

# Materiálové analýzy středověkých mincí a jejich interpretace

Lukáš Richtera

Česká numismatická společnost,  
z.s. pobočka Pražské groše

Přednáškový sál č. 102 v historické budově  
Národního muzea  
7. února 2022 v 17:30



NÁRODNÍ  
MUZEUM



- zjištění ryzosti zkoumaných ražeb
- zjištění složení podezřelých ražeb (falza, napodobeniny)
- zjištění technologických postupů (výroba slitiny, ražba)
- zjištění složení korozních produktů
- zjištění minoritních prvků (zdroj suroviny)
- dokumentace aktuálního stavu mince
- zhodnocení následků čištění / konzervace



*pocínované falzum feniku CNA: I B194 z vídeňské  
mincovny, raženého za Albrechta I. (1282–1298)*

- celé mince
- zlomky
- korozní produkty
- povrchové úpravy (pokovení, lakování)
- dodatečné úpravy (např. cizelování)
- roztoky po čištění / desalinaci
- další předměty / materiály
  - keramika
  - textilie
  - raznice
  - cizura
  - další materiály



- destruktivně / nedestruktivně
- kvantitativně / semikvantitativně / kvalitativně
- povrchově / objemově (celkově)
- reprodukovatelně (uvádět podmínky měření)
- statisticky správně (znát chybu měření)
- zachovat materiál pro budoucí analýzy
- uchovat použité vzorky (např. výbrusy, roztoky)



*falzum míšeňského helmového groše*



10 mm

*vzorek širokého feniku z nálezů Ladná*

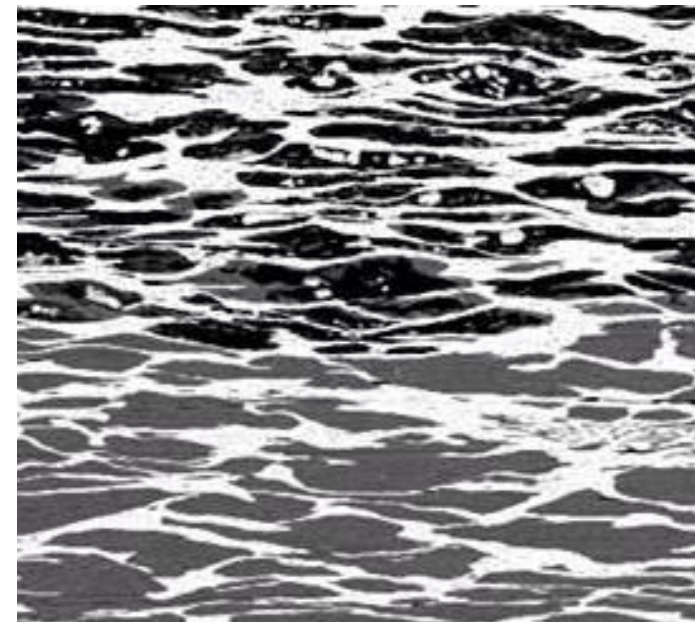
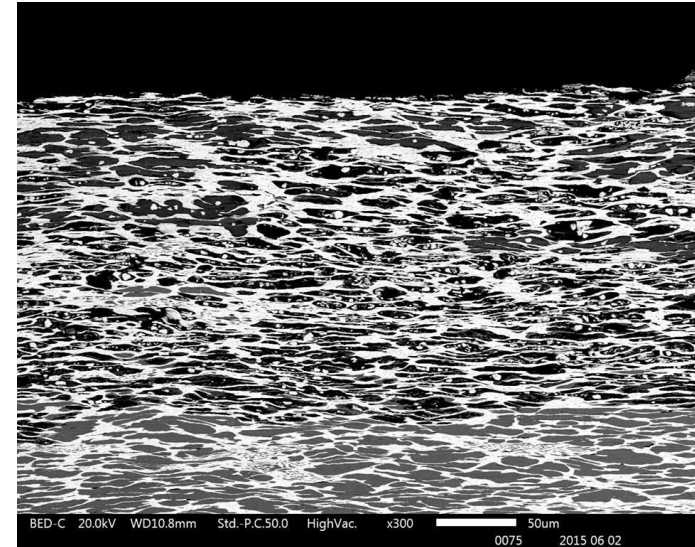
- Výsledky analýz interpretovat:
- s ohledem na podmínky / limity měření
  - s ohledem na limity metody
  - s ohledem na složení / povahu vzorku
  - bez ohledu na „staleté pravdy“

- Vyhnout se:
- opakování zažitých chybných postupů
  - používání nevhodných metod
  - nekritickému přístupu k získaným výsledkům
  - zavádějící a chybné interpretaci
  - dojmu, že „to zvládnu sám“
  - slepé důvěře v dříve publikované výsledky (většina je špatně)
  - snaze získat „přesná“ čísla

- rozptyl ve složení u více mincí téhož typu je často příliš velký – to se týká mincí starověkých, středověkých a i raně novověkých
  - lze dokázat, že i v případě mincí vyražených z téhož kusu homogenní slitiny se bude výsledná ryzost mincí lišit již hned po jejich výrobě
  - jednotlivé tavby se v rámci ryzosti (přes prováděné kontroly) od sebe rovněž mohou lišit
  - citelné rozdíly mohou být způsobeny i vlivem náhodných (neúmyslných) chyb při výrobě slitiny, nedodržování postupu, zlehčování mince apod.
  - roli může hrát i provenience (stejná mince ražená ve více mincovnách)
  - tyto rozdíly se následně v čase mohou ještě prohloubit (díky korozním procesům a čištění)



- mince, resp. její analyzovaná část, nemusí poskytovat reprezentativní výsledky díky heterogenitě bez ohledu na to, zda je analýza destruktivní nebo ne
  - povrchová vrstva (i očištěná) představuje reprezentativní část vzorku jen velmi výjimečně
  - dříve značně oblíbené odběry velmi malých objemů vzorku z hrany mince (mikroanalýza) jsou krajně nevhodným přístupem a mohou poskytnout zcela zcestné výsledky
  - v případě výrobních defektů (např. řediny, vměstky, defekty vzniklé při ražbě - zalisování jiného kovu do hmoty mince) hrozí při bodových analýzách značné zkreslení výsledků
  - v některých případech lze eliminovat nereprezentativnost jednotlivých měření dostatečným počtem měření a využitím statistiky

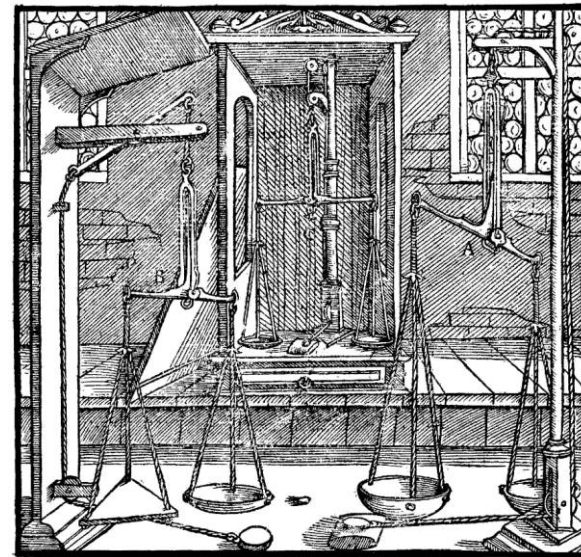


- pro chemické složení obecně platí následující
  - hlavní (majoritní) složka 2 – 100 %
  - vedlejší (minoritní) složka 0,1 – 2 %
  - stopové prvky <0,1 %
  
- koncentrace stopových prvků může být vyjadřována i v ppm či ppb (*parts per million*, resp. *parts per billion*), přičemž platí:

- $0,0001 \% = 1 \cdot 10^{-4} \% = 1/10^6$  celku = 1 ppm
- $0,0000001 \% = 1 \cdot 10^{-7} \% = 1/10^9$  celku = 1 ppb

tj.:

- $1 \text{ ppm} \approx 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
- $1 \text{ ppb} \approx 1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$



A—FIRST SMALL BALANCE. B—SECOND. C—THIRD, PLACED IN A CASE.



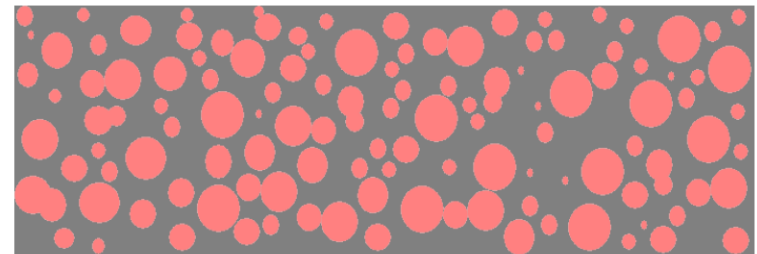
A—FURNACE IN WHICH THE AIR IS DRAWN IN THROUGH HOLES. B—GOLDSMITH'S FORGE. C—EARTHEN CRUCIBLES. D—IRON POTS. E—BLOCK.



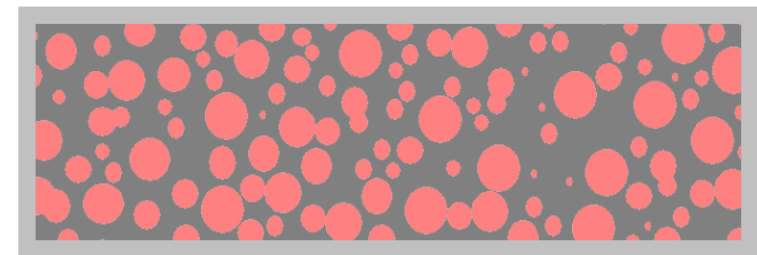
- (nejen) středověké mince nejsou z ryzího stříbra, ale obsahují stříbro smíšené s mědí
- díky omezené mísitelnosti těchto kovů vzniká nehomogenní systém, v němž je „matricí“ kov, který je v nadbytku (zjednodušeno)
- vzhled střížku byl před ražbou běžně vylepšován technologií bělení ve vinném kameni, bělení mělo i praktické aspekty (povrchová ochrana před korozí) i čistě zjištné (materiál mince se zdál mnohem kvalitnější)



*S ryzím stříbrem se u středověkých mincí neseťkáváme*

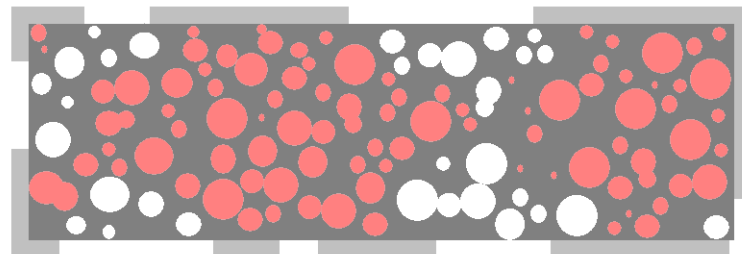


*Již jen několik % mědi vede ke vzniku nehomogenit*

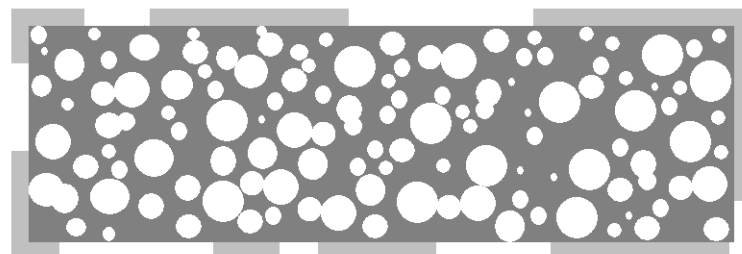


*Bělením se vytvoří na povrchu vrstva čistého stříbra*

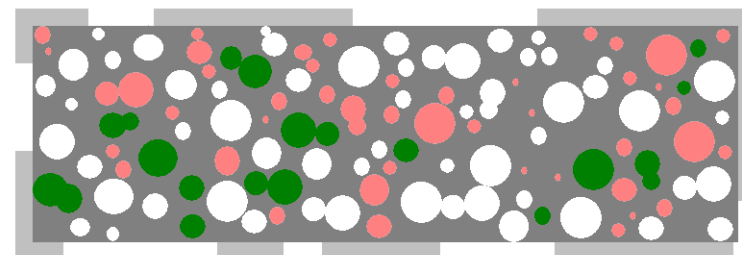
- poškození povrchové vrstvy vede k rychlejší ztrátě mědi (paradox - ryzost se zvyšuje)
- v extrémním případě je výsledkem křehká porézní (houbovitá) stříbrná hmota, jakékoliv analýzy, včetně destruktivních, vykazují vysoký podíl stříbra (obvykle cca 95 %)
- reálné vzorky obvykle lépe vystihuje poslední uvedené schéma (obsažena je zbytková měď i různé korozní produkty), nedestruktivní kvantitativní analýza takových vzorků je v podstatě nereálná (každá mince je jiná)



*Vlivem koroze klesá obsah mědi, zvyšuje se ryzost*

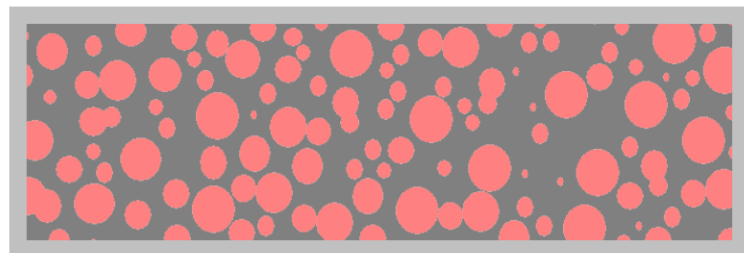


*Kompletní ztrátou mědi vzniká téměř ryzí stříbro*

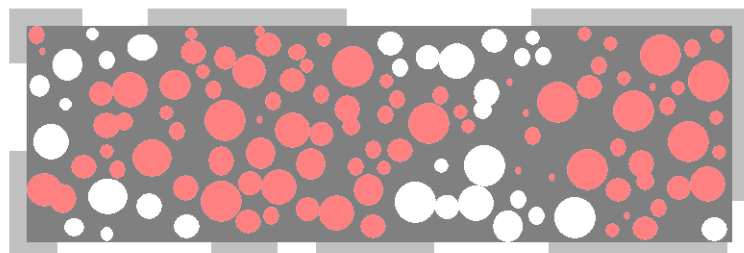


*Reálné vzorky běžně obsahují i korozní produkty*

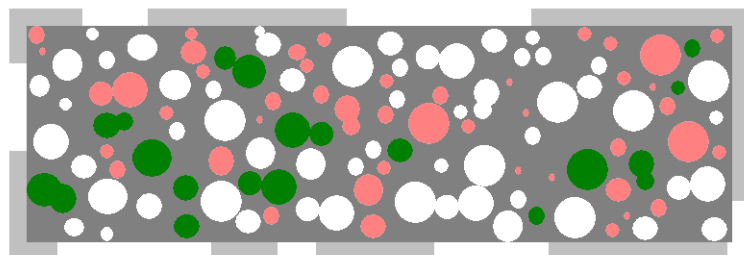
- co tedy obvykle analýzou zjistíme?
- pomineme-li ve většině studií obvyklé nepochopení nehomogenity složení mincí, je druhou nejčastější chybou nepochopení rozdílu mezi původním a aktuálním složením mince
- výsledkem všech konvenčně prováděných analýz je aktuální složení (ryzost) nikoliv složení původní



