VÁTI Nonprofit Kft.

Gellérthegy u. 30-32.

H-1016 Budapest, HUNGARY

<http://www.huskroua-cbc.net>

E-mail: [info@huskroua-cbc.net](mailto:info@huskroua-cbc.net)

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

OLARIU, GHEORGHINA

Aplicații ale metodei de analiză XRF la studiul depozitului de bronzuri  
de la Domânești județul Satu Mare / Gheorghina Olariu ; trad. text:

Adriana Costin (lb. eng.), Vasko Svyatoslav (lb. ucrain.) ; foto: Anna Alcazar, Adela  
Dobrescu. - Satu Mare : Editura Muzeului Sătmărean, 2015

ISBN 978-973-1843-93-3

I. Costin, Adriana (trad.)

II. Svyatoslav, Vasko (trad.)

III. Alcazar, Anna (foto copertă)

IV. Dobrescu, Adela (foto.)

V. Balog, Zsolt (tehnoredactare)

53:902/904



Acest material este publicat în cadrul proiectului  
**„BREAKING-TROUGH COOLture - European values and common future”**,  
derulat de către Muzeul Județean Satu Mare, cu sprijinul  
financiar al Uniunii Europene prin Programul Hungary-Slovakia-Romania-Ukraine ENPI CBC Programme 2007-2013

© Muzeul Județean Satu Mare  
Publicația sau părți ale acesteia pot fi reproduse numai cu  
permisiunea autorilor.

Editor: Muzeul Județean Satu Mare

„Conținutul acestui material nu reprezintă în mod  
necesar poziția oficială a Uniunii Europene.”

D-e-a lungul ultimelor decenii, specialiștii din domeniul restaurării obiectelor de patrimoniu au îmbrățișat rapid noile tehnologii care le puteau furniza informații referitoare la compoziția și structura operei de artă sau a obiectelor de importanță istorică, etnografică, patrimonială în genere.

De la software-ul de calculator care oferă imagini 3D ale obiectului, la instrumentele de analiză fizice și chimice, toate cumulează date complete privitoare la compoziția și structura pieselor cercetate.

Fluorescenta de raze X este o tehnologie adesea folosită în studiul materialelor istorice și a operelor de artă, în scopul stabilirii provenienței și tehnologiei de fabricație, pentru a face distincție între materiale originale și replici, precum și pentru stabilirea tratamentelor de conservare și restaurare adecvate. În anumite cazuri, singurul mod de a răspunde acestor întrebări interesante și importante, este tocmai efectuarea analizelor chimice.

O metodă de analiză spectrală semicuantitativă poate fi aplicată pentru a examina concentrațiile anumitor elemente ale căror raporturi comparative sunt suficient de distincte pentru a separa probele în funcție de sursa materiei prime. Aceste informații pot completa cunoștințele arheologice și pot ajuta arheologii să afle mai multe despre rutile antice comerciale, schimburi culturale, și comerț.

Lucrarea de față este o exemplificare a modului în care tehnologia contribuie la soluționarea unei mari provocări în domeniul conservării patrimoniului, și anume identificarea corectă a materialelor, cu scopul de a studia, a înțelege și a restaura obiectele de patrimoniu, care au fost deteriorate sau degradate de-a lungul timpului.

Prof. Dr. Gheorghe Niculescu



# *Foreword*

Over the last decades of the last century, the specialists in the restoration of heritage objects quickly embraced the new available technologies. The latter provided information on the composition and structure of the work of art or the objects with historical, ethnographic and heritage importance.

From the computer software that provides 3D images of the object to the physical and chemical analysis tools all yield full data on the composition and structure of the pieces under research.

The X-ray Fluorescence Analysis or XRF is often used in the study of historical materials and works of art. It establishes the origin and manufacturing technology, the conservation and restoration treatments applied to objects and distinguishes between the original and replica materials. For example, the origin of various pieces from an archaeological site can be tracked within the range of hundreds of kilometers. In some cases, the only way to answer these interesting and important questions is by carrying out chemical analyses.

A method of semi-quantitative spectral analysis can be applied when examining the concentration of certain elements whose comparative reports are different enough to separate the samples according to the source of the raw material. This information can complement the existing archaeological knowledge and can help archaeologists learn more about the ancient trade routes, cultural exchanges and trade.

This paper is an example of how technology helps solve a great challenge in the field of heritage conservation. Therefore it identifies correctly the materials under study, understands and restores the heritage material that was damaged and degraded in time.

*Prof. Dr. Gheorghe Niculescu*

# *Вступне слово*

Протягом останніх десятиліть минулого сторіччя спеціалісти в області реставрації предметів культурної спадщини швидко піволоділи новими технологіями, які могли надати інформацію стосовно складу та структури витворів мистецтва або предметів з історичним, етнографічним, патримоніальним значенням взагалі.

Починаючи від комп’ютерного програмного забезпечення, яке надає трироздільні малюнки предмету, до інструментів фізичного та хімічного аналізу, всі вони накопичують повні дані стосовно складу та структури досліджених предметів.

Флуоресцентність рентгенівських променів є часто використаною технологією у дослідженні історичних артефактів та витворів мистецтва, з метою встановлення походження та технології виробництва, розрізнення оригінальних матеріалів від копій, а також для визначення консерваційних та реставраційних робіт. Наприклад, походження різних фрагментів з археологічних пам’яток можна відстежувати у радіусі сотень кілометрів. У деяких випадках єдиним способом дати відповідь на цікаві та важливі питання, є якраз проведення хімічних аналізів.

Метод спектрального аналізу може бути застосований для оцінки концентрації певних елементів, визначення, насکільки порівняльні співвідношення є достатньо чіткими для відділення проб в залежності від джерела сировини. Дані інформація може доповнювати археологічні відомості та допомагати археологам більше дізнатися про давні комерційні шляхи, культурні та торговельні обміни.

У своєму дослідженні автор спробує проілюструвати внесок технології у вирішення величезного виклику у галузі консервації історичних цінностей, які були знищенні або пошкоджені протягом часу.

Дана робота є прикладом того, як технологія допомагає вирішити основну проблему збереження культурної спадщини, тобто правильної ідентифікації матеріалів для того, щоб вивчити, зрозуміти і реставрувати артефакти.

*Професор Доктор Георге Нікулеску*

# Introducere

**D**e multe decenii în cercetarea materialului arheologic și a operelor de artă sunt utilizate cele mai performante metode și mijloace de analiză a materialelor. Acest lucru este demonstrat prin producerea de instrumente portabile de mici dimensiuni, ușor de manipulat, având performanță tot mai ridicată.

În prezent există multe posibilități de cercetare a compoziției unui material utilizând tehnologie avansată. Numeroasele aplicații practice precum și articolele publicate dovedesc acest lucru. Informațiile astfel obținute au aplicabilitate în multe domenii și subdomenii legate de valorificarea științifică a patrimoniului cultural material, precum și în conservarea și restaurarea acestuia.

Una dintre metodele de determinare a compoziției unui material solid este fluorescența de raze X (XRF abrevierea de la X-Ray Fluorescence), o tehnică de analiză nedistructivă, multi-elementală, rapidă, ce se realizează cu costuri reduse. Avantajul major al acesteia în analiza obiectelor de patrimoniu este acela că poate fi aplicată direct pe probă, fără nici o pregătire prealabilă și fără să necesite mediu vidat.

În cadrul proiectului BREAKING THROUGH COOLture, proiect derulat de Muzeul Județean Satu Mare și Muzeul de Arhitectură și Civilizație Populară a Regiunii Transcarpatia din orașul Ujgorod în perioada 2014-2015, (prin Programul de Cooperare Transfrontalieră ENPI Ungaria-Slovacia-România-Ucraina) am folosit un sistem portabil de fluorescență de raze X, model S1 Titan Series.

Studiul de față ilustrează utilitatea dispozitivului de fluorescență de raze X, S1 Titan Series în context arheologic, pentru analizarea depozitului de bronzuri de la Domănești.

Identificarea compoziției unui metal este o aplicație tipică pentru sistemul portabil de analiză XRF. Este vorba despre piesele din bronz descoperite în localitatea Domănești județul Satu Mare în urma săpăturilor din anul 1962. Măsurările XRF efectuate, se referă la artefacte (acoperite cu patină nobilă) conservate și sunt masurători de suprafață. Prin analizarea materialul selectat, cunoștințele arheologice existente despre acest depozit, sunt completate cu date concrete privind compoziția chimică a pieselor.

# Introduction

**F**or many decades, the research of archaeological material and works of art is made with the most advanced analytical methods and materials. This is upheld by the small, high-performance portable tools that are now easy to handle.

Today, there are many possibilities for the composition of a material to be researched as many practical applications and publications prove it. The information thus obtained is applicable in many domains and sub-domains related to the scientific harnessing of the cultural heritage, its preservation and restoration.

One of the methods used for establishing the composition of a solid material is the XRF, a non-destructive technique of analysis that covers many elements at once; it is fast and low cost. This method has the advantage that when analyzing the heritage objects it can be applied directly on the sample without any prior preparation or vacuum environment.

Within the BREAKING THROUGH COOLture project that is carried out by the Satu Mare County Museum and the Museum of Folk Architecture, Art and Life of Uzhhorod in 2014-2015 (through the ENPI Cross-border Cooperation Programme Hungary-Slovakia-Romania-Ukraine) we used a portable XRF device, the S1 Titan Series model.

This study illustrates the usefulness of the XRF device, S1 Titan Series in archaeology, in analyzing the bronze deposit from Domănești. The identification of a metal composition is a typical application for the XRF system. We refer here to the bronze pieces discovered at Domănești, Satu Mare County during the excavations of 1962. There have been performed XRF analyses on preserved artifacts (covered in noble patina) and XRF surface measurements. The analysis of the selected material complemented the existing archaeological knowledge with data on the chemical composition of the pieces.

За останні десятиліття у дослідженнях археологічного матеріалу та творів мистецтва використовуються найсучасніші методи та способи аналізу матеріалів. Про це свідчить виробництво портативних приладів малих розмірів, простих у використанні та з кращими технічними характеристиками.

На сьогоднішній день існує багато способів дослідження складу матеріалу, багато практичних методів, що підтверджуються і у фахової літературі. Отриману таким чином інформацію застосовують у багатьох галузях та підгалузях, які пов'язані з науковою оцінкою культурної спадщини, а також у його консервації та реставрації.

Одним з методів визначення складу твердого матеріалу є флуоресцентність рентгенівських променів (XRF скорочення від англійських термінів X-Ray Fluorescence). Це деструктивний, багатоелементний, швидкий метод аналізу, який використовується з малими фінансовими затратами. Особлива перевага даного аналізу артефактів полягає в тому, що він може бути застосований безпосередньо на зразках, без жодної попередньої підготовки та не вимагає вакуумного середовища.

В рамках проекту BREAKING THROUGH COOLture, який виконується Повітовим музеєм Сату Маре та Закарпатським музеєм народної архітектури та побуту в 2014-2015 роках, (через Програму Транскордонного Співробітництва ENPI Угорщина-Словаччина-Румунія-Україна) ми використовували переносну флуоресцентну рентгенівську систему моделі S1 Titan Series.

Дане дослідження ілюструє використання рентгенівського флуоресцентного приладу, S1 Titan Series в археології, для проведення аналізу скарбу епохи бронзи з Доменешть.

Визначення складу металу є типовим застосуванням для портативної системи рентгенофлуоресцентного аналізу. Мова йде про предмети з бронзи, які були виявлені в с. Доменешть повіту Сату Маре в результаті археологічних розкопок, починаючи з 1962 року. Проведені поверхневі вимірювання рентгенофлуоресцентного аналізу стосуються консервованих артефактів (покритих благородною патиною). Завдяки аналізу відібраного матеріалу, існуючі археологічні відомості стосовно даного скарбу, доповнені конкретними даними щодо хімічного складу предметів.

## Descrierea aparatului

Din punct de vedere конструктив, dispozitivul utilizat în efectuarea analizelor XRF, este format dintr-un tub cu anod de Rh, de 4W și o tensiune de 50kV la o intensitate a curentului radiogen de 100 $\mu$ A.

## Funcționarea aparatului

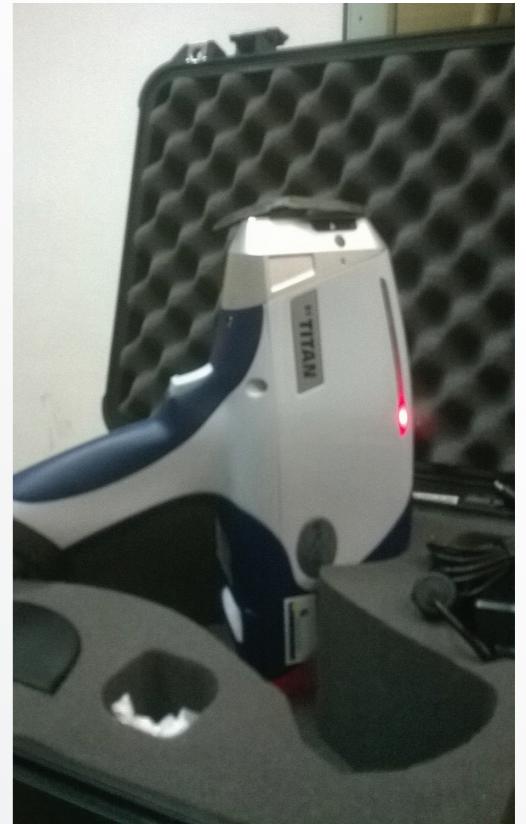
Principiul pe care se bazează analiza XRF constă în tranziția de electroni între 2 straturi electronice ale atomului. Această tranziție poate cauza emisia unui foton, a cărui energie este în strânsă legătură cu diferența de energie dintre straturi. Pentru că fiecare element are o configurație proprie a nivelor de energie, acesta emite un set unic de radiații X, de aceea este posibilă identificarea lui. Spectrul de fluorescentă se prezintă ca o înșiruire de linii. Energia sau lungimea de undă a liniilor este determinată de diferența energetică dintre nivelele de tranziție implicate și permit identificarea elementului chimic. Intensitatea liniilor este asociată cu concentrația elementului identificat.

Sistemul de analiză XRF, este considerat un instrument indispensabil în arheometrie, în investigarea patrimoniului cultural material datorită avantajelor pe care îl prezintă, în special faptul că este o analiză nedestructivă și rapidă. Trebuie avut în vedere că, determinările cantitative sunt greu de efectuat din cauza limitărilor intrinsece. Coeficientul de atenuare a materialelor este extrem de mare la energii de cîteva zeci de KeV și de aceea grosimea materialului analizat se reduce la cîteva zeci de  $\mu$ m sub suprafața stratului care este analizat. În plus, rata de detectare a razelor X depinde nu numai de abundența elementului corespunzător, ci și de prezența tuturor celorlalte elemente componente ale mostrei. De aceea, în cele mai multe cazuri de interes practic, se poate să nu se pot obține rezultate precise, deoarece sistemul de analiză XRF, nu poate distinge între elementele care sunt în contact.

Pentru a lua aceste efecte în considerare, sistemul trebuie să fie calibrat. Cu cât standardul este mai apropiat de elementul de analizat cu atât crește acuratețea măsurătorilor.

Dificultatea mare este aceea de a produce standarde cu aceleași condiții ca și a artefactelor artistice (asperitate, coroziune, omogenitate), acest lucru explică de ce măsurările cantitative sunt atât de greu de efectuat. Cu toate acestea, metoda de analizare are foarte mare aplicabilitate și este utilizată alături de alte metode complementare de investigare.

Obiectele arheologice și istorice sunt adesea unice și uneori dificil de transportat, de aceea un sistem portabil cu detector XRF care permite analiza in situ este ideal pentru aplicații în domeniul cercetării și conservării patrimoniului.



## Overview on the S1 Titan Series

The device used in carrying out XRF analysis features a tube with an Rh anode of 4W and operates at a voltage of 50kV and a radiogenic current of 100 $\mu$ A.