*Toto je původní stav mince a složení, které nás zajímá*



*V „lepší“ případě jsou studované mince v tomto stavu*



*Reálné vzorky běžně obsahují i korozní produkty*



*Moravský denár fenikového typu Přemysla Otakara II. (typ Cach 973)*

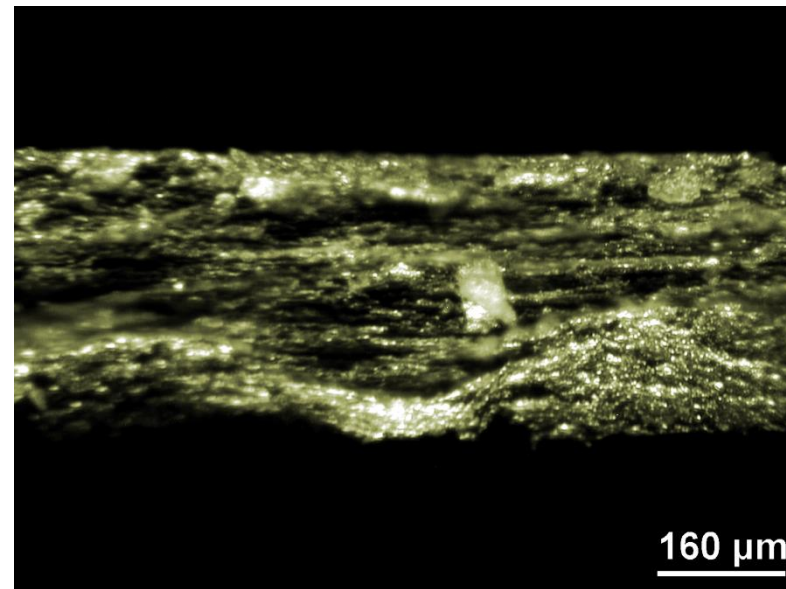
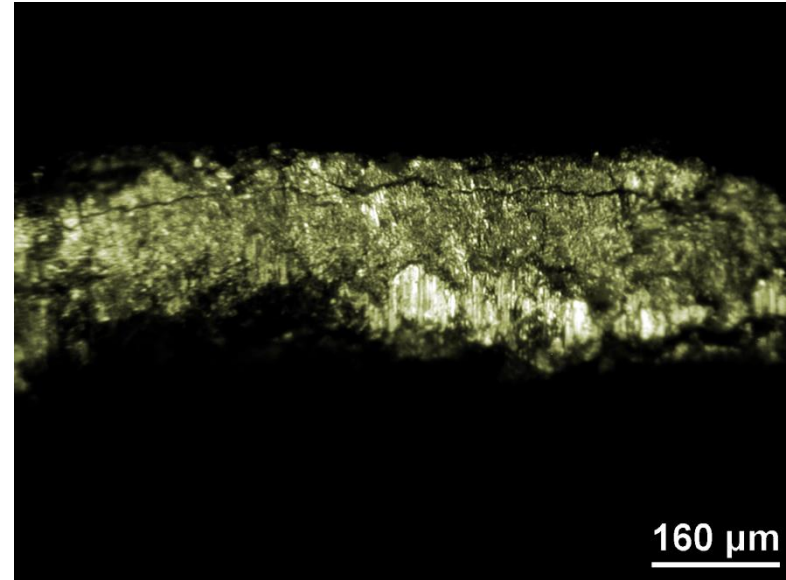


*Moravský denár fenikového typu Přemysla Otakara II. (typ Cach 973)*

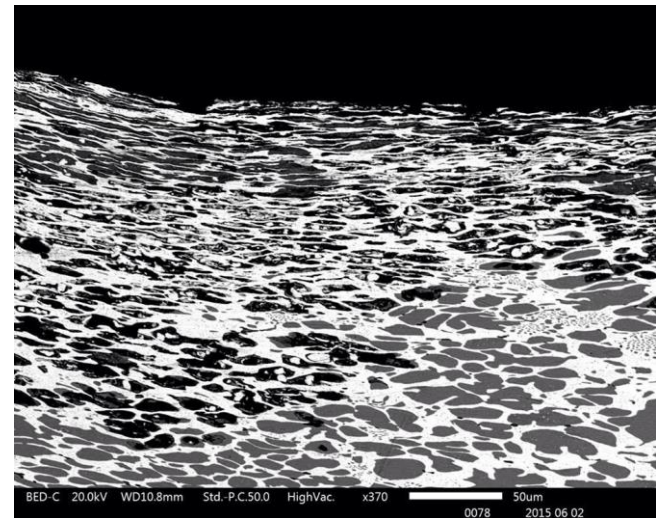
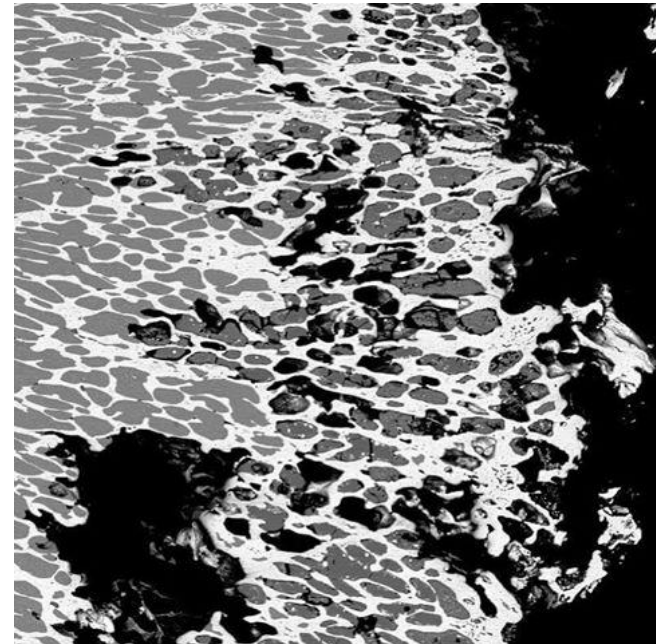
- RFA analýza poukazuje na přítomnost vysokého množství stříbra (u všech mincí v nálezů bez ohledu na jejich vzhled - cca 93 – 95 % Ag)
- totožné výsledky poskytuje EDS analýza (s ohledem na schopnost zabrat menší plochu výsledky pouze vykazují větší rozptyl - cca. 86 – 94 % Ag)
- volumetrické stanovení stříbra dle Volharda ukazuje na ryzosti 83 – 95 % Ag)
- klasické hydrostatické stanovení selhává...



- optickým mikroskopem lze ve zlomcích pozorovat rozsáhlé hluboké praskliny i nehomogenity materiálu
- nehomogenity jsou u každé mince různého rozsahu, některé mince obsahuje již od samého počátku, jiné vznikly jako následek korozních procesů
- bez ohledu na další komplikace je evidentní, že stav mince a možnost co nejpřesnějšího stanovení ryzosti komplikuje již samotná technologie výroby střížku

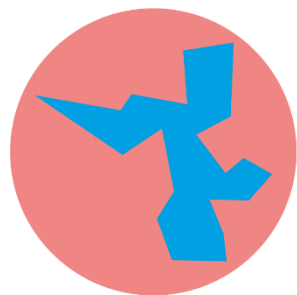


- dokonce ani mince téhož typu / varianty z jednoho nálezu, které měly původně stejnou ryzost, nemusí mít aktuální ryzost identickou
- roli hrají korozní procesy, i u mincí stejného složení mohou probíhat v jiném rozsahu díky
  - odlišnému prostředí
  - přítomnosti defektů či mechanickému poškození
  - odlišné struktuře slitiny (velikost jednotlivých fází apod.)
  - odlišnému povrchu (poměru průměru a tloušťky mince)

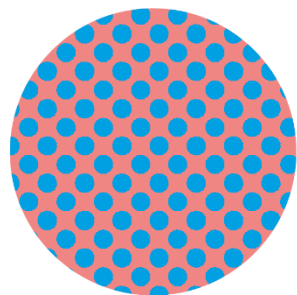




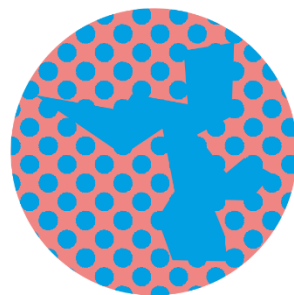
- studium falz, tj. studium pokovení nebo jeho zbytků, rovněž není triviálním problémem a vyžaduje často možnost přesného výběru místa či dokonce prvkové mapování
- bez možnosti přesného výběru nelze spolehlivě rozlišit řadu případů:



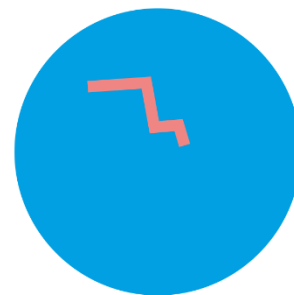
a



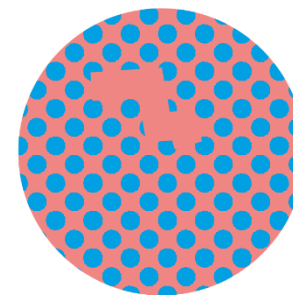
b



c



d



e

*Modelová situace k demonstraci schopnosti konkrétních analytických metod správně odhalit skutečnou situaci na povrchu falza. Význam jednotlivých schémat, v nichž měď je znázorněna růžovou barvou a cín barvou modrou:*  
**a)** měděné jádro se zbytkem pocínování; **b)** jednotlivý bronzový povrch; **c)** bronzový střížek/povrch se zbytkem pocínování; **d)** poškozený cínový povrch odhalující měděné jádro; **e)** poškozený bronzový (intermetalický) povrch odhalující měděný střížek

- do roku 1930 byly využitelné pro kvantitativní analýzu mincí v podstatě jen vážková a odměrná analýza a elektroanalýza
- výsledkem vývoje těchto technik jsou mikroanalýza a ultramikroanalýza
- pro potřeby studia numismatického materiálu je nutné dodržet určitá pravidla, mají-li tyto přístupy mít skutečně charakter kvantitativních analýz (což se běžně neděje)



- jedná se o klasické přístupy, jako v analytické chemii, lze provádět i orientačně (pro kvalitativní stanovení), v mikroskopických množstvích i pod mikroskopem (nutno vzít v úvahu možné poškození povrchu mince)
- typicky např. stanovení stříbra (kvantitativní) nebo důkaz rtuti (kvalitativní), jedná se tedy o klasické selektivní reakce (pro určitou skupinu iontů) nebo specifické (pro určitý ion)
- reakci lze provést na malém množství vzorku v plameni, nebo pod mikroskopem na podložním sklíčku (např. důkaz uhličitánů)



- běžně lze bez obtíží provést klasické kvantitativní stanovení kationtů (stříbra, mědi, olova, železa) a aniontů (chloridy a sírany)
- analyzované množství vzorku musí být takové, aby chyba při jeho navažování a dalším zpracování neznehodnotila výsledek prováděné analýzy (tj. je třeba znát dopředu chybu stanovení) – jinak nemá smysl analýzu provádět
- zároveň musí být množství natolik velké, aby se statisticky eliminovaly nehomogenity (odvrtávání malého množství kovu z hrany, výběr zlomků apod. nepředstavují v tomto ohledu šťastnou volbu odběru vzorku)
- stanovení téhož vzorku je nutné alespoň 3× zopakovat
- uvedená podmínka za normálních okolností znamená analyzovat pokud ne celou, tak alespoň významnou část mince (např. 1/8 či 1/4)

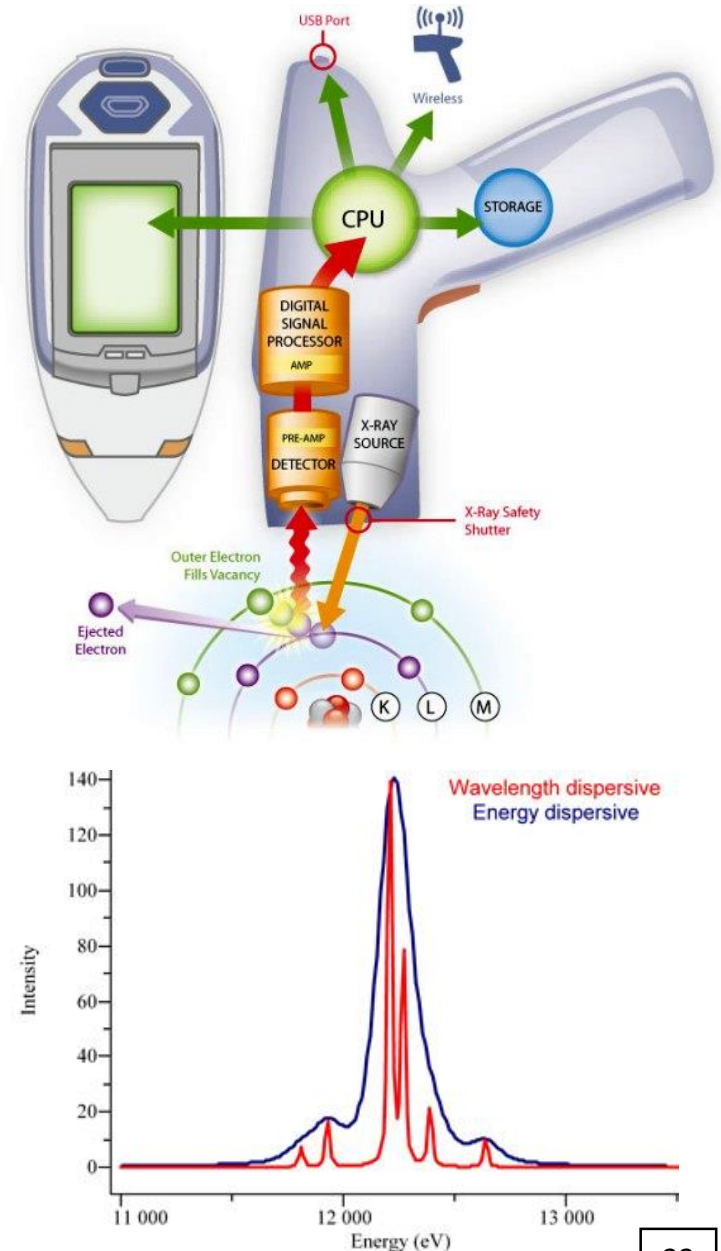


- „běžně“ využitelné metody elementární analýzy (bez nároku na úplnost):
  - elektroanalytické metody
    - potenciometrie, voltametrie, ampérometrie
    - coulometrie, konduktometrie
    - polarografie
  - fotometrické metody
    - spektrofotometrie (UV/VIS)
    - plamenová fotometrie
  - atomová (optická) emisní spektroskopie (AES, OES)
    - laserová spektrální mikroanalýza LMA
    - optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-AES, ICP-OES)
  - atomová absorpční spektrofotometrie (AAS)
  - rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)
    - vlnově dispersní (WD-XRF)
    - energiově disperzní (ED-XRF)
  - energiově disperzní spektrometrie (EDS) a vlnově disperzní spektrometrie (WDS)
  - neutronová aktivační analýza (NAA)
  - metody emise rentgenového záření
    - elektronová mikrosonda (EPMA)
    - emise rentgenového záření buzená protony (PIXE)