## How it works

The analysis of the XRF is based on the following principle: the transition of electrons between two electronic layers in an atom. This transition may cause the emission of a photon, the energy of which is equal to the energy difference of the layers. Because each element has its own configuration of energy levels, the photon releases a unique set of X-rays that makes possible its identification. The fluorescence spectrum is like a sequence of lines. The energy or wavelength of the lines is the energy difference of the levels of transition involved that yield the identification of the chemical element. Lines intensity indicates the concentration of the identified element.

The XRF analysis system is a needful tool in archaeometry when investigating the cultural heritage because of the advantages it presents, in particular because it provides non-destructive and fast analysis. We should keep in mind that quantitative determinations are difficult to perform because of intrinsic limitations. The attenuation coefficient of materials is extremely high when energies of tens of KeV are released and consequently the thickness of the analyzed material is reduced to a few tens of  $\mu$ m under the surface layer. In addition, the X-ray detection rate is influenced not only by the plentifulness of the corresponding element but also by all the other components of the sample. Therefore, in most cases, we can refer to it as to a qualitative or semi-quantitative analytical technique.

These effects are reliable when the system is calibrated. The closer the standard is to the element under analysis, the more accurate the measurements are.

The key difficulty is to produce standards in the same conditions as the artistic artifacts (roughness, corrosion, homogeneity). This explains why quantitative measurements are so hard to do. However, the method of analysis is widely applicable and used together with other complementary methods of investigation.

The archaeological and historical objects are often unique and sometimes difficult to transport, so a portable XRF detector system that can perform the analyses insitu is ideal for research applications and heritage preservation.

## Опис приладу

З конструктивної точки зору прилад, який використовується для здійснення рентгенофлуоресцентного аналізу, складається з тубуса з рентгенівським анодом, потужністю 4 Ват та напругою 50 кВ при силі радіогенного струму в 100 $\mu$ A.

## Функціонування приладу

Принцип, на якому базується рентгенофлуоресцентний аналіз полягає у наступному: перехід електронів між двома електронними шарами атома. Даний перехід може викликати емісію фотона, енергія якого тісно пов'язана з різницею енергії між шарами. Оскільки кожний елемент має власну конфігурацію рівнів енергії, то вона випромінюється в унікальному наборі рентгенівських променів, власне тому і є можливим їхнє визначення. Спектр флуоресценції представляється у вигляді послідовності ліній. Енергія або довжина хвилі ліній визначається енергетичною різницею між задіяними рівнями переходу та дозволяє визначення хімічного елементу. Інтенсивність ліній асоціюється з концентрацією визначеного елементу.

Рентгенофлуоресцентний метод вважається незамінним в археометрії при дослідженнях матеріальної культури, завдяки перевагам швидкого аналізу. Потрібно звернути увагу на те, що кількісні визначення важко здійснювати через внутрішні обмеження. Коефіцієнт ослаблення матеріалів є дуже великим у декілька десятків KeV і тому товщина аналізованого матеріалу обмежується декількома десятками мікрометрів під поверхнею аналізованого шару. окрім того, шкала визначення рентгенівських променів залежить не тільки від кількості відповідного елементу, а й від присутності всіх інших складових зразка. Тому, у більшості випадків, можна врахувати його в якості аналітичної кількісної або на половину кількісної техніки.

Для того, щоб взяти до уваги дані ефекти, систему потрібно калібрувати. Чим більше наближений стандарт до аналізованого елементу, тим більше зростає точність вимірювання.

Найбільшою складністю є наближення стандартів до властивостей художніх артефактів (жорсткість поверхні, корозія, гомогенність). Цим пояснюється, чому кількісні вимірювання здійснюються так важко. Разом з тим, метод аналізу має дуже широкий спектр застосування і використовується разом з іншими нетрадиційними методами дослідження.

Археологічні та історичні предмети досить часто є унікальними та інколи їх складно транспортувати, тому переносна система з рентгенофлуоресцентним детектором, яка дозволяє аналіз на розкопках, є ідеальним для застосування у галузі дослідження та консервації артефактів.

## Prezentare generală

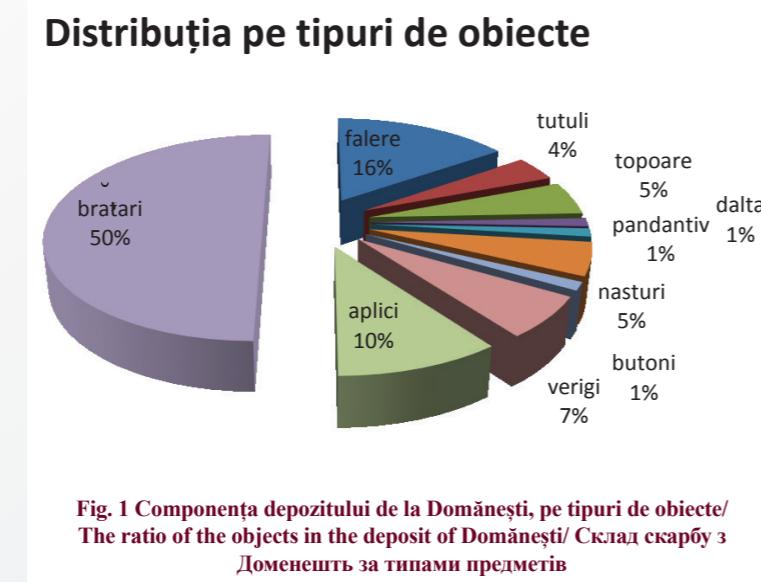
Obiectivul acestui studiu este analizarea compoziției depozitului de obiecte din bronz, descoperite la Domănești (T. Bader, 1969, p. 73-82) în anul 1962, depozit compus din 73 de obiecte, făcând parte din colecția Muzeului Județean Satu Mare, cu scopul de a aduce informații suplimentare celor arheologice existente.

În aceeași localitate, Domănești, la sfârșitul secolului XIX a mai fost descoperit un prim depozit compus din 357 de obiecte din bronz. Depozitul analizat în această lucrare este deci al doilea descoperit la Domănești.

Din punct de vedere tipologic și cronologic depozitul are o compoziție unitară, datat la sfârșitul epocii bronzului, aparținând seriei de bronzuri Uriu-Domănești, din Bronz D (T. Bader, 1969, p. 79). Cele mai multe piese sunt podoabe și piese de harnășament. Pe lângă acestea mai există arme (4 topoare de luptă cu disc și spin) și unelte (o daltă). Analiza statistică a depozitului, ne permite o ierarhizare a obiectelor după frecvența lor, pe categorii: brățări, 50% din totalul de obiecte; falere reprezentând 16%; aplici reprezentând 10%; alte categorii de obiecte reprezentate sub 10% (verigi, nasturi, topoare, tutuli, o daltă și un pandantiv).

## Overview

This study aims to analyze the composition of some bronze objects in order to bring complementary information to the existing archaeological information. These objects were discovered in Domănești in 1962, they number 73 items that are part of the collection of the Satu Mare County Museum. In Domănești has also been discovered the first deposit of 357 bronze objects in the late 19th century. The deposit under study here is therefore the second to be discovered in Domănești.



In terms of typology and chronology, the deposit has a unitary composition dated to the Late Bronze Age and belongs to the series of Uriu-Domănești bronzes, of the Bronze D period. Most pieces are ornaments and pieces of harness. Among these there are weapons (4 butted battle axes) and tools (a chisel). The statistical analysis allows for building a hierarchy based on their frequency, on categories of pieces (bracelets - 50% of the total of objects; phalerae - 16%; appliques - 10%) and categories of objects that amount less than 10% (rings, axes, buttons, a chisel and a pendant).

## Загальне представлення

Предметом даного дослідження є проведення аналізу скарбу епохи бронзи, який був виявлений у 1962 році у с. Доменешть (T.Bader, 1969, p.73-82) і складається з 73 предметів, що належать до колекції Повітового музею Сату Маре, з метою отримання додаткової інформації до існуючих археологічних відомостей.

У тому ж населеному пункті Доменешть наприкінці XIX-го століття був знайдений перший скарб епохи бронзи, який складався з 357 бронзових предметів. Проаналізований у даному дослідженні скарб є другим виявленим у Доменешть.

З типологічної та хронологічної точки зору скарб однорідний за складом, датований кінцем епохи бронзи, належачи до культури Уріу-Доменешть, періоду бронзи D (T.Bader, 1969, p.79). Більшість предметів це прикраси та предмети упряжі. Крім того представлена зброя (4 чекано-молоти) та знаряддя праці (долото). Статистичний аналіз за категоріями предметів дозволяє нам визначити наступну ієрархію: браслети складають 50% від сукупності предметів; фалари представляють 16%; аплікації - 10%; решта предметів представлени менше, ніж 10% (кільца, гудзики, сокири, одне долото та один кулон).

## Tipuri de obiecte și analize XRF • Types of objects and XRF analysis

### Типи предметів та рентгенофлуоресцентний аналіз

#### Primul tip de brățări

Din totalul pieselor de bronz analizate, brățările reprezintă 50%. Acestea pot fi clasificate după formă în 4 tipuri.

Un prim tip de brățări, de formă ovală, sunt lucrate dintr-o bară, cu capete deschise subțiate spre vîrf și cu secțiune rotundă. Unele prezintă ornamente din benzi de linii verticale și oblice. Patina este de culoare verde închis.

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть



Fig. 2

Brățări ovale, lucrate dintr-o bară, cu capete deschise subțiate spre vârf și cu secțiune rotundă.  
 Oval bracelets made of one small metal stick with open and thinned ends and round section  
 Овальні браслети, виготовлені зі злитків з відкритими, звуженими кінцями, круглі у розрізі

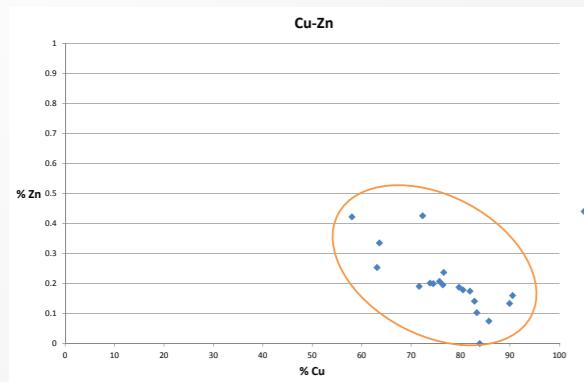


Fig. 3 Raportul compoziției de Zn funcție de Cu  
 The ratio of Zn to Cu in composition  
 Співвідношення складу цинку (Zn) та міді (Cu)

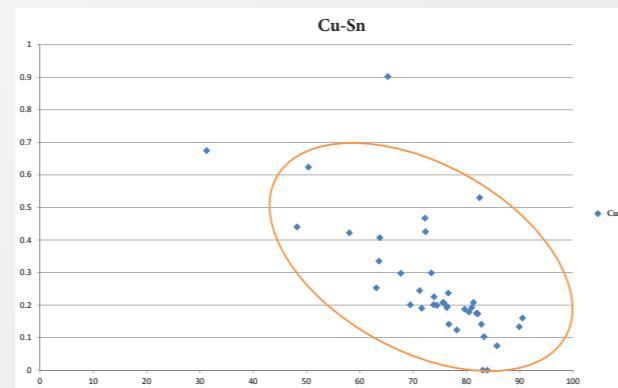


Fig. 4 Raportul compoziției de Sn funcție de Cu  
 The ratio of Sn to Cu in composition  
 Співвідношення складу селену (Sn) та міді (Cu)

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть

În diagrama din fig. 3 se observă o compoziție unitară a acestor brățări, cantitatea de zinc se situează în intervalul 0 - 2,48 % iar cea de cupru 58,03 - 90,52 %, o compoziție unitară a acestor brățări, în timp ce staniul (fig.4) variază într-un interval mare de valori cuprinse între 6,05 % - 33,13 %, cu o valoare medie de 18,8095 %, exceptie face brățara cu nr.i nv. 4849 care are 60,42 % Sn.

În tabelul 1. se observă prezența elementelor minore Fe, Ni, Pb, în concentrații aproximativ apropriate, cu excepția a două piese (nr. inv. 6088 și nr. inv. 6070) care au conținut mai ridicat de fier, restul se încadreză între următoarele valori medii: Fe 2,31 %; Ni 0,48 % și Pb 0,73 %.

The diagram in figure 3 shows that zinc ranges from 0 to 0.4816% and copper ranges from 58.0302 to 90.5198% and that there is a unitary composition of these bracelets. Figure 4 shows that tin varies in the wide range of 6.048 % - 33.136 %, with an average value of 18.8095 %.

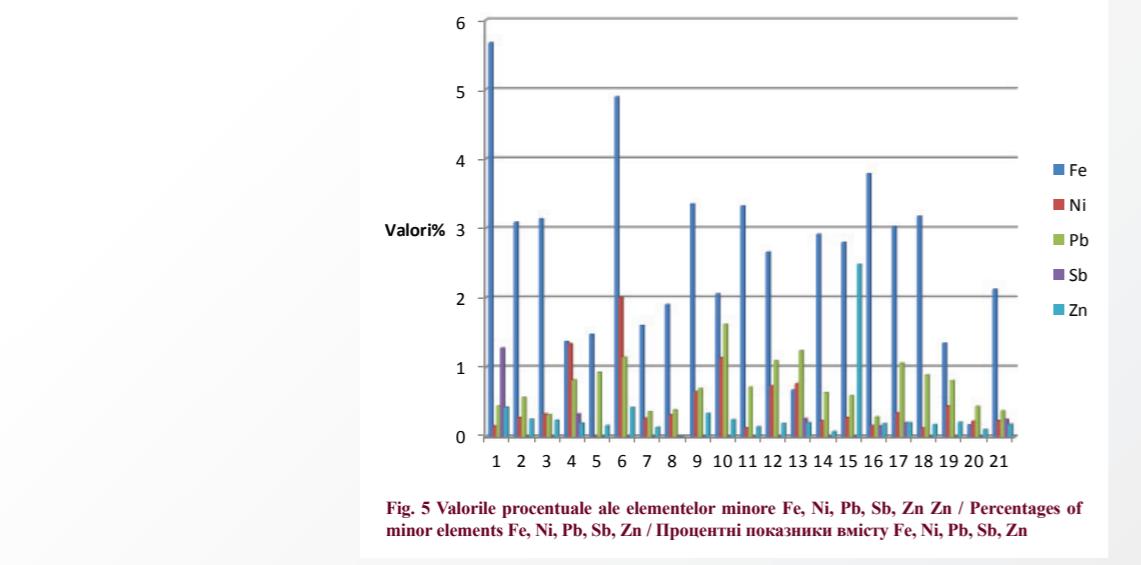
Table 1. lays out the presence of minor elements like Fe, Ni, Pb in similar concentrations, except for two pieces (no. of inv. 6088 and 6070) with high iron content, unlike the rest that fall between these averages: Fe 2.31%; Ni 0.481% and Pb 0.731%.

У діаграмі на рис. 3 можна помітити, що вміст цинку знаходитьться в межах 0-0,4816 %, а міді в межах 58,0302-90,5198 %, склад даних браслетів однорідний, в той час коли на рис. 4 олово коливається в більшому інтервалі показників, який міститься між 6,048 % - 33,136 % з середнім значенням у 18,8095 %.

Також показники Таблиці 1. свідчать про присутність незначної частки Fe, Ni, Pb, у приблизно одинакових концентраціях, за винятком двох предметів (інв. № 6088 та інв. № 6070), які мають вищий вміст заліза. Решта вписується у наступні середні значення: Fe-2,31%; Ni-0,481 % та Pb -0,731%.