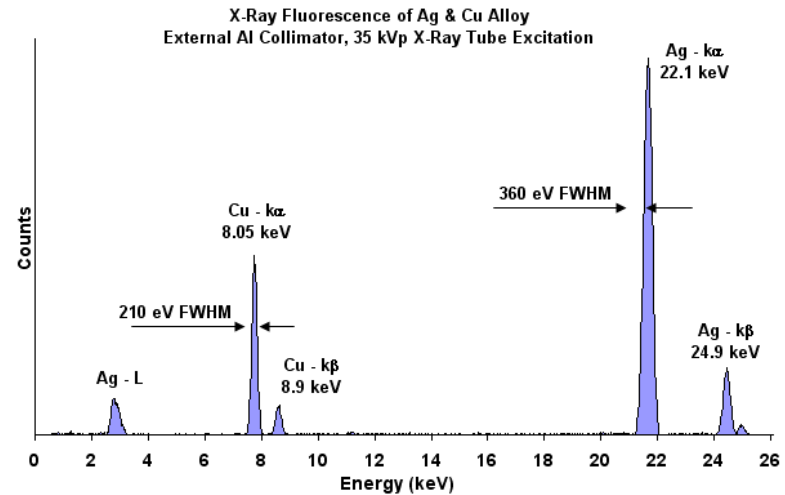
- „běžně“ využitelné metody fázové analýzy (bez nároku na úplnost):
  - rentgenová difrakce (XRD) (práškové metody)
  - infračervená spektroskopie (IR) / mikroskopie
  - Ramanova spektroskopie (RA) / mikroskopie
  - Mössbauerova spektroskopie
  - fotoelektronová spektroskopie (ESCA)
  - termická analýza (TA)
    - diferenční termická analýza (DTA)
    - termogravimetrická analýza (TG)



- rentgenová fluorescenční analýza (X-Ray Fluorescence, XRF nebo RFA, Rentgen Fluorescence Analysis, užívá se i zkratk EDXRF, WDXRF, XRFA)
- principem je interakce rtg. záření se zkoumaným vzorkem, dochází k vyražení elektronu z jedné z vnitřních slupek atomu zkoumané látky
- následně dojde k přesunu elektronu z vyšších energetických hladin a vyzáření sekundárního rtg. záření, charakteristického pro daný prvek



- předností RFA je nedestruktivnost a poměrně vysoká citlivost (již od obsahu desetitisícin procenta) - metoda je vhodná k současné analýze obsahu jak stopových tak i hlavních matričních prvků
- nevýhodou běžně používaných technik RFA je nemožnost přesnějšího výběru konkrétní pozice, tuto nevýhodu řeší RFA techniky využívající kapilární optiku (prostorové rozlišení analýz dosahuje v řádu desítek mikrometrů), ale rozlišení SEM/EDS stále nedosahují





- je vhodné mít představu o tzv. efektivní tloušťce vrstvy  $d_{99,9}$ , tj. o hloubce, z níž pochází 99,9 % fluorescenčního záření
- $d_{99,9}$  je obvykle 10–100  $\mu\text{m}$ , pro slitiny Ag/Cu je to okolo 20–30  $\mu\text{m}$  (u EDS  $< 3 \mu\text{m}$ , tedy cca 10× méně)
- pokud je tloušťka analyzované vrstvy  $d_{vrstvy} > d_{99,9}$ , pak je měřena pouze analyzovaná vrstva, v opačném případě je výsledek analýzy ovlivněn i složením jádra mince

$$d_{99,9} = \frac{6,91}{\frac{\mu_{\lambda_{prim}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\lambda_A}}{\sin \psi}}$$

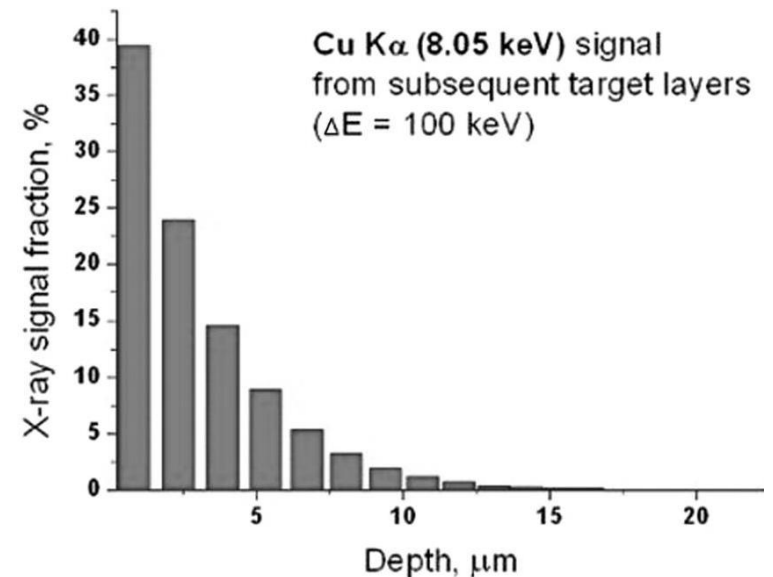
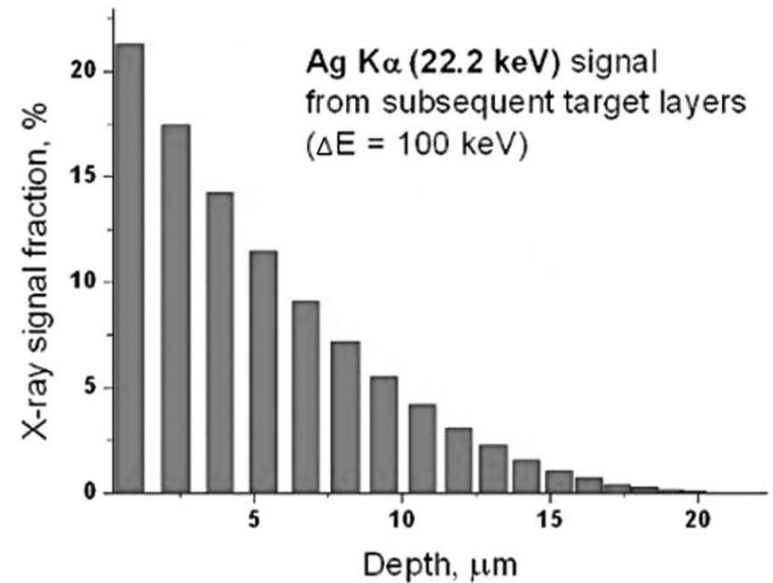
pro  $\varphi$  a  $\psi = 45^\circ$  platí:

$$d_{99,9} = \frac{6,91 \cdot \sin 45^\circ}{\mu_{\lambda_{prim}} + \mu_{\lambda_A}} = \frac{4,9}{\mu_{\lambda_{prim}} + \mu_{\lambda_A}}$$

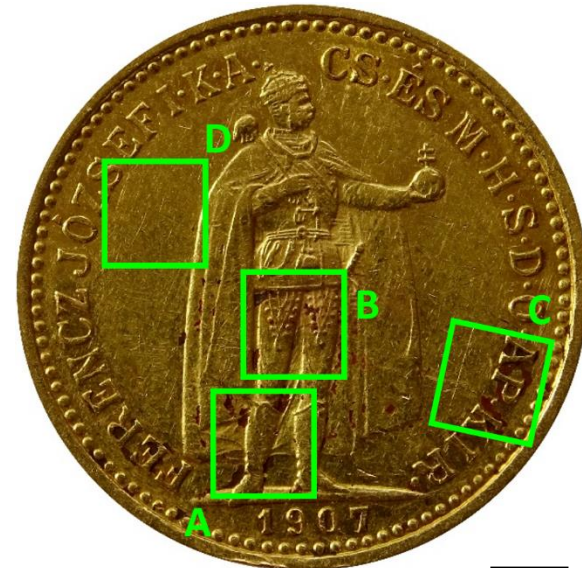
kde  $\mu_{\lambda_{prim}}$  je lineární absorpční koeficient budícího záření,  $\mu_{\lambda_A}$  je lineární absorpční koeficient analytické čáry fluorescenčního záření,  $\varphi$  je úhel dopadu primárního záření a  $\psi$  je výstupní úhel fluorescenčního záření

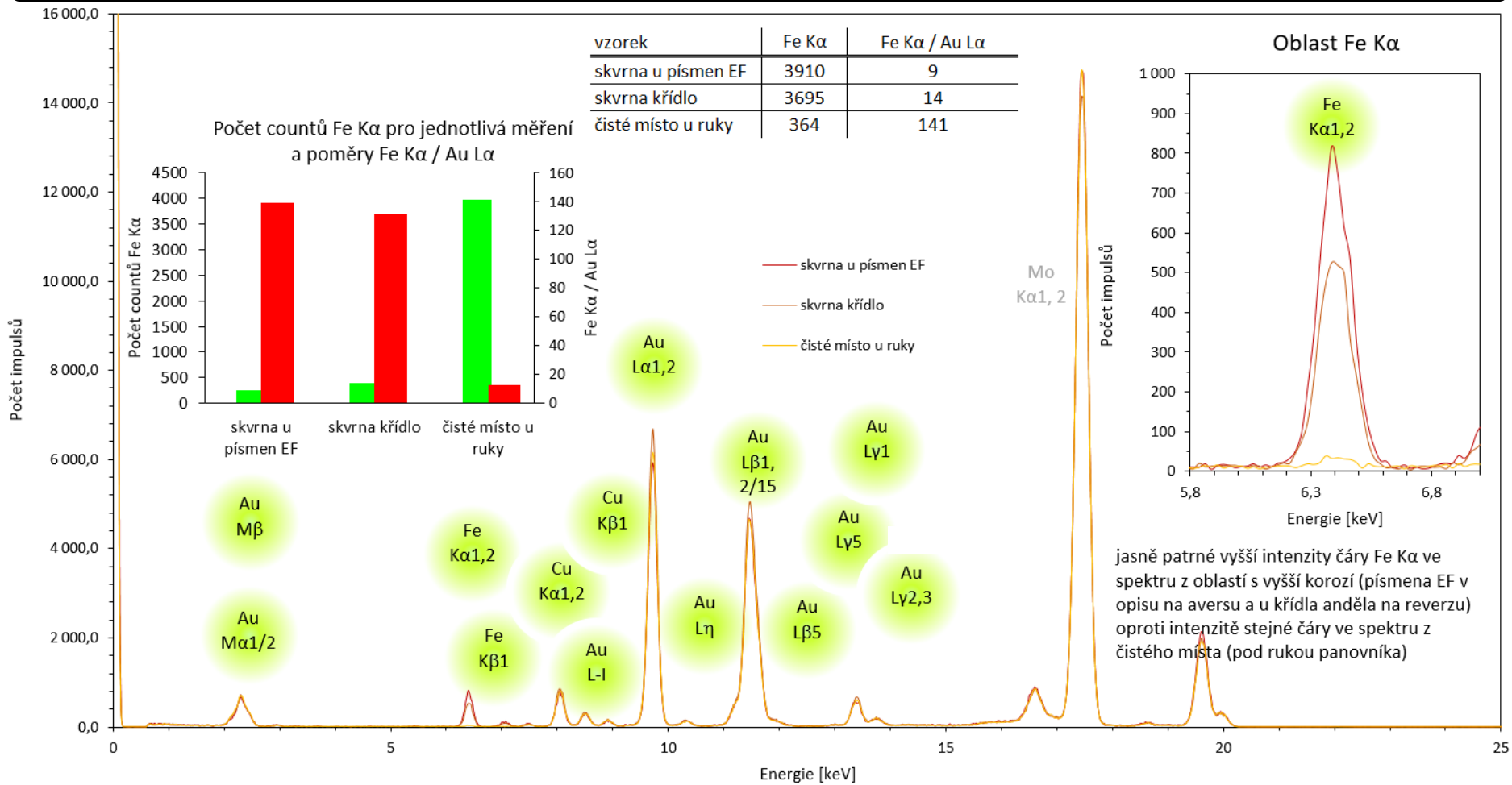
platí, že 50 % záření pochází z  $1/10 d_{99,9}$ , 0,7 % z  $1/1000 d_{99,9}$ , výsledky analýzy jsou značně ovlivněny složením především horní části efektivní tloušťky vrstvy

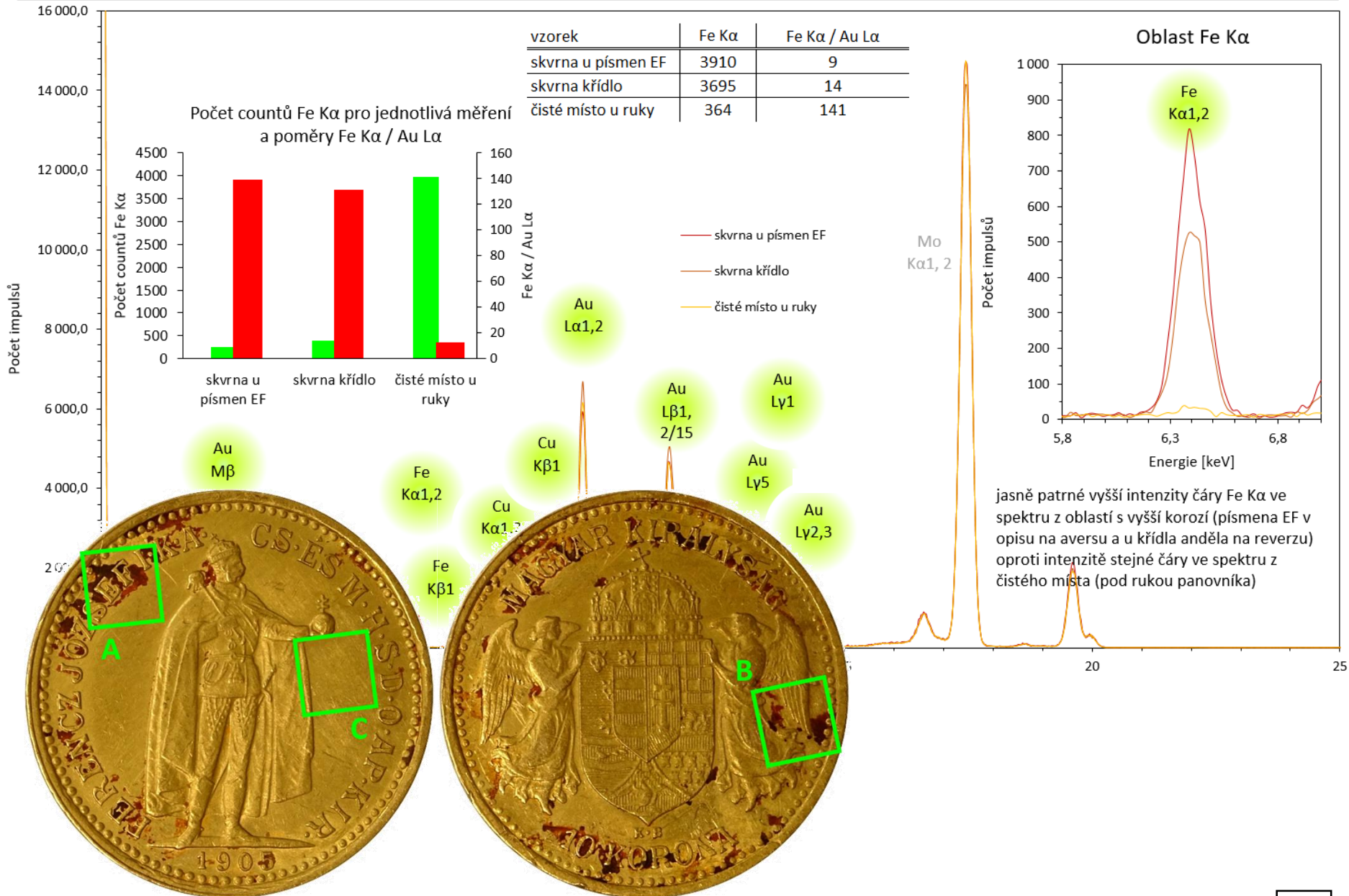
- z uvedeného je zřejmé, že povrchová vrstva bohatší na stříbro výrazně navyšuje zjištěnou koncentraci Ag (až o desítky %)
- efektivní tloušťka je vyšší pro Ag než pro Cu (u EDS je to opačně – viz dále)
- výsledky RFA analýzy ovlivňuje i velikost jednotlivých fází ve slitině
- přítomnost různých minerálů (korozních produktů), resp. jejich modifikací, rovněž ovlivňuje výsledek RFA analýzy

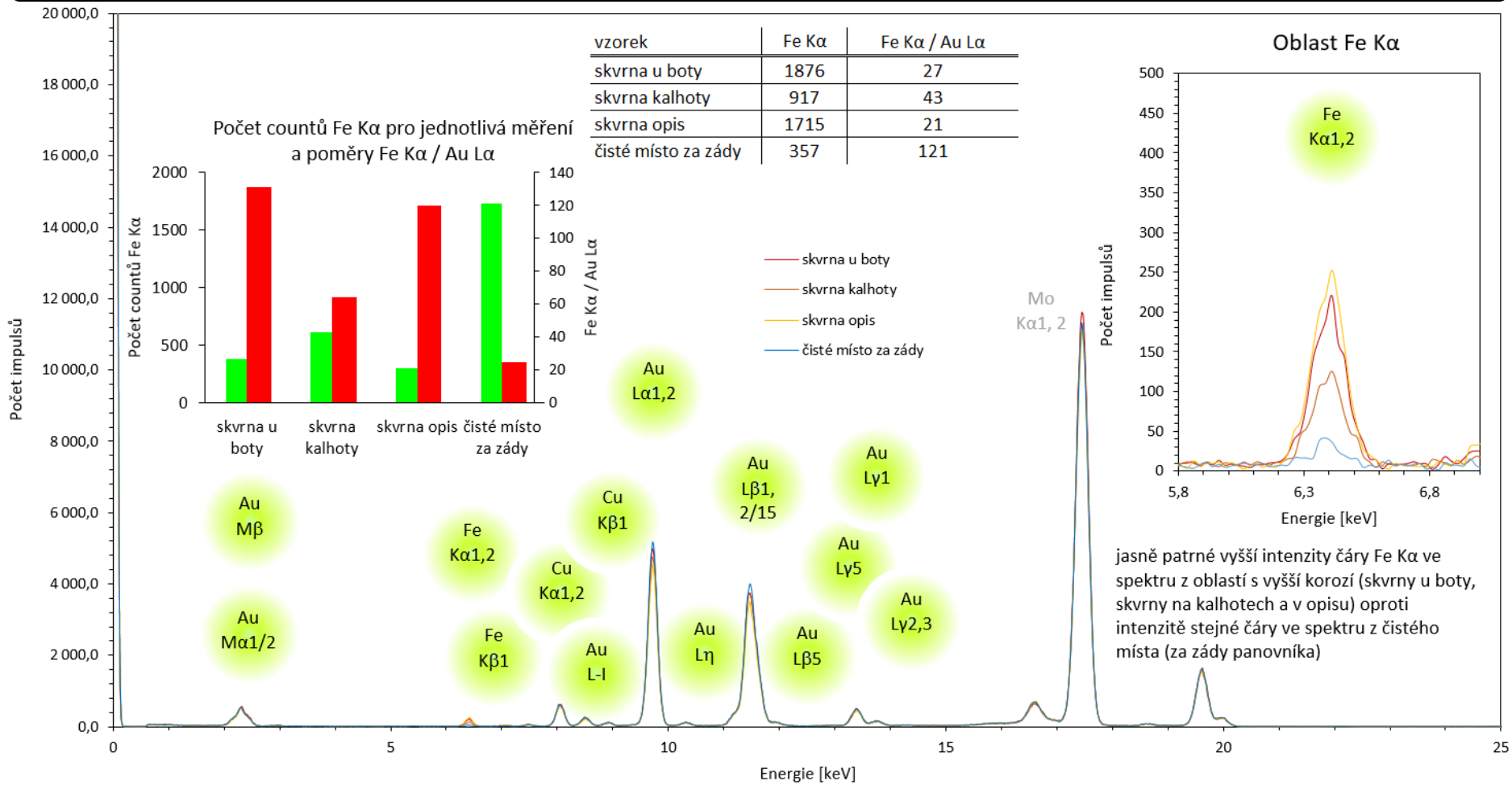


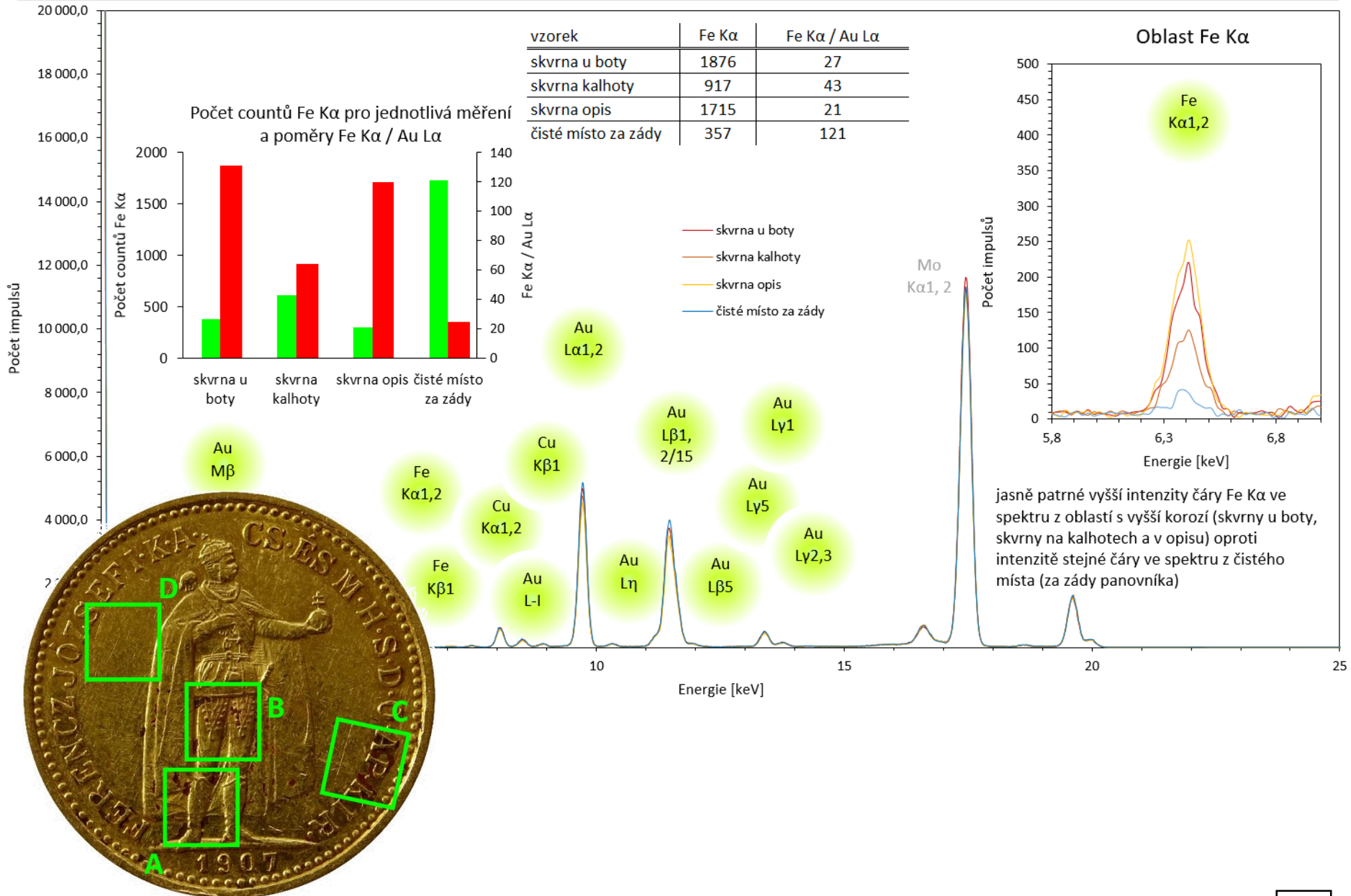
- měřenou oblast lze vymežit pomocí vhodné clonky a tím zvýšit relativní intenzitu minoritně zastoupených prvků v porovnání s oblastí, kde se tyto prvky nevyskytují
- použito např. pro identifikaci prvkového složení korozních skvrn na zlatých mincích
- uvedený postup je levnější a rychlejší alternativou k prvkovému mappingu (EDS), lze provést na stolním i přenosném přístroji (eliminují se dohady o přesnosti zaměření kamery – pokud jí je přístroj vůbec vybaven)











- k analýze předloženo torzo pražského groše podezřelé fabriky a s nízkou hmotností (1,85 g)
- výsledky XRF z puncovního úřadu:

Ag	593/1000
Cu	314/1000
Pd	37/1000
Re	49/1000
Ge	2/1000

- ve skutečnosti nalezeno (averz, resp. reverz):

Ag	813/1000	772/1000
Cu	76/1000	117/1000
Hg	85/1000	82/1000
Pb	3/1000	3/1000

- ve spektru se nenacházejí linie Pd, Re a Ge, naopak linie Hg a Pb nepřirazené – chybný algoritmus





	hmotnost [g]	ryzost [%]	hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	průměr [mm]	tloušťka střížku [mm]	průnik EDS* [μm]	průnik EDS [% tloušťky]	průnik RFA** [% tloušťky]
denár (před rokem 1050)	1,05	96,5	10,431	19	0,36	1,58	0,44	6
denár (po roce 1080)	0,58	49,4	9,613	16	0,30	1,71	0,57	7
denár (po roce 1107)	0,30	18,0	9,111	14	0,21	1,80	0,84	9
brakteát velký (okolo r. 1230)	1,0	95,0	10,405	41	0,07	1,58	2,17	27
brakteát střední (okolo r. 1270)	0,75	85,0	10,234	28	0,12	1,61	1,35	17
brakteát moravský (okolo r. 1260)	0,39	85,0	10,234	16,8	0,17	1,61	0,93	12
denár fenikový (po roce 1270)	0,35	70,0	9,973	13,0	0,26	1,65	0,62	8
parvus (okolo r. 1300)	0,51	54,4	9,700	15,5	0,28	1,69	0,61	7
groš (okolo r. 1300)	3,76	93,3	10,376	27,8	0,60	1,58	0,27	3
groš (okolo r. 1540)	2,64	42,2	9,490	26,0	0,52	1,73	0,33	4
bílý peníz (okolo r. 1500)	0,38	40,7	9,464	13,5	0,28	1,74	0,62	7
černý peníz (okolo r. 1500)	0,36	18,8	9,122	12,0	0,35	1,80	0,52	6
tolar (okolo r. 1550)	29,23	93,1	10,373	39	2,36	1,58	0,07	1
malý groš (okolo r. 1580)	1,055	39,1	9,437	16,5	0,52	1,74	0,33	4

\* výpočet dle  $x(\mu\text{m}) = 0,1 E_0^{1,5}/\rho$  (pro  $E_0 = 30 \text{ keV}$ )

\*\* předpokládaný průnik RFA 20 μm (50 % informace pochází z horních cca 2–3 μm)

EDX  
(1,58  $\mu\text{m}$   
0,44 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
6 %)



*Denár, Boleslav I. (935–972)*

EDX  
(1,80  $\mu\text{m}$   
0,84 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
9 %)

idealizovaná tloušťka mince  
0,36 mm / 360  $\mu\text{m}$



*Denár C.572, Soběslav I. (1125–1140)*

EDX  
(1,58  $\mu\text{m}$   
2,17 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
27 %)