File #	nr.inv.	Denumire	Ti%	V%	Cr%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%	
201	6064	Brătara	0	0	0	0	3.351	0	0.648	63.58	0.335	0	0	0	31.05	0	0	0.693	0	
200	6065	Brătara	0	0	0	0	1.903	0	0.312	83.88	0	0	0	0	13.48	0	0	0.387	0	
199	6068	Brătara	0	0	0	0	1.406	0	0.965	75.57	0.208	0	0	0	20.81	0	0.263	0.749	0.078	
197	6069	Brătara	0	0	0	0	1.601	0	0.263	89.9	0.134	0	0	0	0.163	7.73	0	0	0.361	0
196	6070	Brătara	0	0	0	0.107	4.892	0	2.008	58.03	0.422	0	0	0	0.143	33.14	0	0.316	1.144	0
210	6071	Brătara	0.349	0	0	0	0.671	0.037	0.765	73.84	0.201	0	0	0	0.175	22.67	0.261	0	1.238	0
206	6072	Brătara	0	0	0	0	2.657	0	0.731	71.62	0.191	0	0	0	0	23.54	0	0.256	1.09	0
204	6073	Brătara	0	0	0	0.163	3.322	0	0.128	82.81	0.141	0	0	0	0.122	12.72	0	0	0.709	0
203	6074	Brătara	0.481	0	0	0	2.056	0.046	1.14	71.23	0.244	0	0	0	0	23.26	0	0	1.615	0
221	6075	Brătara	0	0	0	0.101	3.026	0	0.343	74.48	0.199	0	0	0	0	20.52	0.2	0.098	1.06	0
220	6077	Brătara	0.24	0	0.064	0	3.785	0	0.157	79.68	0.188	0	0	0	0	15.49	0.155	0	0.285	0
219	6079	Brătara	1.037	0	0	0.104	2.795	0	0.277	74.58	2.482	0	0	0	0.056	18.18	0	0	0.59	0
186	6082	Brătara	0	0	0	0	1.474	0	0	90.52	0.16	0.775	0	0	0	6.048	0	0	0.927	0.085
226	6084	Brătara	0	0	0	0.091	2.123	0	0.235	80.49	0.179	0	0	0	0.382	16.31	0.247	0	0.371	0
211	6085	Brătara	0	0	0	0.098	2.915	0	0.23	85.73	0.075	0.227	0	0	0	10.09	0	0	0.632	0
225	6086	Brătara	0	0	0	0	0.172	0	0.22	83.29	0.103	0.191	0	0	0	15.58	0	0	0.434	0
224	6087	Brătara	0.167	0	0.071	0	1.346	0	0.445	75.74	0.207	0	0	0	0	21.13	0	0.128	0.808	0
223	6088	Brătara	0	0	0.02	0.08	3.175	0	0.123	81.89	0.175	0	0	0	0	13.64	0	0	0.889	0

Tabel 1. Analiza de compoziție a primului tip de brățări / The composition of the first type of bracelets / Аналіз складу браслетів типу I.



## Al doilea tip de brățări

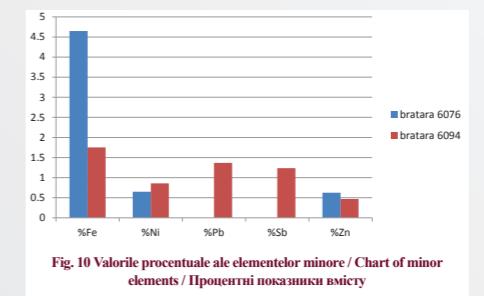
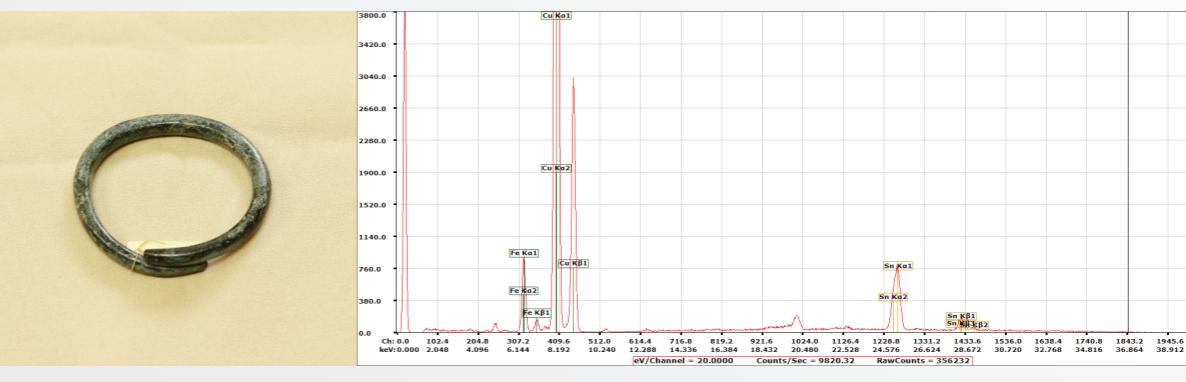
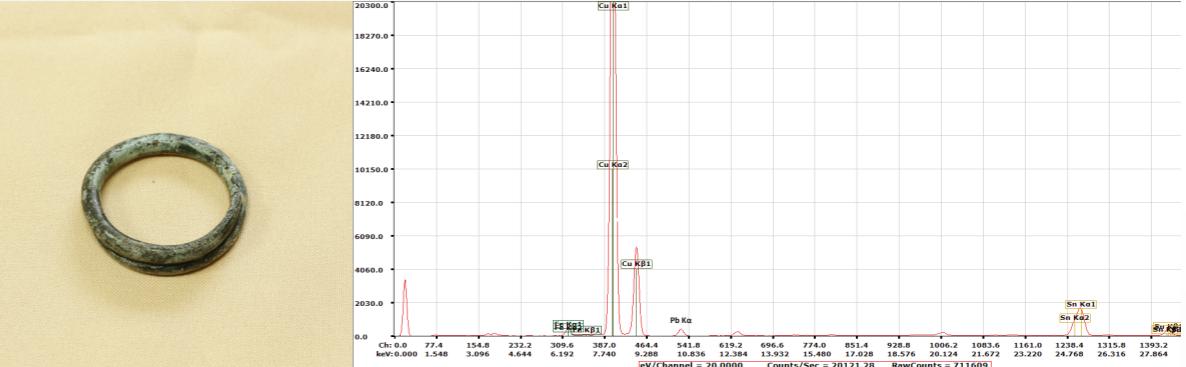
Un al doilea tip de brățări este alcătuit din brățări de formă circulară, neornamentate, cu secțiune rotundă, spre capete ușor subțiate și suprapuse. Brățările sunt acoperite cu o patină de culoare verde închis.

The second type of bracelets comprises circular bracelets that lack decoration, with round section. Their ends are slightly thinned and overlapped. The bracelets have a dark green patina.

Тип II. складається з браслетів округлої форми, без орнаменту, у розрізі круглі, кінці злегка звужені, накладені один на одного. Браслети покриті патиною темно-зеленого кольору.

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
177	6094	Bratara	0.8943	0	1.7525	0	0.8591	72.2225	0.4673	0.0472	0	0.3823	21.2373	1.2342	0	1.3688	0
189	6076	Bratara	0	0	3.2844	0	0.5319	63.7484	0.407	0	0	1.4357	31.2528	0	0	0.4497	0

Tabel 2. Analiza de compozitie celui de-al doilea tip de brățări / The composition of the second type of bracelets / Аналіз складу браслетів типу II.



## Al treilea tip de brățări

Al treilea tip este reprezentat de brățări ovale îngroșate la mijloc, cu secțiune rotundă iar capetele subțiate și deschise.

The third type of bracelets is represented by the oval bracelets, bolded in the middle, with round section, thinned and open ends.

Тип III представлений овальними браслетами, потовищеними посередині, в розрізі круглі, кінці звужені та відкриті

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
180	6062	Brătara	0	0	1.3662	0	0.4979	82.1521	0.1733	0	0	14.3274	0	0	1.4239	0.0284	
181	6092	Brătara	0	0	7.1368	0	0.4904	73.929	0.2255	0	0	16.6611	0.4474	0.4375	0.7401	0	
182	6080	Brătara	0	0	2.8954	0	0.0735	83.0539	0	0	0	0.108	13.637	0	0	0.3222	0
183	6063	Brătara	0	0.1419	4.4093	0.0292	0.191	78.1959	0.1238	0.2358	0	0	6.1548	0	0	0.9182	0

Tabelul 3. Analiza de compoziție celui de-al treilea tip de brățări / The composition analysis of the third type of bracelets / Аналіз складу браслетів типу III



Fig. 12 Brățără nr. inv. 6062 / Bracelet no. 6062 / Браслет інв. № 6062

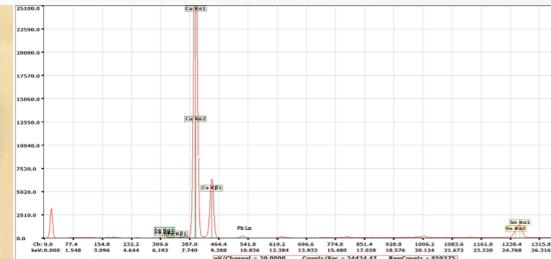


Fig. 13 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF

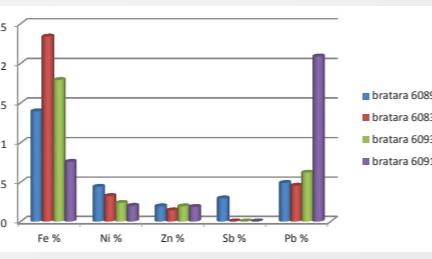


Fig. 11 Valorile procentuale ale elementelor minore / Chart of minor elements / Процентні показники вмісту

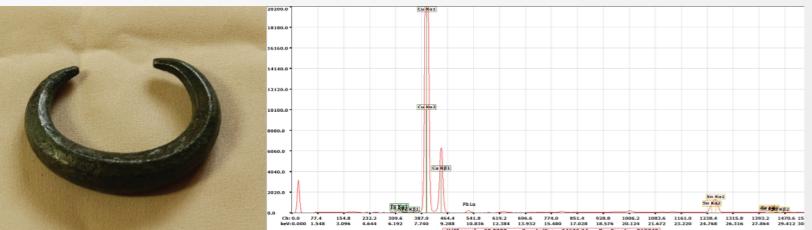


Fig. 14 Brațara nr. inv. 6092 / Bracelet no. 6092 / Браслет інв. № 6092

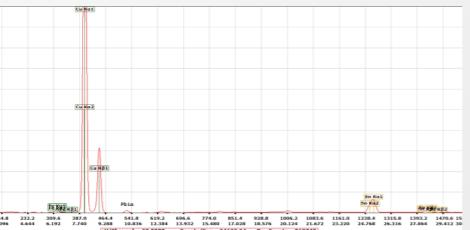


Fig. 15 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF



Fig. 16 Brațara nr. inv. 6080 / Bracelet no. 6080 / Браслет інв. № 6080



Fig. 17 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF



Fig. 18 Brățără nr. inv. 6063 / Bracelet no. 6063 / Браслет інв. № 6063

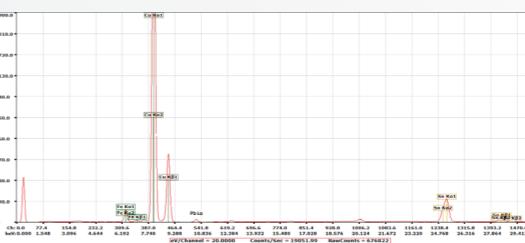


Fig. 19 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF

## Al patrulea tip de brățări

Al patrulea tip de brățări sunt circulare, lucrate dintr-o bară cu secțiune rotundă. Capetele sunt subțiate și apropiate. Două dintre aceste brățări sunt ornamentate. Brățările sunt acoperite cu patină nobilă de culoare verde închis.

The fourth type of bracelets comprises circular bracelets, made of a metal stick with round section. The ends are thinned and close to each other. Two of these bracelets have decorations. The bracelets are covered with noble dark green patina.

Тип IV. Круглі браслети, виготовлені з круглого в розрізі дроту. Кінці звужені майже дотичні. Два з таких браслетів прикрашенні орнаментом. Браслети покриті благородною патиною темно-зеленого кольору.

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
171	6089	Brătara	0	0	1.3955	0.0225	0.4404	76.3167	0.1925	0	0	0.068	20.8345	0.293	0	0.4905	0
172	6083	Brătara	0	0.1104	2.3375	0	0.322	76.7003	0.1413	0	0	0.0454	19.9798	0	0	0.4547	0
173	6093	Brătara	0	0	1.7904	0.0146	0.2357	80.9952	0.1922	0.7201	0	0.1304	15.4298	0	0	0.6219	0
174	6091	Brătara	0	0	0.7581	0	0.1981	84.9467	0.1844	0	0	0	11.5208	0	0	0.20871	0.0099

Tabelul 4. Analiza de compoziție a celui de-al patrulea tip de brățări / The composition of the fourth type of bracelets / Аналіз складу усіх чотирьох типів браслетів

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть

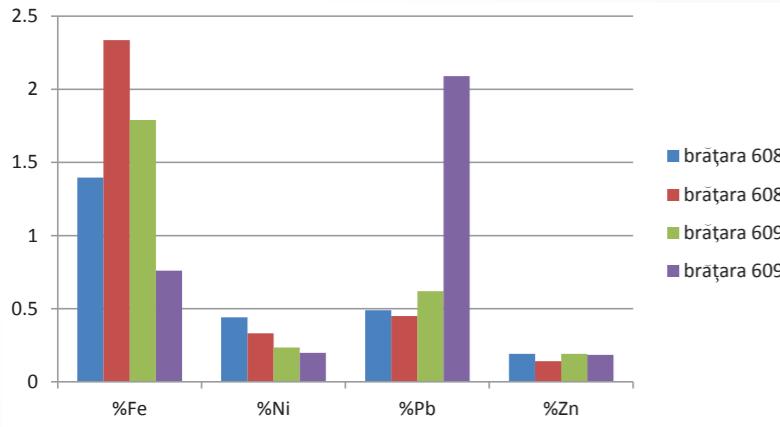


Fig. 20 Valorile procentuale ale elementelor minore/ Chart of minor elements/  
 Процентні показники вмісту

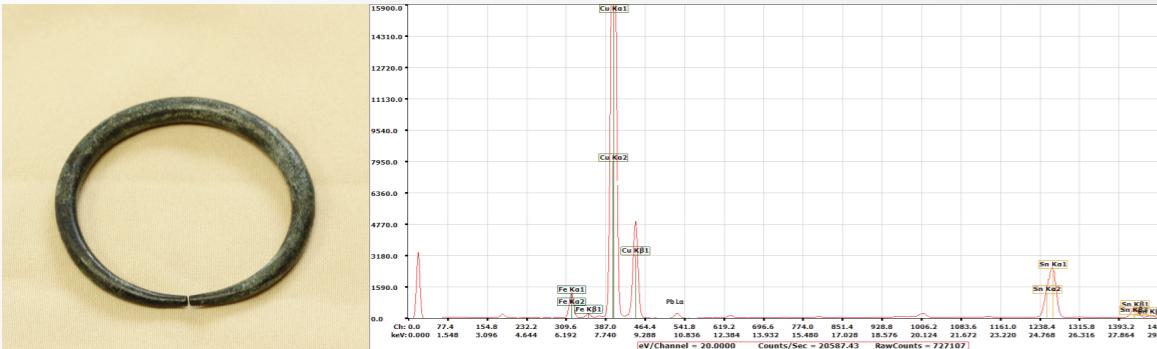


Fig. 21 Brățară nr. inv. 6089/ Bracelet  
 nr. inv. 6089/ Браслет інв. № 6089

Fig. 22 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть

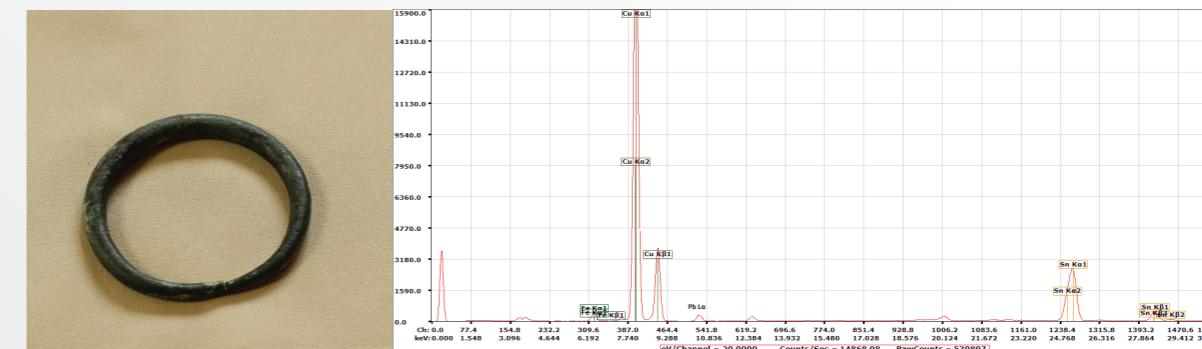


Fig. 23 Brățară nr. inv. 6083/ Bracelet  
 nr. inv. 6089/ Браслет інв. № 6089

Fig. 24 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

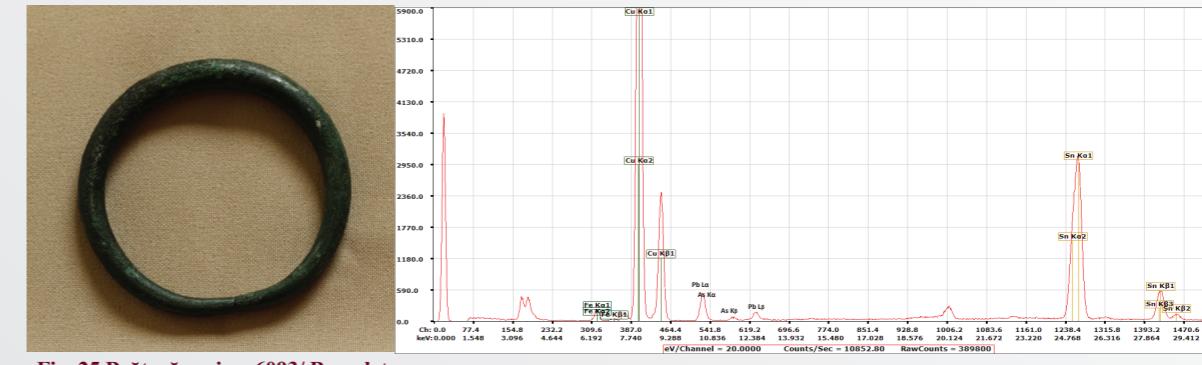


Fig. 25 Brățară nr. inv. 6093/ Bracelet  
 nr. inv. 6093/ Браслет інв. № 6093

Fig. 26 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 27 Brătară nr. inv. 6091 / Bracelet  
no6091 / Браслет інв. № 6091

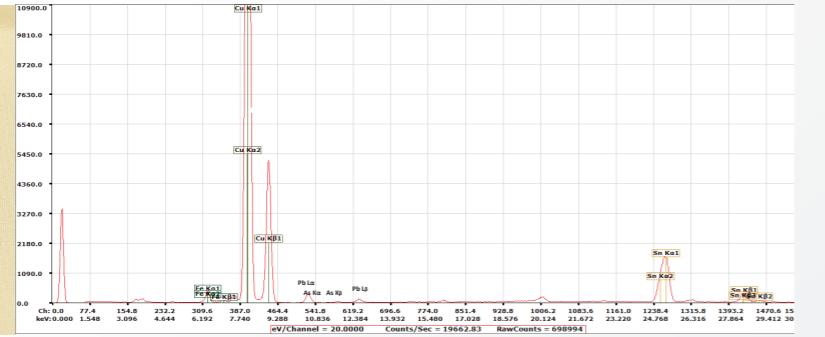


Fig. 28 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF

## Topoarele de luptă cu disc și spin

Topoarele de luptă cu disc și spin, din bronz sunt acoperite cu patină de culoare verde închis. Numărul mare de topoare de acest tip, descoperite în Transilvania, în regiuni bogate în zăcăminte de cupru, denotă faptul că acestea sunt produse locale. După o statistică a lui Mircea Rusu, acest tip de topoare au fost găsite în 130 de localități dintre care 80 în Transilvania, iar dintre acestea mai mult de două treimi în bazinul Someșului și cursul superior al Tisei. Zăcăminte din zona Băii Mari, valvele găsite la Domănești și la Ciumești, turtele de bronz de la Prilog (T. Bader, 1969, p. 78) sunt argumente în sprijinul acestei afirmații.

The butted battle axes are made of bronze and covered with dark green patina. Their presence in a large number in the regions of Transylvania that are rich in copper deposits shows that they are local products. According to Mircea Rusu's statistics, this type of axes has been found in 130 localities of which 80 are in Transylvania and more than two thirds are in the basin of the Somes River and in the upper course of the Tisza River. The ores from around Baia Mare, the moulds that have been found both in Domănești and Ciumești, the bronze ingots from Prilog (T. Bader, 1969, p. 78) are proofs to this assertion.

Чекано-молоти з бронзи, покриті патиною темно-зеленого кольору. Кількість даного типу зброї, виявленої у Трансільванії, у регіонах, багатих на поклади міді, вказує на те, що вони є місцевими виробами. За статистикою, яку склав Мірчя Русу, даний тип чекано-молотів був знайдений у 130 населених пунктах, з яких 80 у Трансільванії, а більше двох третин - у басейні ріки Сомеш та верхньої течії Тиси. Родовища у зоні м. Бая Маре, фрагменти, знайдені у Доменешть та Чумешть, бронзові плоскі диски з Прілог (Т. Bader, 1969, р. 78) є аргументами на підтримку даного твердження.



Fig. 29 Topor nr. inv. 6118/Axe no. 6118/Чекано-молот  
інв. № 6118

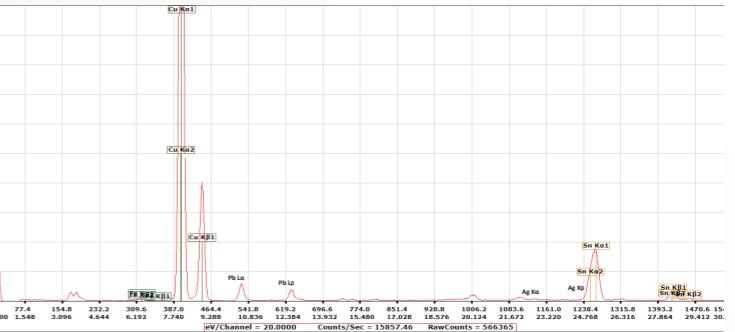


Fig. 30 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 31 Topor nr. inv. 6119/Axe no. 6119/Чекано-молот  
інв. № 6119

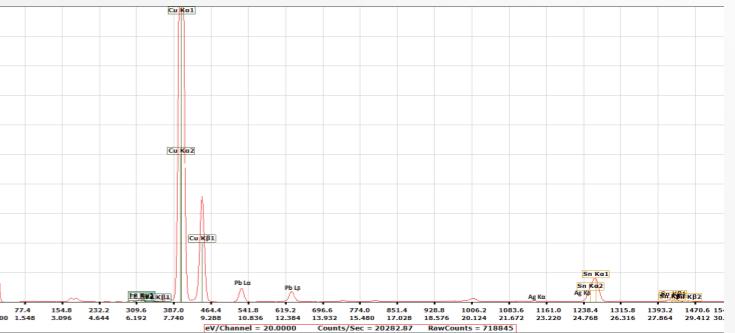


Fig. 32 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 33 Topor nr. inv. 6117/Axe no. 6117/ Чекано-молот  
инв. № 6117

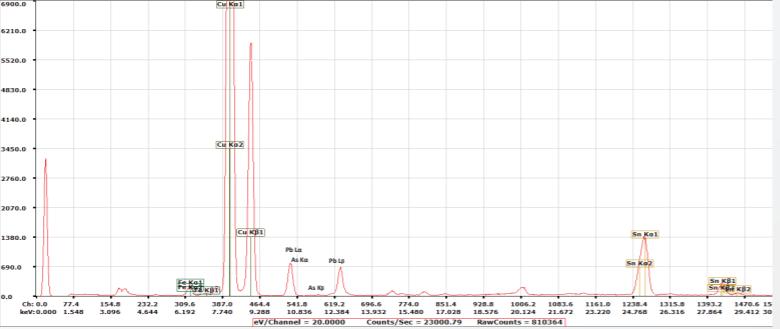


Fig. 34 spectrul XRF/XRF spectrum/спектр XRF



Fig. 35 Topor nr. inv. 6120/Axe no. 6118/ Чекано-молот  
инв. № 6118

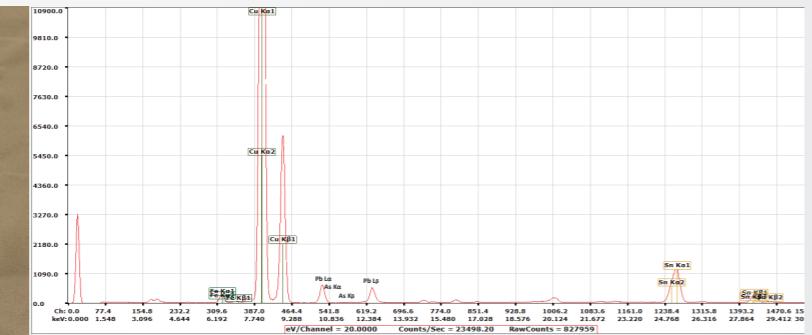


Fig. 36 spectrul XRF/XRF spectrum/спектр XRF

nr.inv.	Ti%	V%	Cr%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%
6117/a	4.7465	1.386	0.1401	0.0661	2.8196	0	0.0616	30.8766	0.4372	0	0.0317	0
6117/b	0.654	1.236	0.0521	0.1591	3.9653	0	0.0213	28.1258	0.2547	0	0.0896	0
6118/a	0.6671	0.2067	0.0671	0.0427	14.1105	0.0978	0.8494	81.5399	0.4749	0	0	0
6118/b	1.1551	0.3162	0	0	18.041	0.0766	0.3152	75.9048	0.5242	0	0	0
6119/a	0	0	0.0524	0.088	0.288	0.0215	0.2481	82.6777	0.1314	0.4823	0	0
6119/b	0	0	0	0.0922	0.3168	0	0.0972	82.3751	0.4328	0.4239	0	0
6120/a	1.8482	0.4423	0	0	6.8332	0	0.1545	71.072	0.384	0	0	0
6120/b	0.0454	0.5698	0	0	2.8569	0	0.2548	74.1258	0.0893	0	0	0

Tabelul 5. Compoziția celor 4 topoare, analize efectuate în câte două puncte (a, b) The composition of the four axes; the analysis has been made on samples taken from two parts of each object /Анализ складу 4-х чекано-молотів, здійснений за двома точками (a,b)

În tabelul 5. sunt prezentate rezultatele analizelor de compoziție ale celor 4 topoare. Am efectuat analize în puncte diferite ale aceluiași obiect, pentru a putea observa variațiile compoziției datorate neomogenității în aliaj, însă rezultatele analizelor nu evidențiază diferențe majore. Mai trebuie menționat faptul că analizele sunt semicantitative, iar compoziția la suprafața artefactului de cele mai multe ori diferă de compoziția miezului metalic datorită prezenței patinei.

Analizând compoziția acestor 4 topoare, se constată o structură mai puțin unitară decât în cazul brățărilor. Piesa cu nr. inv. 6117 are în compoziție ca element majoritar plumbul, în procent de 51,55 % și doar 30,87 % cupru, probabil a fost inițial turnată greșit, (pe marginea corpului și pe manșon se observă ciotul de turnare) apoi piesa a fost retopită când s-a adaugat plumbul pentru îmbunătățirea fluidității aliajului de turnare.

Toporul cu nr. inv. 6118 conține o cantitate foarte mare de fier iar staniul este în proporție foarte mică. Prezența procentului mare de Fe (14,11-18,04 %) din piesa 6118, poate fi accidentală, sau se poate datora introducerii deliberate a agenților de formare a zgurilor metalice (Craddock, Meeks 1987, p.188), o tehnică de producere a aramei mult mai avansate.

Table 5. lays out the composition resulted from the analyses of the 4 axes. The analysis has been carried out on samples taken from two parts of the same object in order to see the variations in composition. The results of the analysis are mainly qualitative or semi-quantitative due to the presence of the patina that influences the composition on the surface of the artifact as it is different from the metal core most of the time.

Looking at the composition of these axes we observed a less unitary structure than the one in the bracelets. The piece no. 6117 has in its composition 51,55 % lead and 30,87 % copper as we assume the object was originally cast in the wrong way (the edge of the body and the sleeve have traces from the stump casting). The object was then re-melted and lead was added to improve the fluidity of the casting alloy.

The ax no. 6118 has in its composition: copper alloyed with iron and tin in a small amount. This high percentage of iron (14.11 - 18,04 %) may be random, probably due to the contact with other pieces or soil components.

## Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești Скарб епохи бронзи у Доменешть

У Таблиці 5. представлені результати проведених аналізів складу 4-х чекано-молотів. Аналізи були здійснені у двох різних точках через неоднорідність сплаву. Результати аналізів є, в основному, якісними або максимум напівкількісними завдяки присутності патини, через яку поверхня артефакту у більшості випадків відрізняється від складу металічної середини.

Аналізуючи склад чекано-молотів, можемо констатувати менш однорідну структуру, ніж у випадку браслетів. Предмет з інв. № 6117 має у складі, в якості переважаючого елементу, 51,55 % свинцю та лише 30,87 % міді. Можливо предмет був помилково вилитим (по краях тіла та на рукаві можна помітити відросток від ліття), потім заново сплавлений, коли додавався свинець для покращення текучості сплаву при літті.

У випадку чекано-молота з інв. № 6118 у сплаві з міддю присутнє залізо, олово наявне у дуже малій пропорції. Присутність великого проценту Fe (14,11-18,04 %) у предметі інв. № 6118, може бути випадковим (Craddock, Meeks 1987, p.188), можливо через контакт з іншими предметами або складовими частинами ґрунту.

### Opritor-button

Opritor-button de la o zăbală folosită ca piesă de harnășament. Button stop of a used bit as part of harness equipment. Петля-обмежувач від вудила, яка використовувалася як частина упряжі.