*Velký brakteát C.749, Václav I. (1230–1253)*

idealizovaná tloušťka mince  
0,07 mm / 70  $\mu\text{m}$

EDX  
(1,61  $\mu\text{m}$   
1,35 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
17 %)



idealizovaná tloušťka mince  
0,12 mm / 120  $\mu\text{m}$

*Střední brakteát C.843, Přemysl Otakar II. (1253–1278)*

EDX  
(1,65  $\mu\text{m}$   
0,62 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
8 %)

idealizovaná tloušťka mince  
0,26 mm / 260  $\mu\text{m}$



*Moravský denár fenikového typu C.973, Přemysl Otakar II. (1253–1278)*

EDX  
(1,69  $\mu\text{m}$   
0,61 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
7 %)

idealizovaná tloušťka mince  
0,28 mm / 280  $\mu\text{m}$



*Parvus Ch.38, Václav II. (1283–1305)*

EDX  
(1,58  $\mu\text{m}$   
0,27 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
3 %)

idealizovaná tloušťka mince  
0,60 mm / 600  $\mu\text{m}$



*Pražský groš Sm.2, Václav II. (1283–1305)*



EDX  
(1,80  $\mu\text{m}$   
0,52 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
6 %)



idealizovaná tloušťka mince  
0,35 mm / 350  $\mu\text{m}$

Černý peníz, Vladislav II. Jagellonský (1471–1516)

EDX  
(1,58  $\mu\text{m}$   
0,07 %)

RFA  
(20  $\mu\text{m}$   
1 %)



idealizovaná tloušťka mince  
2,36 mm / 2360  $\mu\text{m}$

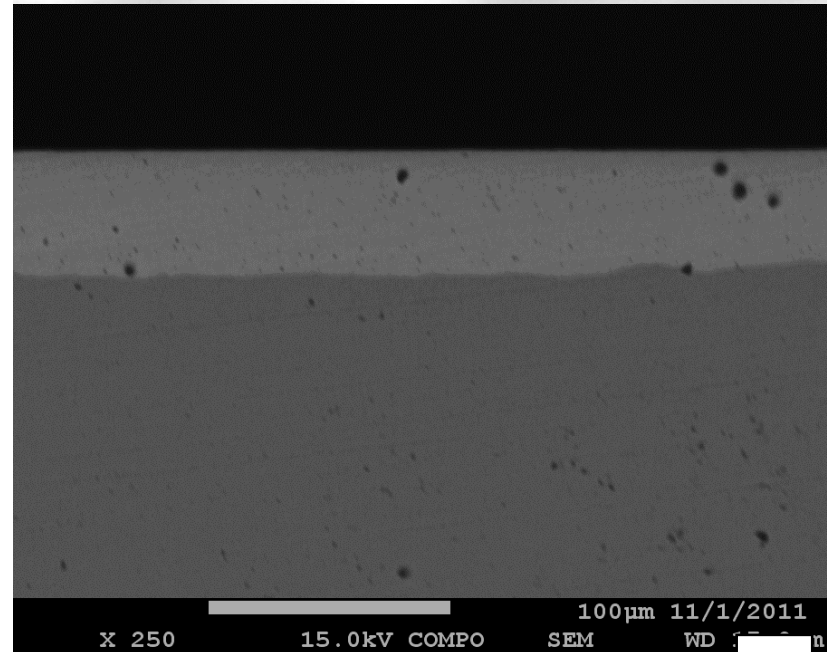
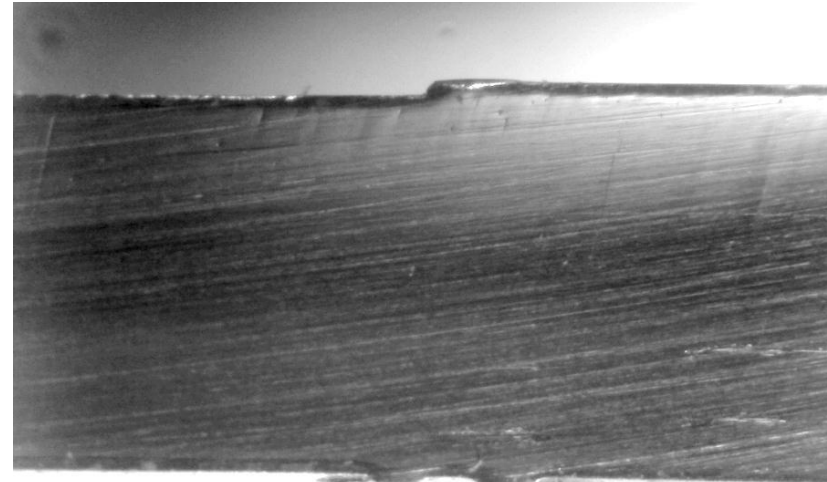
*Tolar 1548, Jáchymov-Puellacher, Hal.113, Ferdinand I. (1521–1564)*

- příklad výsledku analýzy moderní mince

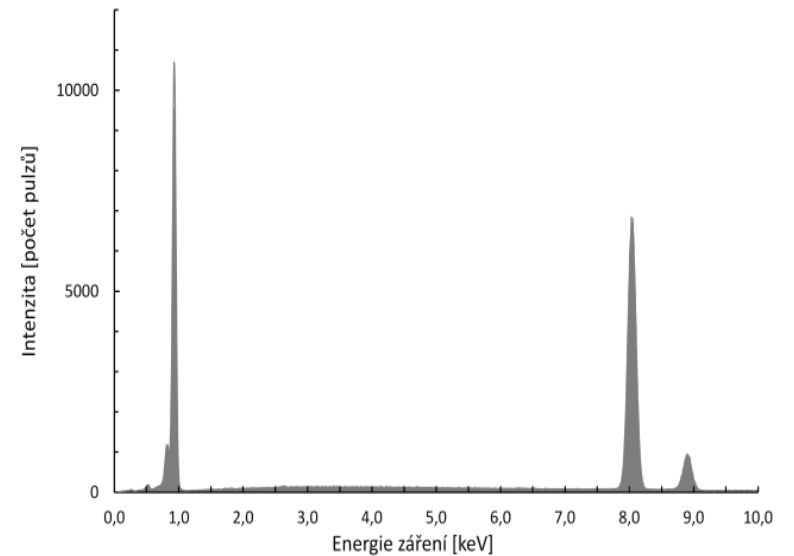
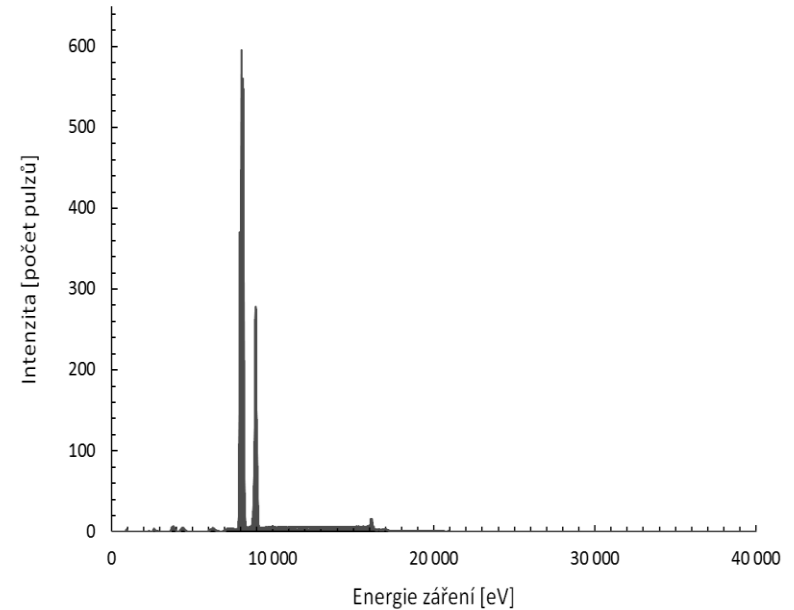


10 Kč 2008 - plátovaná ocel galvanicky pokovená mědí

- hydrostatika:  $7,9111 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , (pro srovnání  $\rho_{\text{Cu}} = 8,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $\rho_{\text{Fe}} = 7,874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
- na výbrusu je v optickém mikroskopu vidět tenká vrstva mědi (o tloušťce cca  $50 \mu\text{m}$ ) a ocelový střed
- stejnou informaci (s možností studia rozhraní) lze získat i z SEM (elektronový mikroskop)
- mince je díky ocelovému jádru magnetická



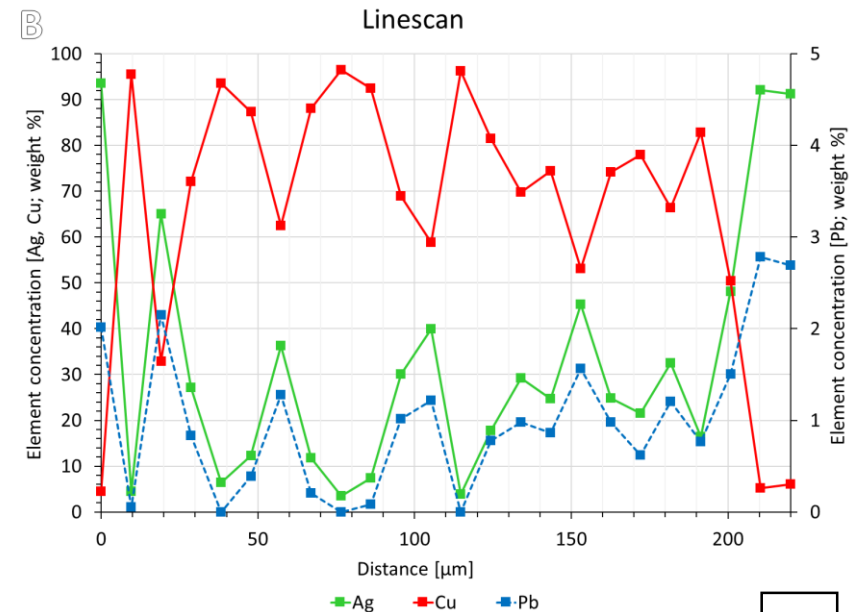
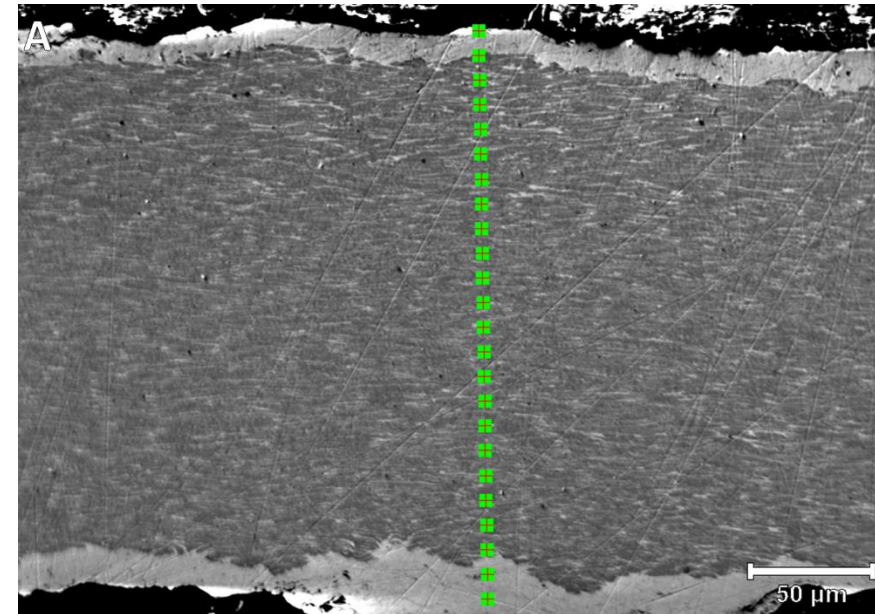
- výsledek **RFA** analýzy: **čistá měď**
- výsledek **XPS** analýzy: **čistá měď**
- výsledek **EDS** analýzy: **čistá měď**
  
- bez destruktivní zkoušky nebo znalosti systému NELZE !!! v žádném případě vyslovit závěry o složení mince
  
- podobně ani zkouška črtem by jádro z obecného kovu neodhalila
  
- ač hydrostatická zkouška nepodává vysvětlení, upozorní na očividný nesoulad



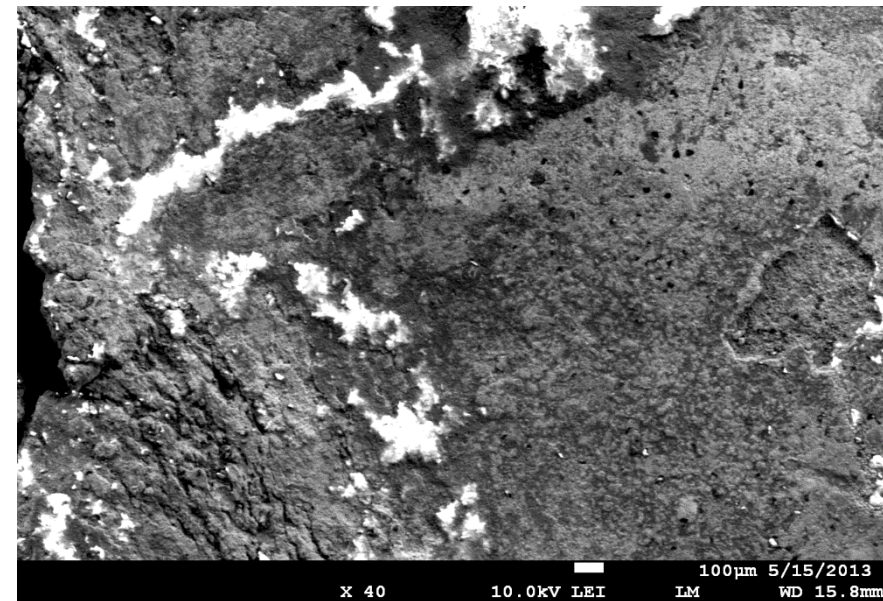
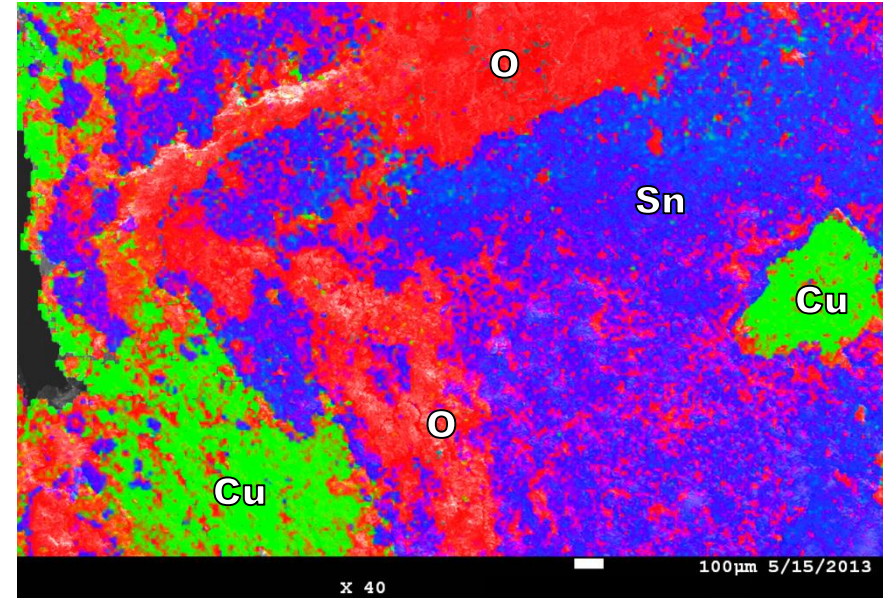
- EDS (energiově disperzní analýza) lze provádět nedestruktivně (bez úpravy vzorku), ale je výhodné ji provádět na vyleštěné rovné ploše (metalografický výbrus)
- podstatou je detekce emitovaného rtg. záření vybuzeného interakcí vzorku s urychlenými elektrony, přesné kvantitativní složení vyžaduje kalibraci a výbrus
- nevýhodou může být analýza relativně malé plochy (řádově max. jednotky  $\text{mm}^2$ ) a povrchovost (nejedná-li se např. o analýzu výbrusu), alternativou je „line scan“ a „mapping“