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%
156	6128	Buton	0	0.0577	2.1061	0	0.488	71.6896	0.1463	0	0	0	23.7809

Tabelul 6. Compozitia opritorului-button/ Composition of the button stop/ Склад петлі-обмежувача

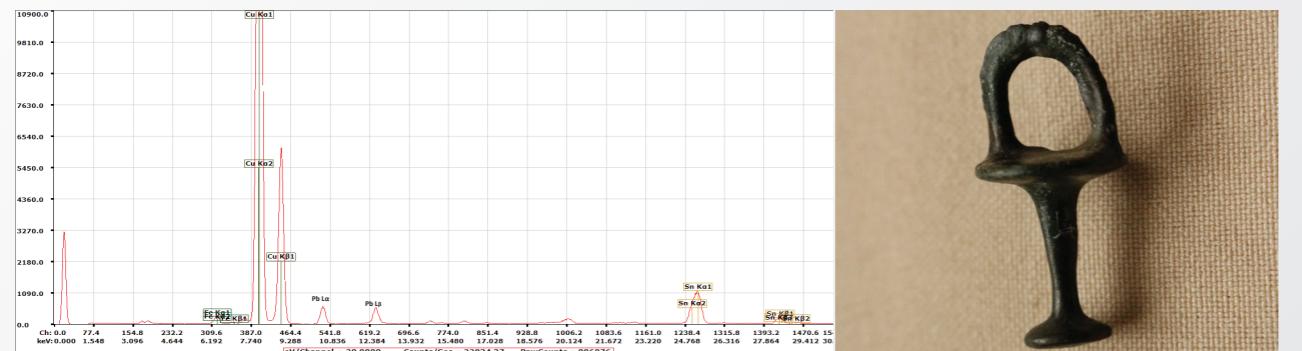


Fig. 39 Opritor-button nr. inv. 6128/ Button stop no. 6128/ Петля-обмежувач інв. №6128

## Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești Скарб епохи бронзи у Доменешть

### Tutuli - piese de harnășament



Fig. 40 Tutul nr. inv. 6099/ Tutul no. 6099/ Ворвока  
інв. № 6099

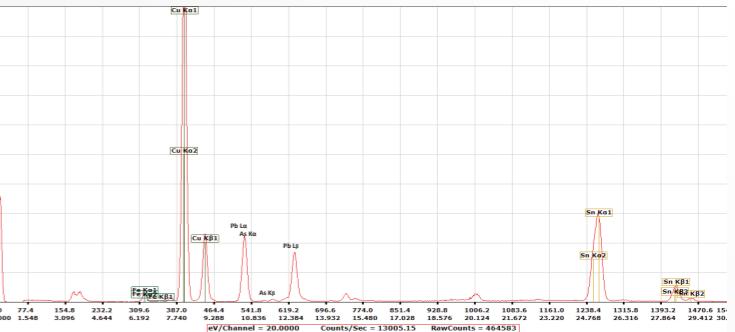


Fig. 42 Tutul nr. inv. 6096/ Tutul no. 6096/ Ворвока  
інв. № 6096

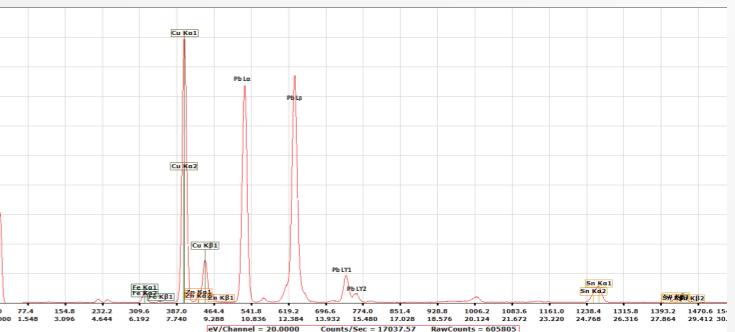




Fig.44 Tutul nr. inv. 6097/ Tutul no. 6097/ Ворврока инв.  
№ 6097

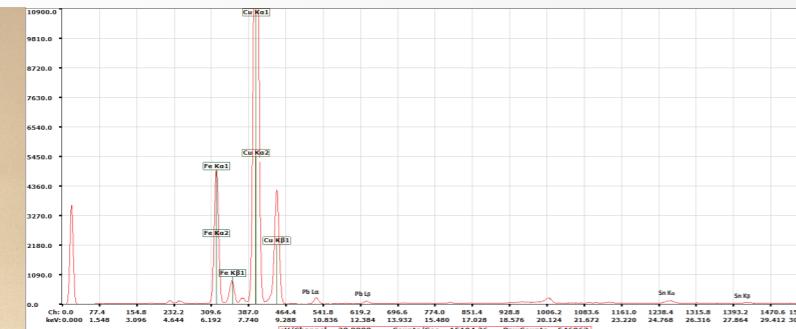


Fig. 45 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

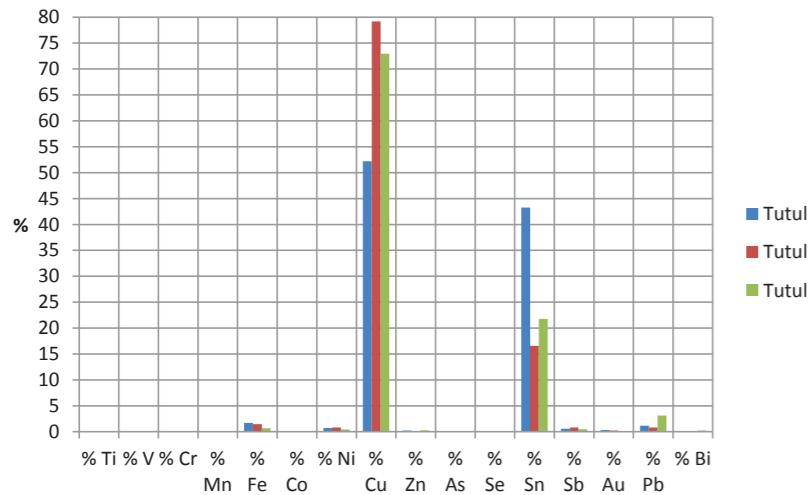


Fig. 46 Reprezentarea grafică a compoziției celor 3 Tutuli / Graphic representation of composition of the three Tutuli/ Графічне зображення складу 3-х ворвророк

File #	nr.inv.	Denumirea	% Ti	% V	% Cr	% Mn	% Fe	% Co	% Ni	% Cu	% Zn	% As	% Se	% Sn	% Sb	% Au	% Pb	% Bi
137	6096	Tutuli	0	0	0	0	1.6813	0	0.7191	52.1941	0.2432	0	0	43.2732	0.5507	0.3027	1.1322	0.0728
138	6099	Tutuli	0	0.093	0	0	1.4474	0	0.8174	79.2046	0.0965	0.0039	0	16.5563	0.806	0.225	0.8074	0
139	6097	Tutuli	0	0	0	0	0.646	0	0.4425	72.9782	0.2729	0.0016	0	21.7717	0.4836	0.1208	3.1054	0.2413

Tabelul 7. Analiza de compoziție a tutulilor/ / The composition analysis of the tutuli/. Аналіз складу ворвророк

## Aplici în formă de opturi

Aplici în formă de opturi, cu una din fețe bombată iar cealaltă plată. Compoziția lor este omogenă, fac parte din același atelier, posibil chiar din aceeași șarjă de turnare.

The eight-shaped appliques have one flat side and the other convex. Their composition is homogeneous as they were made in the same workshop and possibly in the same batch of castings.

Аплікації у вигляді цифри вісім, з одного боку опуклої, а іншого – плоскої форми. Склад їхній однорідний, належать до однієї майстерні, можливо з одного ж виливку. Tabelul 8. Analiza de compoziție a aplicilor / Composition of appliques/ Аналіз складу аплікацій

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
161	6101	Aplici	0	0	2	0	0.5566	74.1894	0.1229	0	0	0	18.0173	0.3178	0.1301	4.7311	0
163	6102	Aplici	0.198	0	2.7064	0	0.3964	76.9854	0.2657	0	0	0	15.6224	0.2892	0	3.5141	0
164	6103	Aplici	0	0.0688	2.8012	0	0.3151	79.3462	0.1191	0	0	0.0559	14.9831	0	0	2.2846	0
166	6105	Aplici	8.1466	0	8.1189	0	0.1739	60.4698	0.048	0.0146	0	0	15.9967	0.3056	0	2.947	0
167	6106	Aplici	3.2486	0.0517	3.4566	0	0.441	70.8918	0.4081	0.0125	0	0	16.5329	0.2529	0	3.6444	0
168	6107	Aplici	0	0	1.7793	0	0.6433	71.1424	0.1241	0	0	0	19.8783	0.2814	0.1491	6.0651	0
169	6108	Aplici	0	0.0584	1.578	0	0.2384	83.1433	0.0767	0	0	0.0698	12.4552	0	0	2.4354	0.0067
170	6109	Aplici	0	0	2.7069	0	0.5202	74.5669	0.1038	0	0	0	17.4791	0.2662	0.1185	4.2963	0

Tabelul 8. Analiza de compoziție a aplicilor / Composition of appliques/ Аналіз складу аплікацій

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть



Fig. 47 Aplică nr. inv. 6101 / Applique no. 6101 /  
 Апликация інв. № 6101

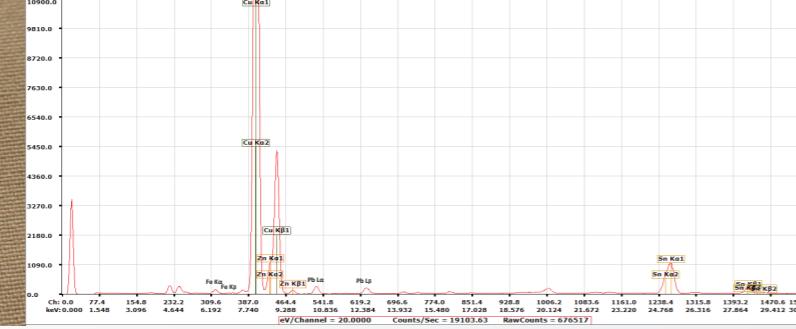


Fig. 48 spectrul XRF / XRF spectrum / спектр XRF

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть



Fig. 51 Aplică nr. inv. 6102/ Applique no. 6102/  
 Апликация інв. № 6102

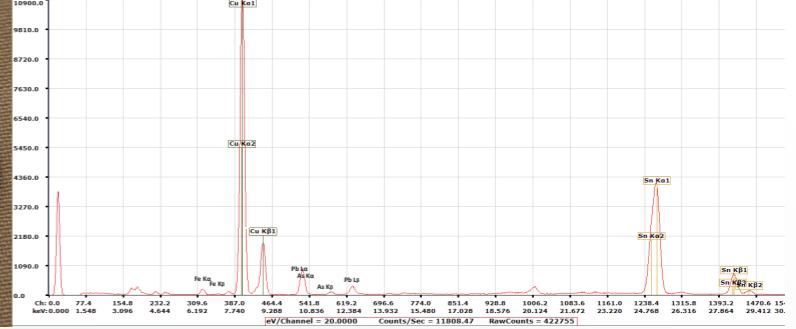


Fig. 52 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 49 Aplică nr. inv. 6107 / Applique no. 6107 /  
 Апликация інв. № 6107

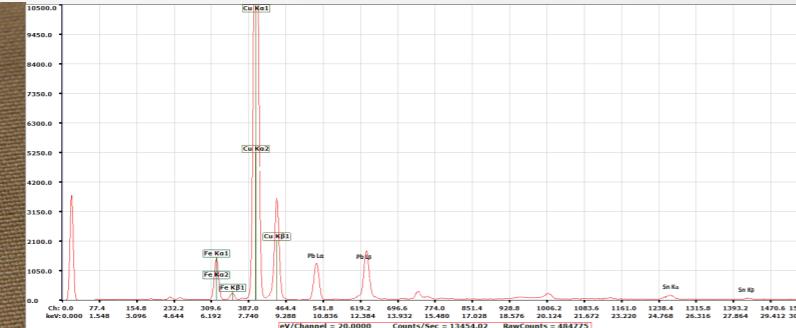


Fig. 50 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 53 Aplică nr. inv. 6105 / Applique no. 6105 /  
 Апликация інв. № 6105

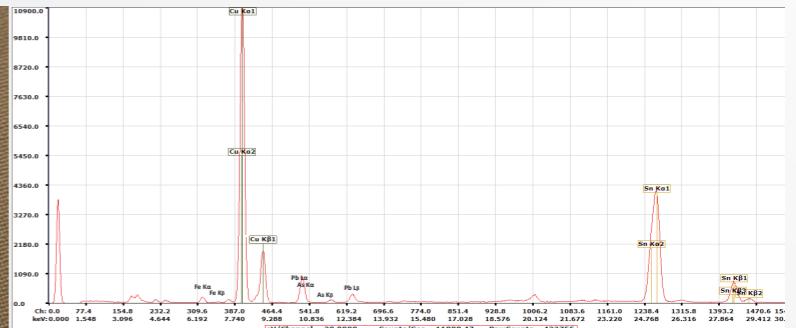


Fig. 54 spectrul XRF / XRF spectrum/ спектр XRF

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть



Fig. 55 Aplică nr. inv. 6108/ Applique no. 6108/  
 Апликация інв. № 6108

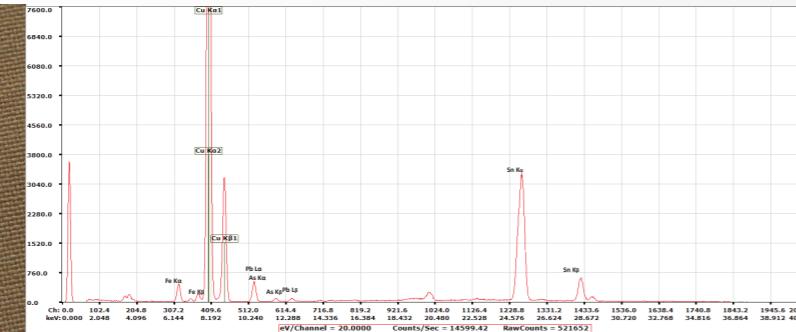


Fig. 56 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 57 Aplică nr. inv. 6103/ Applique no. 6103/  
 Апликация інв. № 6103

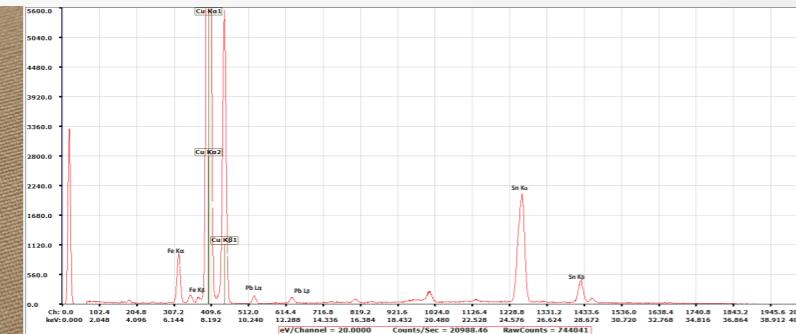


Fig. 58 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 59 Aplică nr. inv. 6106/ Applique no. 6106/  
 Апликация інв. № 6106

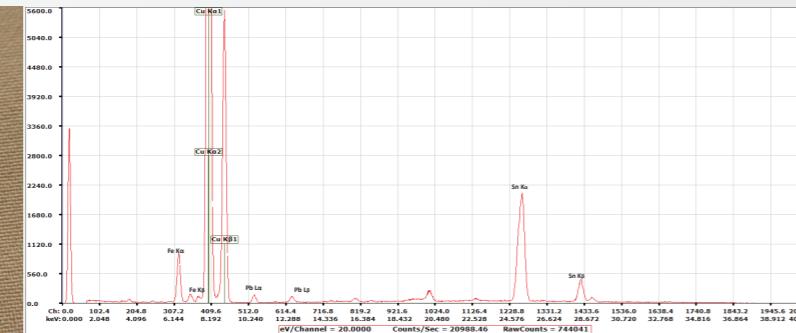


Fig. 60 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

*Depozitul de bronzuri de la Domănești • The bronze deposit from Domănești*  
 Скарб епохи бронзи у Доменешть



Fig. 61 Aplică nr. inv. 6109/ Applique no. 6109/  
 Апликация інв. № 6109

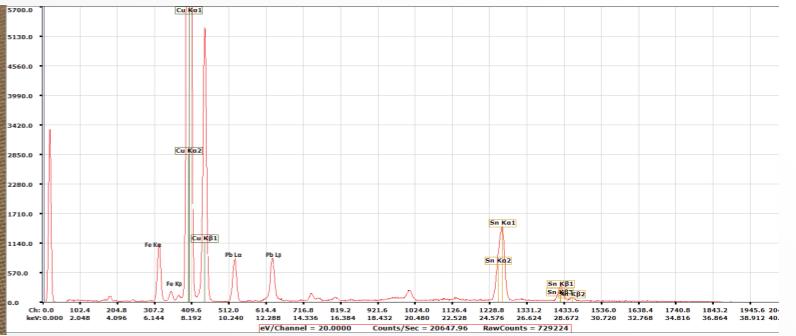


Fig. 62 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

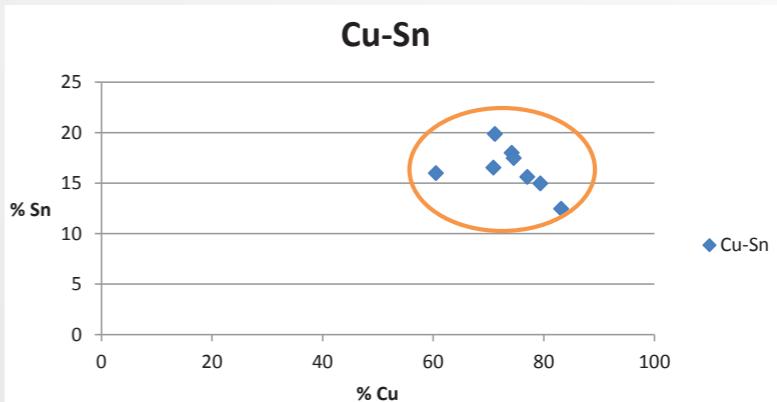


Fig. 63 Raportul elementelor majore, Cu/Sn indică o compoziție foarte apropiată/ The ratio of Cu to Sn in material composition is very tight  
 Співвідношення переважних елементів Cu/Sn вказує на дуже наближений склад.