- „line scan“ umožňuje poměrně rychlou analýzu „napříč“ vzorkem, čímž se stírá nevýhoda analýzy malé plochy
- ukázka výbrusu provedeného na vzorku širokého feniku z nálezu Ladná
- jasně je patrná tenká vrstva téměř ryzího stříbra na povrchu vzniklá bělením (zde tloušťka cca 10–15  $\mu\text{m}$ ), jádro je tvořeno nehomogenní slitinou mědi a stříbra – zcela typická situace pro středověké ražby

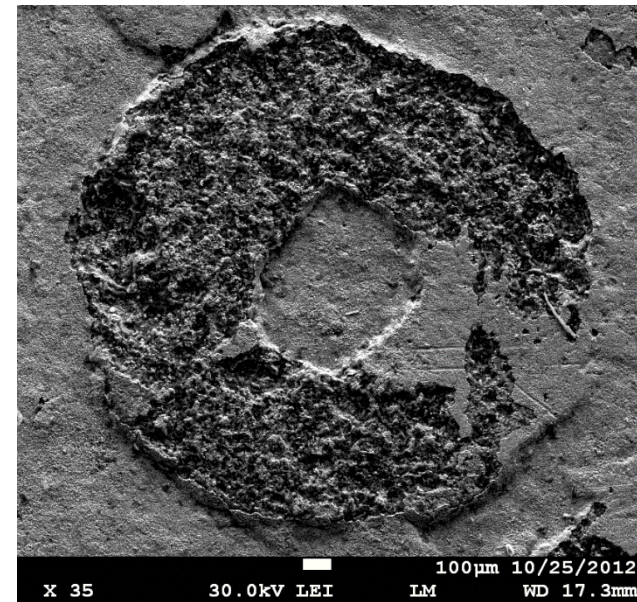
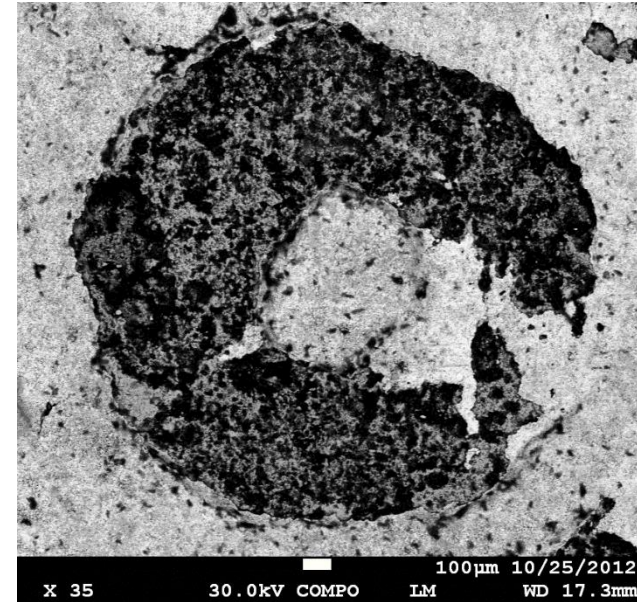


- „mapping“ je časově poměrně náročná analýza složená z jednotlivých bodových analýz (spekter)
- ukázka mappingu provedená na pocínovaném falzu vídeňského feniku CNA I B194 (foto v úvodu prezentace)
- plochy s vysokým obsahem Sn představují plochy s dochovaným pokovením, plochy s vysokým obsahem Cu odhalené jádro a plochy s vysokým obsahem O místa pokrytá korozí

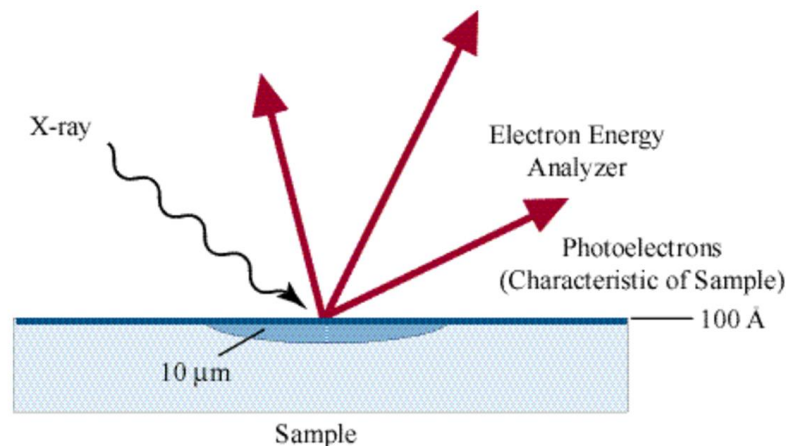




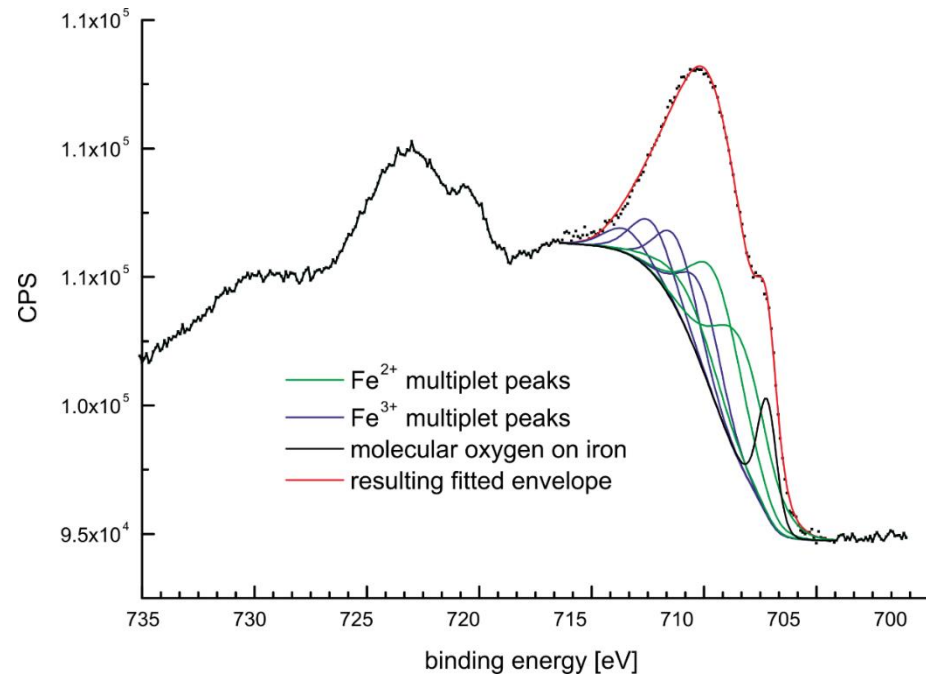
- předchozí snímky byly pořízeny pomocí SEM (elektronová skenovací mikroskopie), v režimu SEI, tj. s využitím sekundárních elektronů (SE)
- materiálový kontrast lze získat i s pomocí režimu BEI, tj. s využitím zpětně odražených elektronů (Back-scattered Electrons, BSE)
- ukázka delaminace pokovení na vystouplých plochách rozdělovacího znaménka v režimu BEI (nahore) a SEI (dole) – snímkování provedeno na amalgamačně pocínovaném falzu míšeňského groše (světlé plochy na horním snímku obsahují rtuť a cín)



- XPS analýza (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu) je jednou z nejrozšířenějších metod studia povrchů látek
- výsledkem XPS analýzy opět není analýza celé mince, ale pouze jejího velmi tenkého povrchu v řádu pouhých několika nanometrů
- principem této měřicí techniky je nepružná srážka fotonu rentgenového záření s elektronem atomu v analyzované látce a následné emise elektronu (zjišťuje se jeho energie)

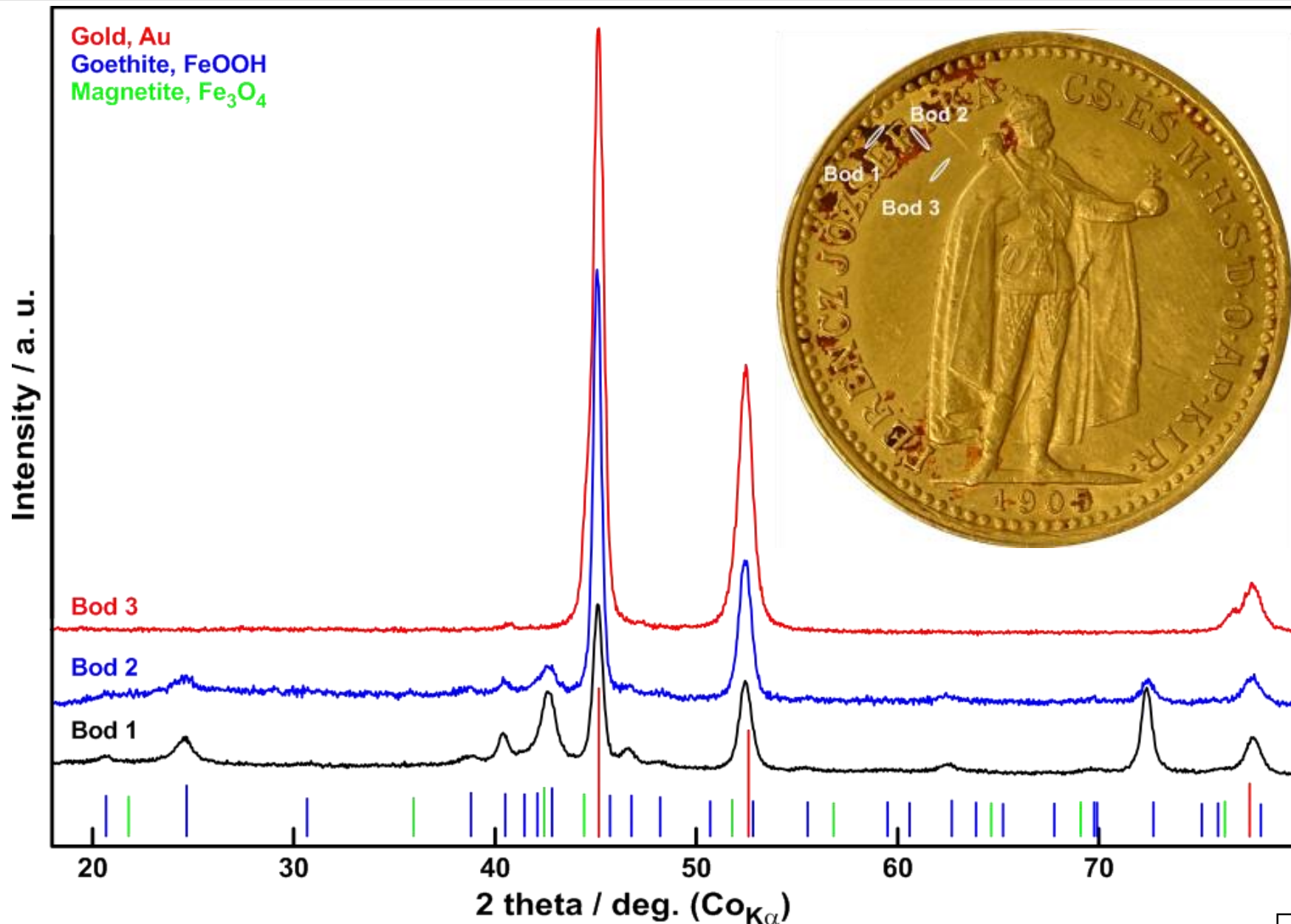


- nespornou výhodou XPS analýzy je možnost určit nejen prvkové složení, ale i oxidační stav prvků a tudíž i chemické složení zkoumaného vzorku
- velmi výhodná je tato metoda pro velmi tenké vrstvy, např. skvrny (ostatní metody nemusí být dostatečně citlivé)
- ve skvrnách zkoumaných zlatých desetikorun (viz RFA) byla prokázána přítomnost jak  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , tak i  $\text{Fe}^{\text{III}}$



- rtg. difrakce, především pak mikrodifrakce, lze s úspěchem využít pro identifikaci krystalických korozních produktů (a to i poměrně malých izolovaných ploch) nebo nehomogenit na povrchu mince
- klasické difraktometry nemají dostatečnou citlivost (tenké a drobné izolované plošky se obvykle nedaří analyzovat), navíc klasické difraktometry nedovolují výběr konkrétního místa na minci s dostatečnou přesností
- tato metoda „vidí“ pouze to, co je krystalické

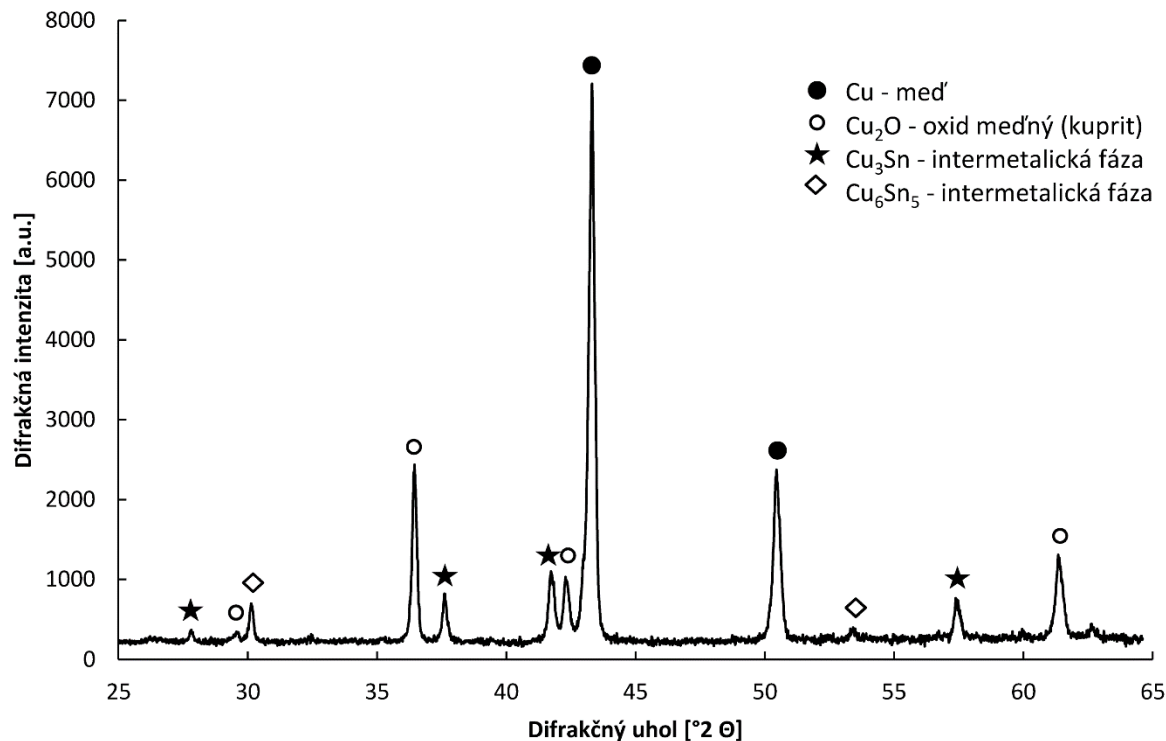




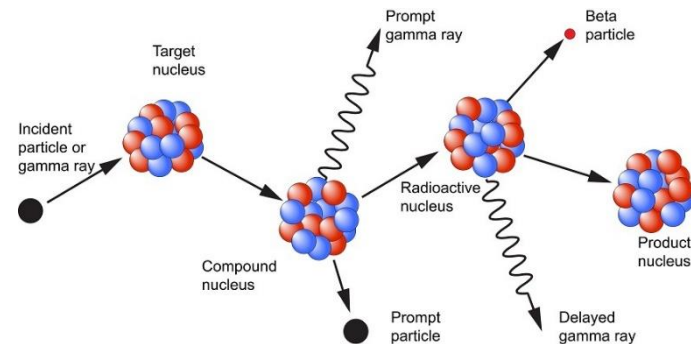
- krystalová struktura slitin se může lišit, pokud kov tuhne pomalu (odlívání do formy) a nebo je-li rychleji ochlazen a následně ražen, lze v některých případech odhalit technologii výroby falz
- XRD studie falz rakousko-uherských zlatníků (typicky ze slitiny cínu, antimonu a olova) prokázala odlišnosti některých dokonalejších exemplářů od zjevně litých falz
- existuje značné množství středověkých falz pokovených cínem, který svým stříbřitým vzhledem imituje stříbro



- pomocí XRD bylo na povrchu dobového falza uherského anonymního denáru (Huszár 167, Unger 86/83) zjištěno několik krystalických fází: Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, jejichž výskyt potvrzuje využití žárového cínování

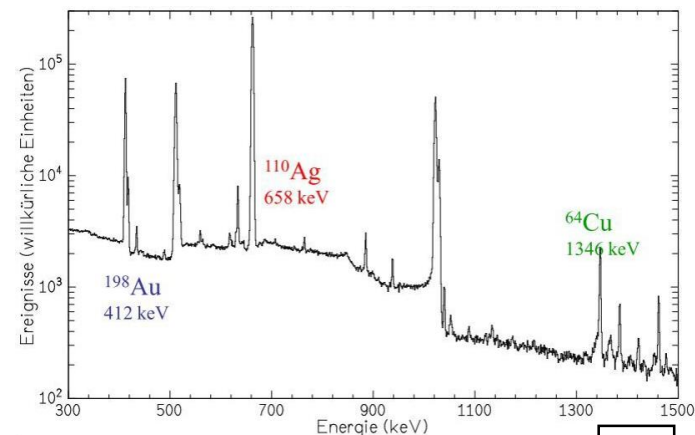


- neutronová aktivační analýza využívá interakce pomalých neutronů (z jaderného reaktoru nebo z radionuklidových neutronových zdrojů) se zkoumaným vzorkem
- po záchytu neutronů jádru prvků ze vzorku dochází k aktivaci těchto jader a ta mimo jiné vyzařují  $\gamma$ -záření (reakce  $n,\gamma$ ) – okamžité  $\gamma_P$  a zpožděné  $\gamma_D$
- s ohledem přítomnost konkrétních prvků může být aktivovaný vzorek radioaktivní dlouhou dobu po ozáření
- obecně velice citlivá metoda (ideální pro stopové prvky), všechny prvky ale stanovit nelze



H 1																	He 4														
Li 1.0	Be 100															B 10	C 1000	N 500	O 500	F 1000	Ne 100										
Na 1.0	Mg 100															Al 10	Si 1000	P 1000	S 1000	Cl 1.0	Ar 0.1										
K 10	Ca 1000	Sc 0.1	Ti 100	V 1.0	Cr 10	Mn 0.1	Fe 100	Co 1.0	Ni 100	Cu 10	Zn 10	Ga 1.0	Ge 100	As 0.01	Se 0.1	Br 0.1	Kr 1.0														
Rb 10	Sr 100	Y 100	Zr 100	Nb 1000	Mo 10	Tc 0.1	Ru 10	Rh 100	Pd 10	Ag 1.0	Cd 10	In 0.01	Sn 10	Sb 0.1	Te 0.1	I 0.1	Xe 1.0														
Cs 1.0	Ba 10	La 0.1	Hf 0.1	Ta 1.0	W 0.1	Re 1.0	Os 100	Ir 0.1	Pt 10	Au 0.01	Hg 10	Tl 10	Pb 10	Bi 10	Po 10	At 10	Rn 10														
Fr 10	Ra 10	Ac 10																													
																		Ce 10	Pr 1.0	Nd 100	Pm 0.1	Sm 0.1	Eu 1.0	Gd 10	Tb 1.0	Dy 0.1	Ho 1.0	Er 10	Tm 1	Yb 0.1	Lu 0.01
																		Th 10	Pa 1.0	U 100	Np 0.1	Pu 1.0	Am 10	Cm 10	Bk 10	Cf 10	Es 10	Md 10	Fm 10	No 10	Lr 10

■ Fast Neutron Activation Analysis  
■ Prompt Gamma Activation Analysis  
■ Thermal Neutron Activation Analysis  
■ Not done by NAA  
 \*Numbers represent ppm





- v případě analýzy mincí bylo zjištěno, že na výsledky analýzy má vliv tloušťka mince, do výpočtu je třeba zavést korekce
- stejně jako v případech předchozích analýz je však v úvahu brána aktuální hmotnost mince a zjištěný obsah stříbra (mědi)
- provedená analýza tudíž žádným způsobem nedokáže kvantifikovat chybějící měď (tj. poškození mince) a výsledkem je v nejlepším případě opět pouze aktuální, nikoliv původní ryzost mince
- nicméně tato metoda dokáže nedestruktivně stanovit celkový obsah stříbra v minci

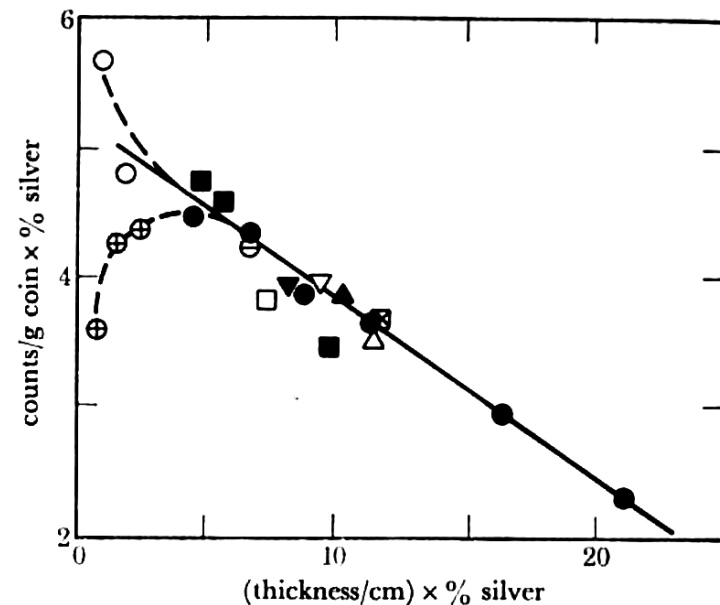
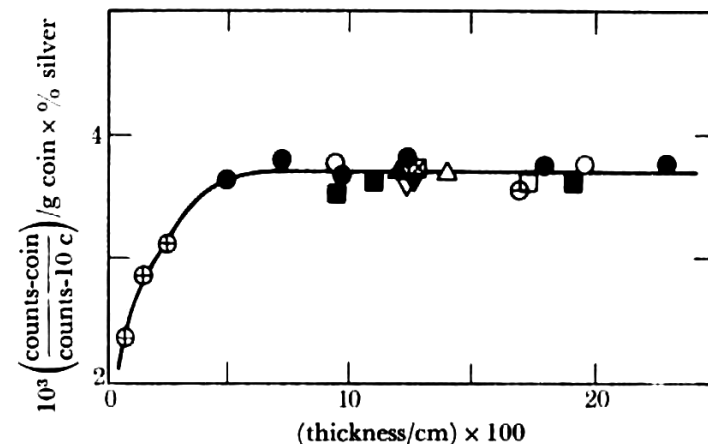
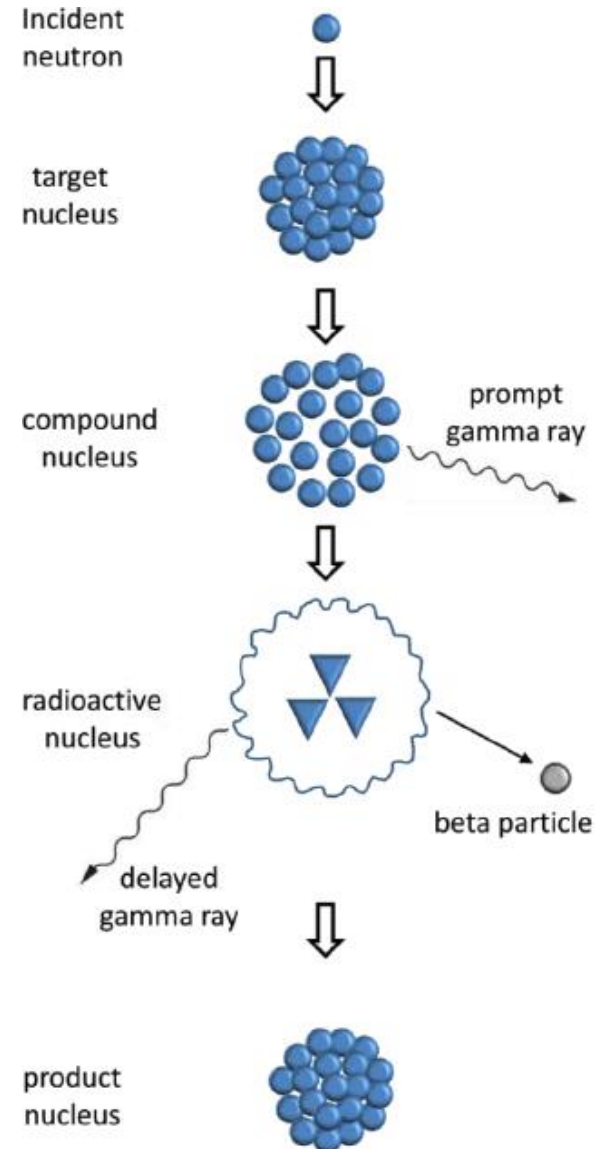


FIGURE 4. Specific activity of silver in an irradiated coin as a function of the thickness times the silver content of the coin. ○, 100% silver; ⊠, 92.5% Canadian; ●, 90% U.S.A.; ▲, 83.5% Swiss; △, 80% Canadian; ▽, 75% Philippine; ▼, 64% Austrian; ■, 50% British; □, 40% U.S.A.; ⊕, 35% U.S.A.; ○, 10% Mexican.



5. Specific activity of silver in an irradiated coin per unit activity in a silver disk shielded by the coin as a function of the coin thickness. See legend of figure 4 for coin identifications.

- konkrétní příklady mincovních kovů
  - při ozařování stabilního  $^{107}\text{Ag}$  vznikají nestabilní izotopy  $^{110}\text{Ag}$  a  $^{108}\text{Ag}$
  - poločasy rozpadu jsou 24,6 s pro  $^{110}\text{Ag}$  a 2,42 min. pro  $^{108}\text{Ag}$ , rozpadem těchto jader pak vzniká  $\beta^-$  záření a jádra  $^{110}\text{Cd}$  a  $^{108}\text{Cd}$
  - jaderný izomer (metastabilní)  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  emituje  $\gamma$ -záření o energii 0,884 MeV (pol. rozp. 253 dní)
  - zlato  $^{198}\text{Au}$  emituje  $\gamma$ -záření o energii 0,411 MeV (pol. rozp. 2,69 dne)
  - v případě mědi  $^{64}\text{Cu}$  lze např. detekovat záření o energii 0,511 MeV vzniklé anihilací pozitronu (pol. rozp. 12,8 hod.)