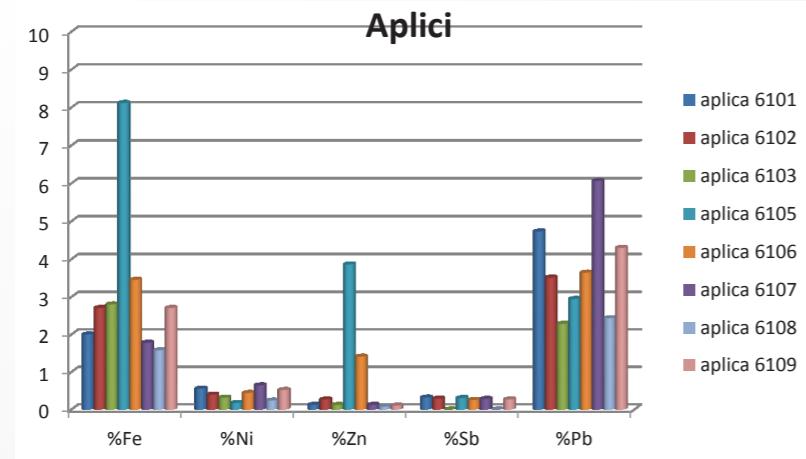


Fig. 64 Graficul compoziției aplicilor. Elementele minore %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb  
Chart of appliques composition. Minor elements: %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb  
Графік складу аплікацій. Незначні елементи %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb

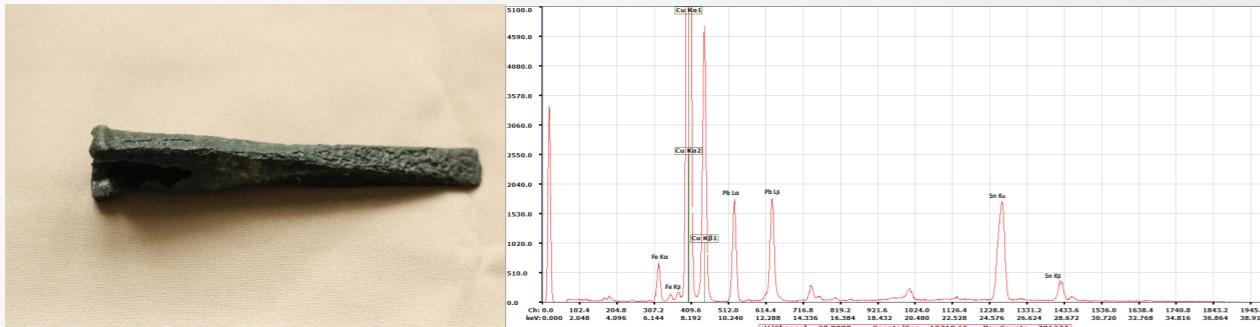


Fig. 65 Daltă nr. inv. 6129 Chisel no. 6129/Долото інв. № 6129

Fig. 66 spectrul XRF/ XRF spectrum спектр XRF

## Falerele

Falerele, sunt cele mai frecvente piese de harnășament fiind folosite la împodobirea fruntalului ori a curelelor laterale ale căpătelei, uneori însă sunt prinse și pe pieptar, sau chiar la încrucișarea curelelor (T. Bader 1969, p. 79). Patina este de culoare verde închis.

The phalerae are the most common pieces of harness and are used to decorating the browband or the side straps of the the part of the bridle that goes over the horse's head (T. Bader 1969, p. 79). They are sometimes attached to the collar or even at the crossing of straps. The patina is dark green.

Фалари є найчастішими елементами упряжі. Вони використовуються для прикрашення передніх або бокових ременів вуздечки, але інколи вони прикріплені і на грудних ременях, або навіть на місцях перехрещення ременів (T. Bader 1969, p. 79). Вкриті патиною темно-зеленою кольору.



Fig. 67 Falere nr. inv. 6098



Fig. 68 Falere nr. inv. 6100



Fig. 69 Falere nr. inv. 6109

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
130	6098	Falere mari	0.0917	0.0304	1.5819	0.0119	0.63	79.9063	0.1337	0	0.0098	0.0512	16.1084	0.2966	0.0358	1.9662	0.0308
131	6100	Falere mari	0.4659	0.0428	5.3769	0.0195	0.3038	79.8004	0.2426	0	0.0208	0.0998	12.6139	0.0979	0.053	0.2398	0.0464
132	6109	Falere mijlocii	0	0.0294	1.3756	0.0096	0.2072	85.9636	0.0989	0	0	0	11.9913	0	0	1.0349	0.0043
133	6119	Falere mijlocii	0	0.0282	0.9492	0.0091	0.2621	86.3625	0.1567	0.0951	0	0	11.9074	0	0	0.925	0.0042
134	6121	Falere mijlocii	0.2889	0.0777	3.4908	0.0139	0.579	78.0897	0.2697	0	0.0103	0.0607	16.7115	0.2542	0.1076	0.8735	0.0285
135	6112	Falere mijlocii	0.2766	0.1447	4.6245	0.0181	0.217	72.6913	0.0961	0	0.008	0	21.6968	0.2638	0.0311	0.7829	0.0245
136	6111	Falere mijlocii	0.5217	0.0367	2.4451	0.0492	0.7362	64.6949	0.3035	0	0.0107	0.1431	29.4971	0.4783	0.1371	1.7115	0.1001
140	6130	Falere mari c	0	0	0.4788	0	0.3473	81.5128	0.0645	0.4657	0	0	12.8283	0	0	4.298	0
141	6131	Falere mari c	0	0	0.5645	0.0334	0.3872	81.5411	0.0943	0.4534	0	0	12.4592	0	0	4.4492	0.0177
142	6132	Falere mari c	0	0	0.7915	0	0.3149	83.3292	0.0634	0.2965	0	0	11.3162	0	0	3.8729	0.0087
143	6133	Falere mari c	0	0	0.6173	0	0.3333	84.2111	0.0732	0	0	0	10.6965	0	0	4.0406	0.0115
144	6134	Falere mari c	0.4762	0	1.9794	0	0.6312	45.1599	0.2076	0	0	0.1035	38.8934	0.572	0.3914	11.6398	0.1097

Tabelul 10. Analiza de compozitie a falerelor/ Composition of phalerae / Аналіз складу фалар

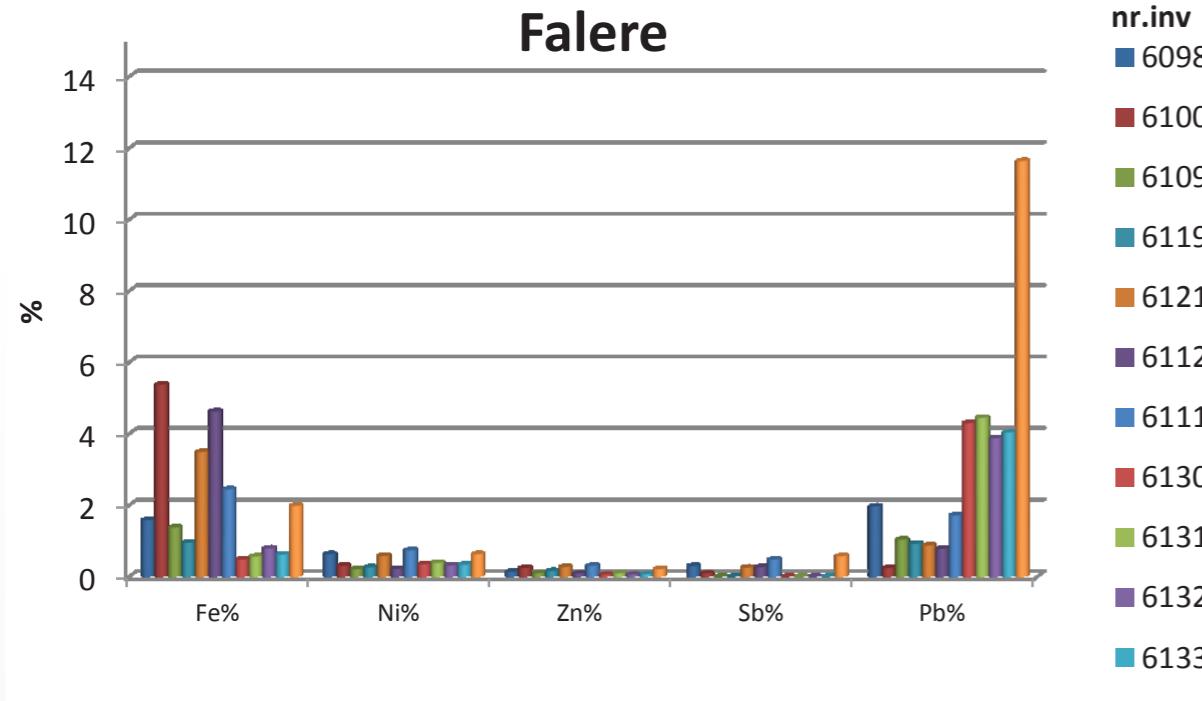


Fig. 70 Graficul compoziției falerelor / Chart of phalerae composition / Графік складу фалар

Elementele minore %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb sunt prezente în toate piesele în proporții uniforme, exceptând piesa cu nr.inv. 6134 care are un conținut mai mare de Pb (11.6398%). All the pieces contain minor elements %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb in equal quantities apart from the piece no. 6134 that contains more Pb (11.6398%). Незначний вміст елементів %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb у всіх предметах в одинакових пропорціях, за винятком предмету з інв. № 6134, який має вищий вміст Pb (11.6398%).

## Nasturi

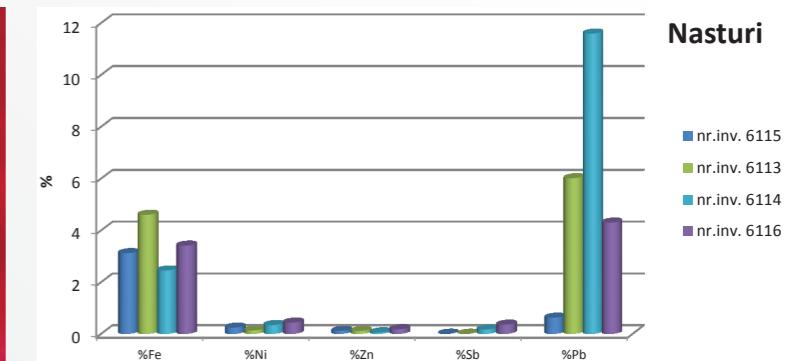
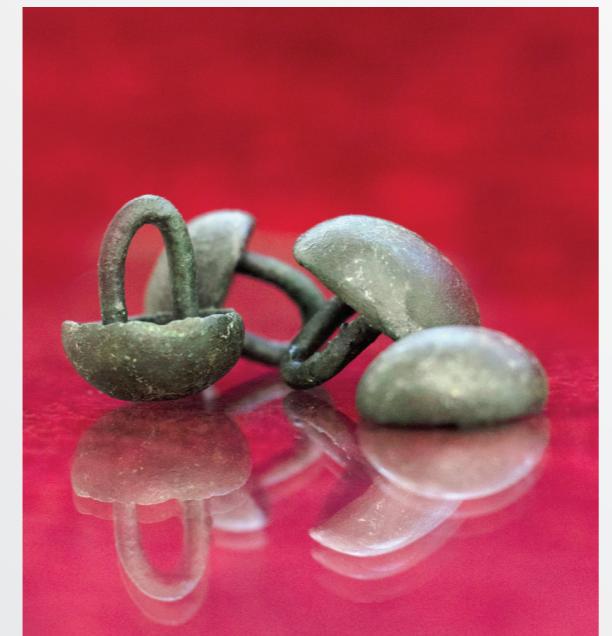


Fig. 72 Graficul reprezintă concentrația de elemente minore din compoziția nasturilor / Chart of buttons composition / Незначний вміст

Elementele minore %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb sunt prezente în toate piesele în proporții uniforme, exceptând piesa cu nr. inv. 6114 care are un conținut mai mare de Pb (11.5899%), adăugat în aliaj pentru îmbunătățirea proprietăților acestuia. În piesa cu nr.inv. 6115 plumbul provine doar din minereu, în timp ce în restul pieselor plumbul a fost adăugat deliberat.

All the pieces contain minor elements %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, Pb% in equal quantities apart from the piece no. 6114 that contains more Pb (11.5899%).

%Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb є присутніми у всіх предметах в одинакових пропорціях, за винятком предмету з інв. № 6114, який має вищий вміст Pb (11.5899%), добавлений у сплав для покращення його властивостей. У предметі з № інв. 6115, свищень походить тільки з руди, а в інших предметах він був добавлений навмисно

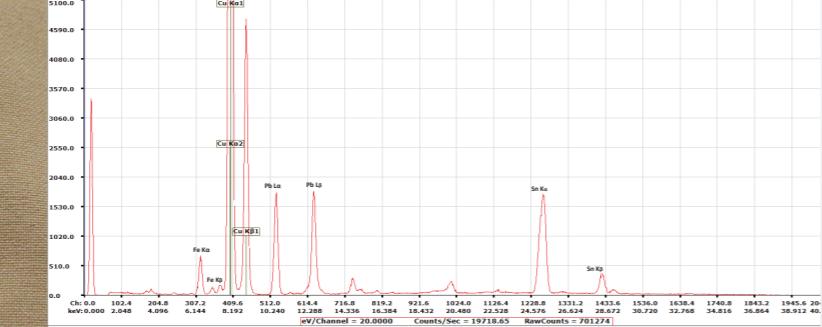
## Pandantiv

File #	nr.inv.	Denumirea	Ti%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%	Cu%	Zn%	As%	Se%	Ag%	Sn%	Sb%	Au%	Pb%	Bi%
152	6115	Nasturi	0	0.0572	3.1171	0	0.2371	77.9698	0.1114	0	0	0	17.9266	0	0	0.621	0
153	6113	Nasturi	0	0.0668	4.5984	0	0.1271	75.6315	0.1053	0	0	0	13.4382	0	0	6.0095	0
154	6114	Nasturi	0	0.0751	2.4467	0	0.3365	68.8742	0.056	0	0	0	16.3186	0.1653	0.079	11.5899	0
155	6116	Nasturi	0.2186	0.0505	3.4083	0	0.4313	71	0.1782	0	0	0.094	19.7934	0.3508	0.1019	4.2967	0.0424

Tabelul 11. Analiza de compoziție a nasturilor/ Composition of buttons /



Fig. 73 Pandantiv



спектр XRF

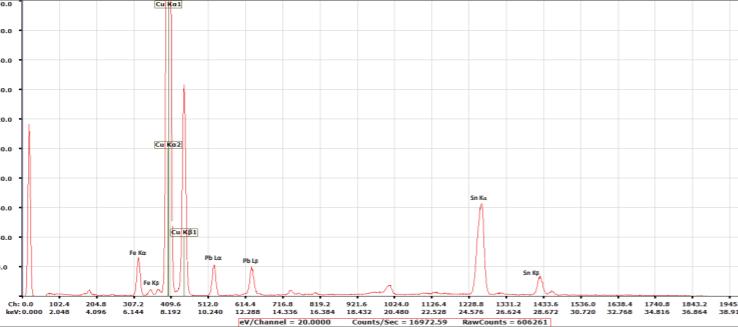
File #	nr.inv.	Denumirea	% Ti	% Mn	% Fe	% Co	% Ni	% Cu	% Zn	% As	% Se	% Ag	% Sn	% Sb	% Au	% Pb	% Bi
151	6127	Pandantiv	0	0	2.51	0	0.7197	60.8951	0.1192	0	0.0571	0.0571	34.7094	0.3219	0.3721	0.4466	0

Tabelul 12. Analiza de compozitie a pandantivului nr. inv. 6127 / Composition of pendant no. 6127 / Аналіз складу кулону з інв. № 6127

## Verigi



Fig. 74 Verigă nr. inv. 6122 /  
Ring no. 6122/ Кільце інв. № 6122



спектр XRF



Fig. 76 Verigă nr. inv. 6123 / Ring no. 6123/  
Кільце інв. № 6123

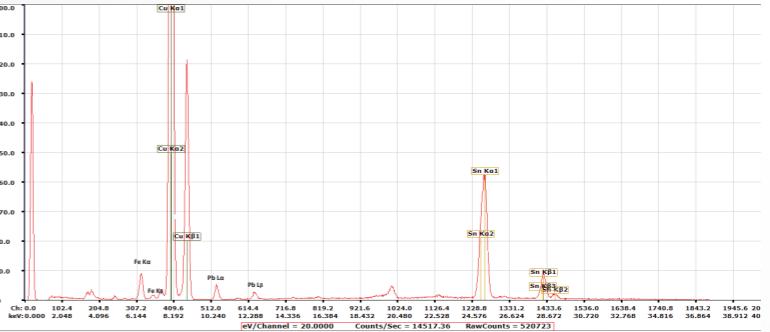


Fig. 77 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 78 Verigă nr. inv. 6125 / Ring no. 6125/  
Кільце інв. № 6125

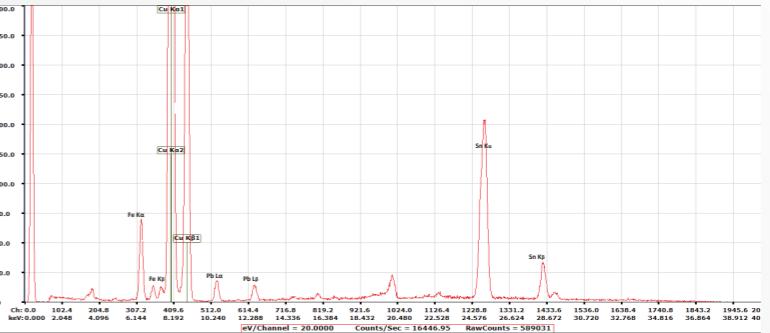


Fig. 79 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF



Fig. 80 Verigă nr. inv. 6124 / Ring no.  
6124/ Кільце інв. № 6124

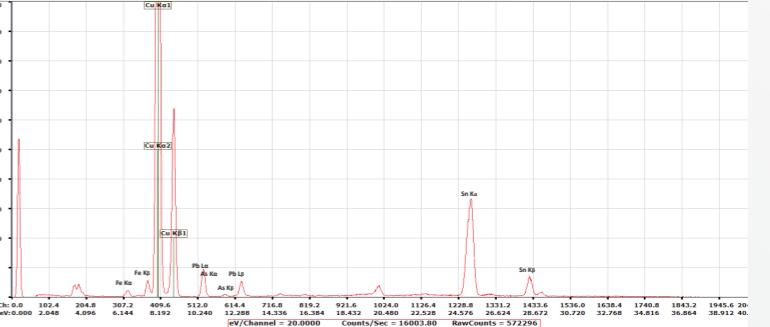


Fig. 81 spectrul XRF/ XRF spectrum/ спектр XRF

File #	nr.inv.	Denumirea	% Ti	% V	% Cr	% Mn	% Fe	% Co	% Ni	% Cu	% Zn	% As	% Se	% Ag	% Sn	% Sb	% Au	% Pb	% Bi
157	6122	Verigi	0	0	0	0	2.7138	0	0.2966	79.1966	0.0988	0	0	16.7041	0	0	1.0349	0	
158	6123	Verigi	0	0	0	0	0.6267	0	1.222	70.4554	0.1684	0.0078	0	24.4643	0.3887	0.2575	2.4792	0	
159	6125	Verigi	0.3195	0.1842	0	0	2.7914	0	0.5423	74.3682	0.2008	0	0	0.0911	20.7058	0.2694	0	0.6854	0
160	6124	Verigi	0	0	0.0929	0	0.8967	0	0.3225	68.9942	0.1455	0	0	0.0701	26.0015	0.3731	0.152	3.0601	0

Tabelul 13. Analiza de compozitie a verigilor / Rings composition / Анализ складу кілець

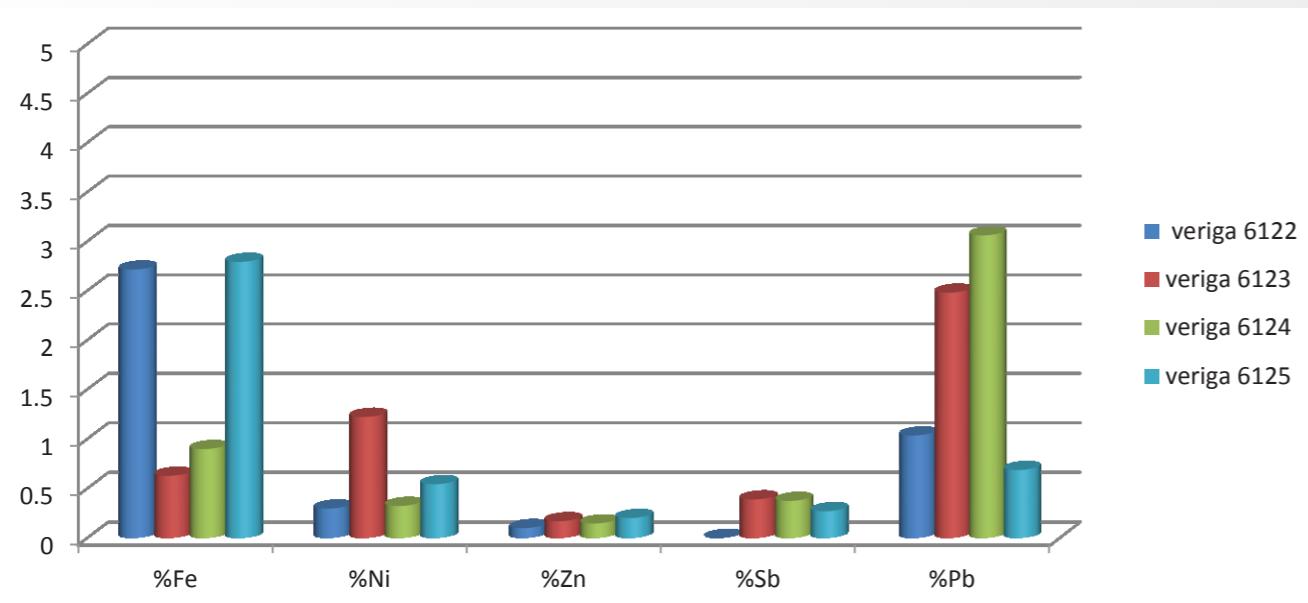


Fig. 82 Graficul compozitiei verigilor. Elementele minore %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb sunt prezente in toate piesele in proportii uniforme.  
/ Chart of rings composition. The pieces contain equal amounts of minor elements like %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb ./ Графік складу кілець.  
Незначна присутність елементів %Fe, %Ni, %Zn, %Sb, %Pb у всіх предметах в одинакових пропорціях.

Analizând compoziția pieselor de bronz din depozitul de la Domănești, încadrate cronologic la sfârșitul epocii bronzului și începutul Hallstattului în nord-vestul țării (Bader 1964, p.78), am încercat să stabilesc câteva trăsături specifice acestor piese.

Gruparea artefactelor este evident diferențiată în funcție de conținutul în elemente minore As, Ag, Sb, și Ni. Alte elemente chimice care aduc informații suplimentare privind tehnica de extracție din minereu, tehnica de prelucrare sau o anumită apartenență a surselor de minereuri sunt Fe, Pb, Zn și Co.

Zăcăminte de aramă din depresiunea Băii Mari, valvele de la Domănești și Ciumești, turtele de bronz descoperite la Prilog indică faptul că în județul Satu Mare au fost centre importante de prelucrare a bronzului (Bader 1964, p. 78)

Zăcăminte cuprifere din nordul Transilvaniei (zona Maramureșului) sunt caracterizate prin conținuturi semnificative de zinc, stibiu și plumb, iar cele din estul Transilvaniei (Bălan) prezintă concentrații mari de cupru, fier și sulf dar lipsesc impuritățile de arsen și stibiu. Zăcăminte din sudul țării (Dogenecea) conțin cantități remarcabile de bismut dar lipsește arsenul și plumbul (Kadar 2007, p. 50).

În piesele analizate plumbul este prezent în majoritatea artefactelor și se încadrează între 0,02% - 6%, cu excepția toporului cu nr.inv. 6117 care are o cantitate mare de Pb (51,58%), fiind probabil rezultatul unei posibile retopiri.

Plumbul în procent de până la 1% provine din minereu (prezent în 49% din totalul pieselor analizate), iar acolo unde plumbul este mai mult de 1%, acesta este adăugat deliberat pentru fluidizarea masei metalice, în vederea unei mai bune turnări în forme (prezent în 45% din totalul pieselor analizate). Tehnica a fost cunoscută abia în perioada bronzului târziu (Kadar 2007, p. 105). Adaosul de plumb contribuie la îmbunătățirea proprietăților de antifrictiune și la creșterea rezistenței pieselor.

Conținutul de fier în artefactele analizate este cuprins între 0,17 - 8,11%, cu o valoare medie de 0,2%, cu excepția toporului cu nr. inv. 6118 cu 14,11% fier. Prezența fierului este un element de identificare și de diferențiere între arama nativă și cea obținută din topirea diferitelor minereuri cuprifere. În baza cercetărilor experimentale efectuate (Junghans s.a. 1974; Tylecote, Boydell, 1978; Craddock, Meeks 1987; Merkel 1990) se poate face observația că procentul de fier tende să crească în piese odată cu creșterea nivelului de dezvoltare tehnică. Procentul mare de fier din obiectele de bronz apare odată cu dezvoltarea tehnicilor de reducere a minereului prin introducerea deliberată a agenților de formare a zgurilor metalice (Craddock, Meeks 1987, p.188) tehnică

## Concluzii

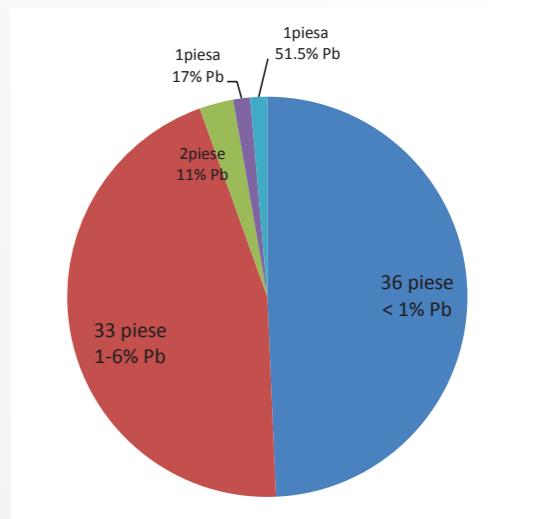


Fig. 83 Repartitia obiectelor in functie de conținutul de plumb  
Object ratio according to lead content  
Розподіл предметів в залежності від вмісту свинцю.

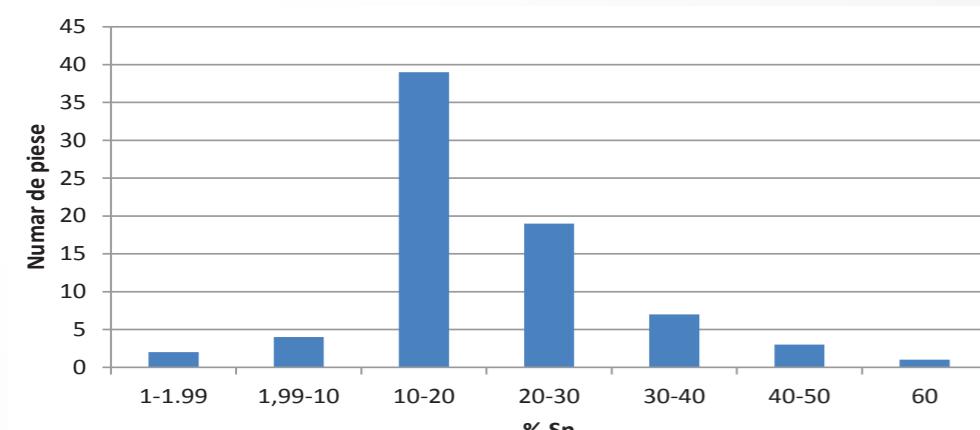


Fig. 84 Repartitia obiectelor în funcție de conținutul de staniu

Object ratio according to tin content

Розподіл предметів в залежності від вмісту олова.

în proporție de 10-30% în majoritatea pieselor analizate. O schimbare relativ mică a conținutului de staniu, poate determina o schimbare radicală a proprietăților metalului. Astfel, deși staniul este un metal moale, prin aliere cu cuprul duritatea lui poate crește continuu, până la un conținut de 15%, când aliajul devine foarte dur și fragil. Aceste bronzuri cu conținut mare de staniu erau utilizate la confecționarea indeosebi a monedelor sau obiectelor supuse uzurii. Creșterea cantității de staniu este caracteristică perioadei bronzului târziu.

Un conținut ridicat de staniu, la unele piese, în stratul de suprafață (patină), poate fi rezultatul fenomenului de decuprificare care a avut loc de-a lungul timpului, reprezentând în fapt gradul de corodare a piesei. Componentele solului (în principal alumino-silicatii și fosfatii) nu par să aibă un efect direct în procesul de dizolvare selectivă a cuprului și relativa îmbogățire cu staniu a stratului subțire care formează patina. Problema coroziunii bronzului este foarte complexă și nu există la ora actuală, un model matematic care să permită calculul compoziției miezului metalic pe baza datelor obținute prin măsurători nedistructive de suprafață (Vlad, Niculescu 2013, p. 156).

Argintul, este cea mai comună impuritate, apare în concentrații de la 0,04% până la 1,4%. Stibiul se găsește în cantități foarte mici de până la 1,2%. Minereuri bogate în stibiu sunt semnalate în vestul Transilvaniei și în Munții Apuseni (Kadar 2007, p.105).

Majoritatea artefactelor analizate nu conțin arsen (75% din totalul artefactelor), acesta găsindu-se doar în 25% dintre piese, cu o valoare medie de 0,2%.

Zincul se găsește în proporție de 0 – 2,4% în piesele analizate. Analiza chimică a unor minereuri cuprifere din Transilvania (Rădulescu-Dumitrescu, 1966) prezintă pentru zona Maramureș următoarele valori pentru zinc:

de producere a aramei mult mai avansate.

Absența mercurului poate fi un bun indicator privind tehnica de prelucrare a minereului, cunoscut fiind faptul că prin topirea minereului, mercurul este eliminat în întregime, fiind un element volatil. Pentru o caracterizare mai exactă este necesară coroborarea acestui studiu cu rezultatele obținute la examinarea pieselor cu microscopul metalografic, în vederea determinării structurii granulare

Repartitia procentuală a staniului în piesele analizate este prezentată în Fig 84., observăm că staniul se găsește

în proporție de 10-30% în majoritatea pieselor analizate. O schimbare relativ mică a conținutului de staniu, poate determina o schimbare radicală a proprietăților metalului. Astfel, deși staniul este un metal moale, prin aliere cu cuprul duritatea lui poate crește continuu, până la un conținut de 15%, când aliajul devine foarte dur și fragil. Aceste bronzuri cu conținut mare de staniu erau utilizate la confecționarea indeosebi a monedelor sau obiectelor supuse uzurii. Creșterea cantității de staniu este caracteristică perioadei bronzului târziu.

Un conținut ridicat de staniu, la unele piese, în stratul de suprafață (patină), poate fi rezultatul fenomenului de decuprificare care a avut loc de-a lungul timpului, reprezentând în fapt gradul de corodare a piesei. Componentele solului (în principal alumino-silicatii și fosfatii) nu par să aibă un efect direct în procesul de dizolvare selectivă a cuprului și relativa îmbogățire cu staniu a stratului subțire care formează patina. Problema coroziunii bronzului este foarte complexă și nu există la ora actuală, un model matematic care să permită calculul compoziției miezului metalic pe baza datelor obținute prin măsurători nedistructive de suprafață (Vlad, Niculescu 2013, p. 156).

Argintul, este cea mai comună impuritate, apare în concentrații de la 0,04% până la 1,4%. Stibiul se găsește în cantități foarte mici de până la 1,2%. Minereuri bogate în stibiu sunt semnalate în vestul Transilvaniei și în Munții Apuseni (Kadar 2007, p.105).

Majoritatea artefactelor analizate nu conțin arsen (75% din totalul artefactelor), acesta găsindu-se doar în 25% dintre piese, cu o valoare medie de 0,2%.

Zincul se găsește în proporție de 0 – 2,4% în piesele analizate. Analiza chimică a unor minereuri cuprifere din Transilvania (Rădulescu-Dumitrescu, 1966) prezintă pentru zona Maramureș următoarele valori pentru zinc:

Nr. Crt / № п/п.	Localitatea / Населений пункт	% Zn
1	Baia Sprie, Maramureș / Бая Спrie, Мараморщина	0,00
2	Cavnic1, Maramureș / Кавнік 1, Мараморщина	0,00
3	Baia Mare, Maramureș / Бая Маре, Мараморщина	2,80
4	Baia Sprie, Maramureș / Бая Спrie, Мараморщина	2,40
5	Cavnic 2, Maramureș / Кавнік 2, Мараморщина	7,25
6	Cavnic 3, Maramureș / Кавнік 3, Мараморщина	6,16

Urmele de cobalt și nichel (0-0,09% Co și 0-2% Ni în piesele analizate) se găsesc într-o cantitate mai mare în cuprul obținut din minereu, decât în cel nativ, aceste două elemente pot fi folosite ca indicatori siguri atunci când se dorește distincția între cele două posibilități (Pernicka s.a. 1997, p.121). Analizele de compozitie ale cuprului nativ din Romania (Pernicka s.a. 1997, p.160) arată valori medii de 0,4 ppm Co și 6 ppm Ni.

Artefactele analizate, au fost obținute din minereu cuprifer prin topire și turnare în formele, sunt acoperite cu o patină nobilă, de culoare verde închis, compactă și aderentă, ceea ce denotă o perioadă îndelungată de formare. Analiza s-a efectuat prin metode nedistructive, iar patina nu a fost îndepărtată. Grosimea stratului analizat este de ordinul zecilor de microni, în consecință, la interpretarea rezultatelor obținute trebuie să se țină cont de aceste considerente.

În final facem precizarea că studiul de față constituie o ilustrare a utilității investigației prin XRF cu aparatură portabilă, un argument în favoarea analizării structurii materiale pentru a completa volumul de informații cu privire la patrimoniul. Rezultatele obținute însă verificate, completate și detaliate prin alte tipuri de investigații, pentru că nici o metodă nu asigură analizarea exhaustivă a patrimoniului. Metodele instrumentale de analizare aduc informații noi sau complementare, precizări ce permit un dialog și o argumentare științifică absolut necesare în spațiul valorificării patrimoniului material național și a dialogului științific internațional.

## Conclusions

I have analyzed the composition of the pieces that were found in the bronze deposit from Domănești dating from the Late Bronze Age and early Hallstatt in northwest Romania (Bader, 1964, p.78) and I have tried to establish some characteristics of these pieces.

The minor elements like As, Ag, Sb and Ni make this group of artifacts particular. Other chemicals like: Fe, Pb, Zn and Co provide additional information on the technique of extracting from ore, the processing technique or the origin of mineral resources.

The copper deposits from the Valley of Baia Mare, the valves from Domănești and Ciumești and the bronze ingots discovered in

Prilog indicate the fact that Satu Mare was an important center in bronze processing (Bader, 1964, p. 78)

The copper ores from the northern Transylvania (the Maramureş region) are characterized by significant contents of zinc, antimony and lead, and the ones from the eastern Transylvania (Bălan) are rich in copper, iron and sulfur, but they lack impurities of arsenic and antimony. The ores from the southern country (Dogenecea) are rich in bismuth, but they lack arsenic and lead. (Kadar, 2007, p. 50).

Most of the artifacts that have been analyzed contain lead from 0.02% to 6% except for the ax no. 6117 that has a large amount of Pb (51.58%), probably as a result of re-melting. The lead that is present in amounts of up to 1% comes from ore (49% present in all the analyzed pieces) and where lead exceeds 1% it means it was added deliberately in order to streamline the metal mass for better molding (found in 45% of the analyzed components). The technique was hardly discovered during the Late Bronze Age (Kadar, 2007, p. 105). The addition of lead contributes to improving the anti-friction properties and increasing the reliability of pieces.

The iron content in the analyzed artifacts is between 0.17 to 8.11% and an average of 0.2%, except for the ax no. 6118 with 14.11% content of Fe. The iron here is an identifier and makes the difference between native copper and the copper obtained from melting ores. Based on the experimental researches (Junghans et al, 1974; Tylecote, Boydell, 1978; Craddock, Meeks, 1987; Merkel, 1990), we can observe that the amount of iron increases in pieces with the level of technical development. The high amount of iron in bronze objects comes with the development of ore reducing techniques by deliberately introducing agents that produce metal slag (Craddock, Meeks, 1987, p. 188) and advanced techniques that produce copper.

The absence of mercury may be a good indicator for the ore processing technique as we know that when melting ore, mercury evaporates entirely. In order to get a more accurate description, we need to corroborate this study with the results of the examination made with the metallographic microscope in order to establish the granular structure of the pieces.

The distribution of tin is shown in Figure 84. where one can see that there is tin in an amount of 10-30% in most artifacts. A relatively small change of tin content may cause a dramatic change in metal properties. However, although tin is a soft metal, when alloying it with copper, its resistance can increase continuously up to an amount of 15% and objects become very hard and brittle. These bronze pieces with a large content of tin were especially used to making coins or items subjected to an intense use. Increasing the amount of tin in artifacts is a characteristic of the Late Bronze Age period.

A high tin content in some pieces in the surface layer (patina) may be the result of the decopperification phenomenon that has been occurring over time and is in fact the degree of corrosion of a piece. The soil components (mainly aluminum silicates and phosphates) do not appear to have a direct effect either in the process of the selective dissolution of copper or in the relative enrichment with tin of the patina (Robbiola et al. – Characterisation of Passive Layers of Bronze Patinas, p. q153). The bronze corrosion problem is very complex and there is no mathematical model to calculate the composition of the metallic core based on the data obtained through non-destructive surface measurements yet (Vlad Niculescu 2013, p. 156).

Silver is the most common impurity and it occurs in amounts that vary from 0.04% to 1.4%. Antimony is to be found in small amounts of up to 1.2%. Antimony-rich ores are reported in western Transylvania and in the Apuseni Mountains (Kadar, 2007, p.105).

Most of the artifacts analyzed do not contain arsenic (75% of all artifacts) as it is present in only 25% of the pieces in an average amount of 0.2%.

Zinc is found in an amount of 0 to 2.4%. The chemical analysis of some copper ores in Transylvania (Radulescu-Dumitrescu, 1966) presents the following values of zinc in the objects from the Maramureş area:

Cobalt and nickel traces (0 to 0.09% Co and 0-2% Ni in the analyzed pieces) are to be found in a larger amount in the copper obtained from ore than in the native copper. The two elements may be used as indicators when making a clear distinction between the two possibilities (Pernicka et al, 1997, p.121). The composition analyses of native copper in Romania (Pernicka et al, 1997, p.160) indicate average values of 0,4ppm Co and 6 ppm Ni.

The artifacts that have been obtained from melting and molding the copper ore are now covered in noble, dark green, compact and adherent patina that indicates a long period of formation. The analysis has been performed with non-destructive methods and the patina has not been removed. The thickness of the layer under analysis measures tens of microns, so the interpretation of results should take into account this data.

Finally, this study aims to illustrate the usefulness of XRF analysis made with portable equipment. It contributes to bringing more information about the objects of patrimony through analyzing their material composition. The results should however be checked and added further investigations because no method can solely provide an exhaustive analysis of the patrimony. The instrumental methods of analysis provide new or additional information that is absolutely necessary to harness the national heritage and enhance the international scientific dialogue.

## Висновки

Аналізуючи склад бронзових предметів скарбу епохи бронзи у Доменешть, які датовані кінцем епохи бронзи та початку Гальшат у північно-західній частині країни (Бадер 1964, с.78), ми спробували встановити декілька специфічних характеристик даних предметів.

Групування артефактів чітко диференційоване в залежності від вмісту незначних елементів As, Ag, Sb та Ni. Інші хімічні елементи, які приносять додаткову інформацію стосовно техніки видобування з породи, техніки переробки або певної приналежності джерел порід, є Fe, Pb, Zn та Co.

Мідні родовища з улоговини Бая Маре, клапані з Доменешть та Чумешть, бронзові злитки, знайдені у Прілог, вказують на той факт, що у повіті Сату Маре були важливі центри переробки бронзи (Бадер 1964, с.78).

Мідні родовища північної Трансильванії (зона Мараморщини) характеризуються значними вмістами цинку, стихію та свинцю, а східної Трансильванії (Белан) являють собою велику концентрацію міді, заліза, сірки, але є відсутніми забрудненням арсеном та стибієм. Поклади з південної частини країни (Догнечя) містять значну кількість вісмуту, але є відсутніми арсен та свинець

(Кадар 2007, с. 50).

В аналізованих предметах свинець є присутнім у більшості артефактів та вписується в межі 0,02% - 6%, за винятком сокири з інвентарним № 6117, яка має більшу кількість Pb (51,58%), що можливо було наслідком повторного переплавлення.

Свинець у процентному співвідношенні до 1% походить від породи (присутній у 49% від загальної кількості аналізованих предметів), а у тих випадках, де свинець становить більше 1%, він доданий навмисне для розрідження металічної маси з метою покращення ліття у формах (присутній у 45% зі всієї кількості аналізованих предметів). Техніка була відомою лише у період пізньої бронзи (Кадар 2007, с. 105). Домішок свинцю сприяє покращенню антифрикційних властивостей та зростанню витривалості предметів.

Вміст заліза у проаналізованих артефактах становить в межах 0,17 - 8,11%, з середнім значенням в межах 0,2%, за винятком сокири з інвентаризаційним № 6118 з 14,11% Fe. Присутність заліза є визначальним та диференційним елементом між рідною міддю та тієї, яка здобута шляхом сплавлення різних мідних порід. На основі здійснених експериментальних досліджень (Юнганс та ін. 1974; Тайлкот, Бойделл, 1978; Кредок, Мікс 1987; Меркель 1990) можна зробити висновок, що процентне співвідношення заліза у предметах прямує до зростання разом зі зростанням рівня технічного розвитку. Більший процент заліза у бронзових предметах з'являється разом з розвитком технологій відновлення порід шляхом добровільного внесення агентів, формування металевих шлаків, (Кредок, Мікс 1987, с.188) більш просунутої технології виробництва латуні.

Відсутність ртуті може бути хорошим показником стосовно технології переробки порід, оскільки відомо, що через плавлення породи, ртуть видаляється повністю. Оскільки вона є летучим елементом, для більш точної характеристики необхідне поєднання даного дослідження з результатами отриманими при обстеженні металографічним мікроскопом предметів, з метою визначення гранулярної структури.

Процентний розподіл олова на кількість предметів представлений на мал. 84. Помічаємо, що олово знаходитьться у пропорції 10-30% у більшості проаналізованих предметів. Незначна зміна вмісту олова може визначати радикальну зміну властивостей металу. Таким чином, незважаючи на те, що олово є м'яким металом, через сплавлення з міддю його твердість може постійно зростати, до отримання вмісту до 15%, коли стає дуже твердим та крихким. Дані бронзи з великим вмістом олова були використані для виготовлення особливо монет або предметів, які піддавалися зношенню. Зростання кількості олова є характеристикою періоду пізньої бронзи.

Високий вміст олова у деяких предметів на поверхневому шарі (патина), може бути результатом феномену демідізації, яка відбулася протягом проходження часу, представляючи насправді ступінь корозії предмету. Компоненти ґрунту (в основному алюмінієво-силікати та фосфати) не мають прямого впливу в процес вибіркового розчинення міді та відносного збагачення оловом тонкого шару, який формує патину (Robbiola et al. – Characterisation of Passive Layers of Bronze Patinas, p.153.). Проблема корозії бронзи є дуже комплексною і на даний час не існує математичної моделі, яка б могла дозволяти обрахування складу металічної середини на основі отриманих даних через не деструктивних вимірювань на поверхні (Влад, Нікулеску 2013, с. 156).

Срібло, це найбільш спільне забруднення, появляється у концентраціях в межах від 0,04% до 1,4%. Олово знаходиться у дуже малих кількостях до 1,2%. Багаті на стибій породи були позначені на заході Трансільванії та у Західних горах (Апусень) (Кадар 2007, с. 105).

Більшість проаналізованих артефактів не містять арсен (75% з загальної кількості артефактів), його знайдено лише у 25% предметів, з середнім значенням у 0,2%.

Цинк знаходиться у пропорції 0 – 2,4% проаналізованих предметів. Хімічний аналіз деяких мідних порід з Трансільванії (Редулеску-Думітреску, 1966) для зони Мараморщіни вказує наступні показники для цинку:

Сліди кобальту та нікелю (0-0,09% Co та 0-2% Ni у проаналізованих предметах) знаходяться у більшій кількості в міді, яка добувалася з породи, ніж у рідному, ці два елементи можуть служити точними індикаторами тоді, коли бажається відрізнення між тими двома можливостями (Перніка та ін. 1997, с.121). Аналізи складу рідної міді в Румунії (Перніка та ін. 1997, с.160) показують середні значення у 0,4 ppm Co та 6 ppm Ni.

Проаналізовані артефакти були отримані з мідної породи шляхом плавлення та ліття у формах, покриті благородною патиною темно-зеленого кольору, компактною та щільно прилягаючою, що свідчить про довгий період утворення. Аналізи були проведені не деструктивними методами, а патина не була видалена. Товщина проаналізованого шару є порядком десятків мікронів, відповідно, при інтерпретації отриманих результатів потрібно врахувати і дані міркування.

Нарешті уточнюємо, що дана праця становить відображення корисності дослідження за допомогою XRF з переносним обладнанням, є аргументом на користь аналізу матеріальної структури для доповнення обсягу інформації стосовно спадщини. Отримані результати потрібно все-таки перевірити, доповнювати та деталізувати іншими методами дослідження, оскільки жодний метод не забезпечує розширеній аналіз спадщини. Інструментальні методи аналізу приносять нові інформації або доповнення, уточнення, які дозволяють ведення діалогу та наукової аргументації абсолютно необхідними у просторі оцінки матеріальної та національної спадщини та міжнародного наукового діалогу.

## Bibliografie

- Vlad, Ana Maria, Niculescu, Gheorghe, *Metode Instrumentale de Analiză în Artă și Arheologie*, Editura Performantica, Iași, 2013  
T., Bader, *Depozitul de bronzuri de la Domănești, în Satu Mare Studii și Comunicări 1969*.  
M., Kadar, *Începuturile și dezvoltarea metalurgiei bronzului în Transilvania*, 2007.  
D., Rădulescu, R., Dumitrescu, *Mineralogia topografică a României*, București, 1966.  
Robbiola et al. - *Characterisation of Passive Layers of Bronze Patinas*, p.153, [https://hal.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/975715/filename/94Robbiola-European\\_Fed\\_Corrosion\\_12-Characterisation\\_of\\_passive\\_layers\\_of\\_bronze\\_patinas\\_Cu-Sn\\_alloys\\_in\\_relation\\_with\\_the\\_tin\\_content\\_of\\_the\\_alloy-LR.pdf](https://hal.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/975715/filename/94Robbiola-European_Fed_Corrosion_12-Characterisation_of_passive_layers_of_bronze_patinas_Cu-Sn_alloys_in_relation_with_the_tin_content_of_the_alloy-LR.pdf), din data de 19.01.2015