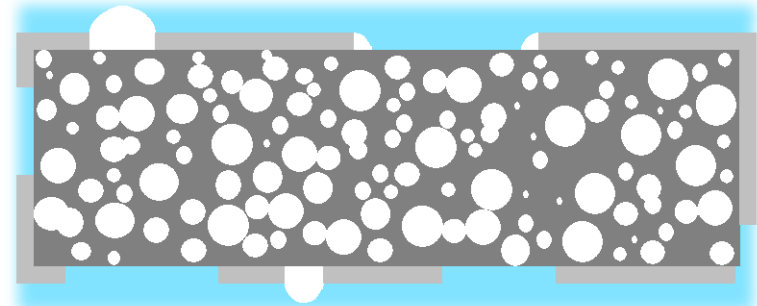


- nedestruktivní metoda založená na čistě fyzikálním principu, není možné z výsledku hydrostatiky usoudit přímo na chemické složení
- vážením předmětu ve dvou různých prostředích (běžně vzduch a voda) lze z rozdílných hmotností určit hustotu předmětu:

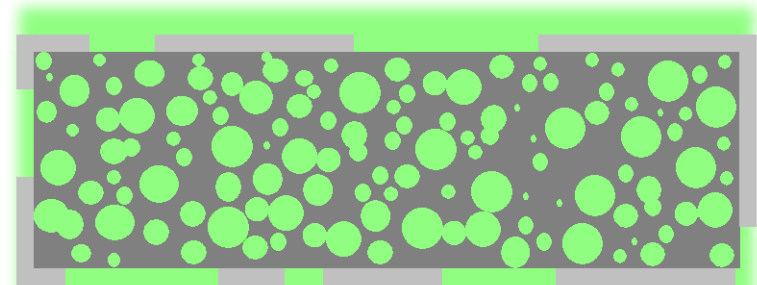
$$\rho = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{vzduch}} - \rho_{\text{vzduch}} m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{vzduch}} - m_{\text{H}_2\text{O}}}$$



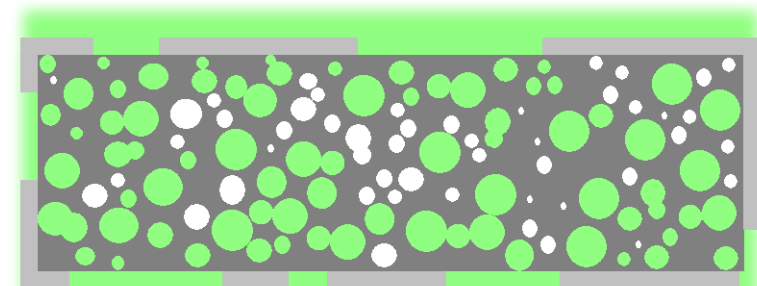
- na přesné složení předmětu lze z hustoty usoudit pouze za předpokladu, že materiál je homogenní a obsahuje skutečně pouze uvažované složky
- hydrostatické stanovení je komplikováno přítomností dutin (alternativou je volba jiné kapaliny)
- u středověkých ražeb je hydrostatické stanovení třeba brát jako doplňkovou metodu a výsledky interpretovat s dostatečnou obezřetností



*Zaplnění drobných dutin vodou může být problematické*

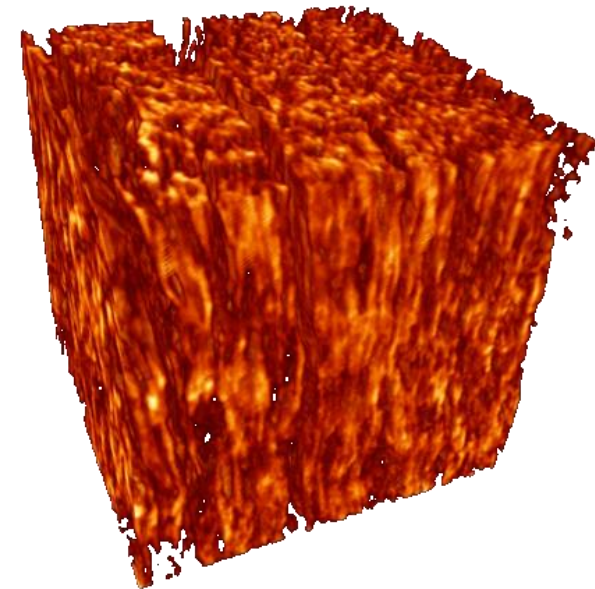
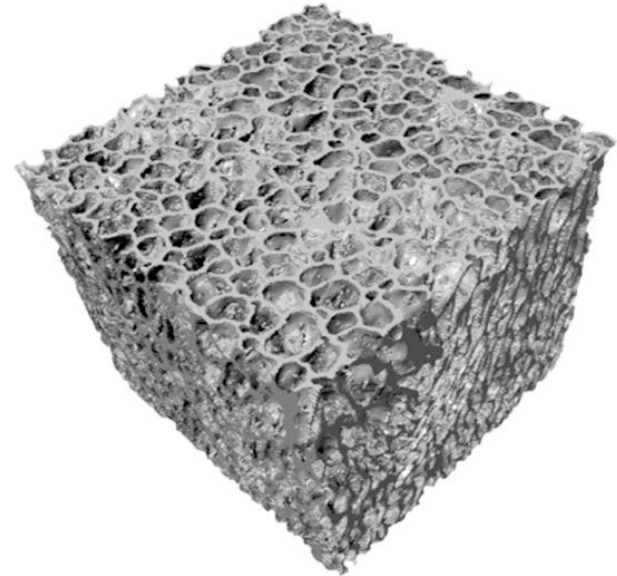


*Kapalina s vyšší smáčivostí zaplňuje dutiny lépe*

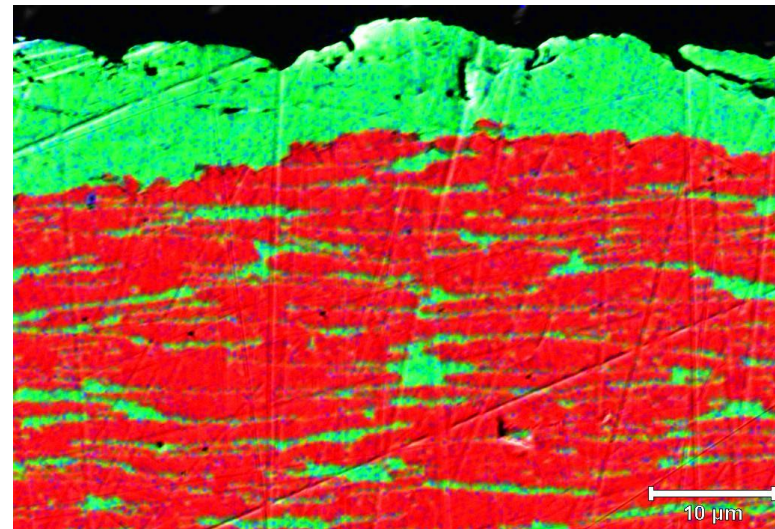
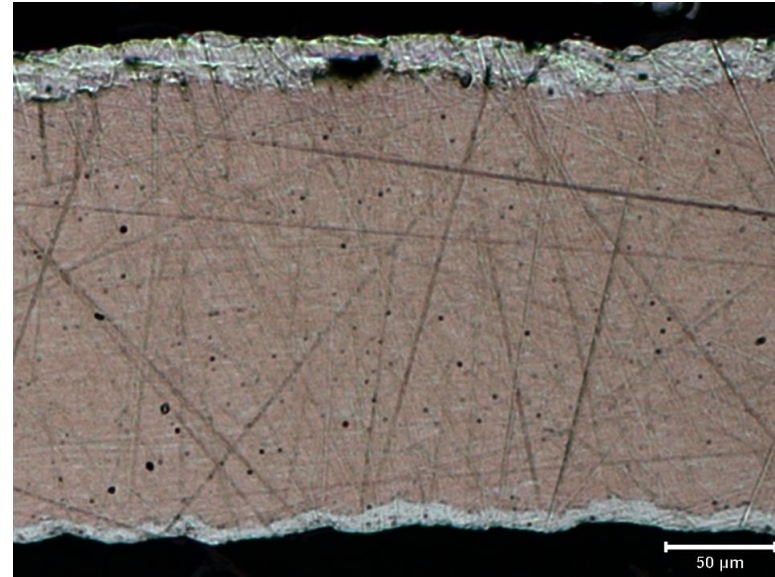


*Nejproblematictější jsou nedostupné dutiny*

- rentgenová mikroskopie (X-Ray Microscopy, XRM) poskytující nedestruktivně 3D snímky vnitřní struktury je na první pohled velice slibná technika, která by dokázala velmi snadno vyřešit téměř všechny problémy
- bohužel reálné rozlišení této techniky nedosahuje takové úrovně, aby bylo schopné poskytnout objem jednotlivých fází (nebo u značně zkorodovaných kusů objem dutin)
- pokud se v budoucnu podaří rozlišení XRM zlepšit, bude pravděpodobně (i přes značnou pořizovací cenu) velice přínosnou technikou pro nedestruktivní studium mincí



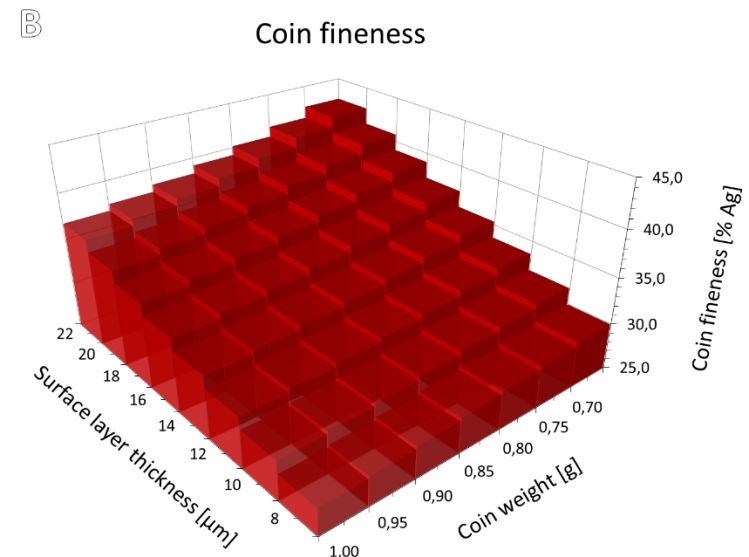
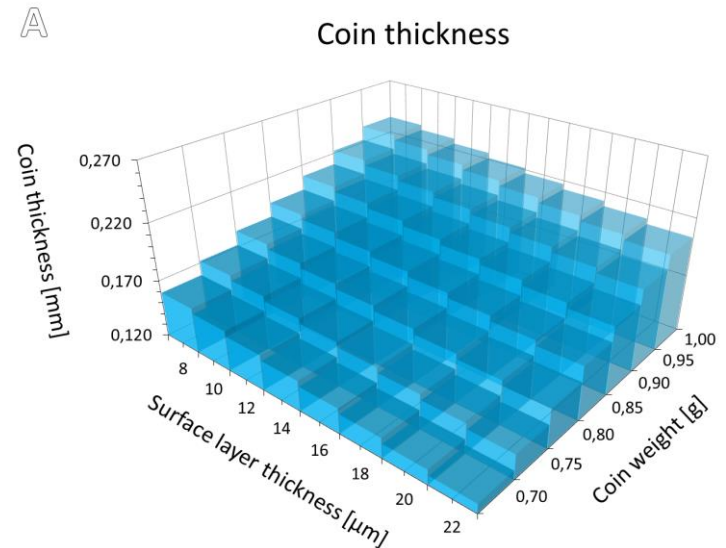
- současná (aktuální) ryzost mince NENÍ ve většině případů ryzostí, s jakou byla mince vyražena (ryzost původní)
- předmětem badatelského zájmu je však právě ryzost původní – všemi dostupnými technikami zjistíme však pouze ryzost aktuální
- stejně jako i špatně jdoucí hodiny občas ukáží přesný čas, tak i zcela chybně provedená nebo interpretovaná analýza občas ukáže věrohodný a do současných teorií zapadající výsledek



- např. XRF i EDX analýza pražských grošů Václava II. ukáže samozřejmě „očekávané“ složení – protože povrchová vrstva má v podstatě stejné složení jako jádro
- podobným způsobem budou „správnost použitých metod potvrzovat“ i analýzy denárů velkého střížku nebo analýzy florénů a dukátů – nejedná se však o důkaz správnosti provedených analýz, ale o chybnou aplikaci metody a chybnou interpretaci výsledků měření, které pouze omylem vedou k výsledku, který je v souladu s očekáváním a se skutečností

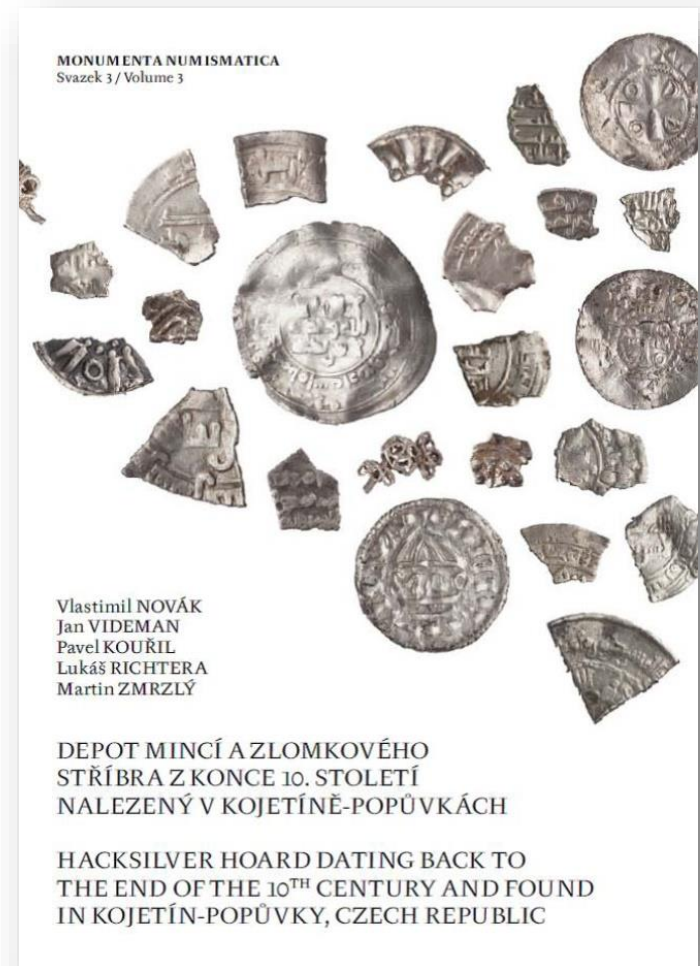


- řešení problému (někdy bohužel jen částečné) tkví v kombinaci více analýz – aplikace pouze jedné analýzy otázku ryzosti nikdy nezodpoví
- platí, že nedestruktivními analýzami se obvykle dozvíme méně informací než destruktivní analýzou (smysluplně provedenou)
- výsledek je často spíše vhodné označit za „kvalifikovaný odhad“ nebo „nejpravděpodobnější výsledek“ – stále je to ale lepší než přesně udané lživé číslo, které nás odvádí od správných závěrů

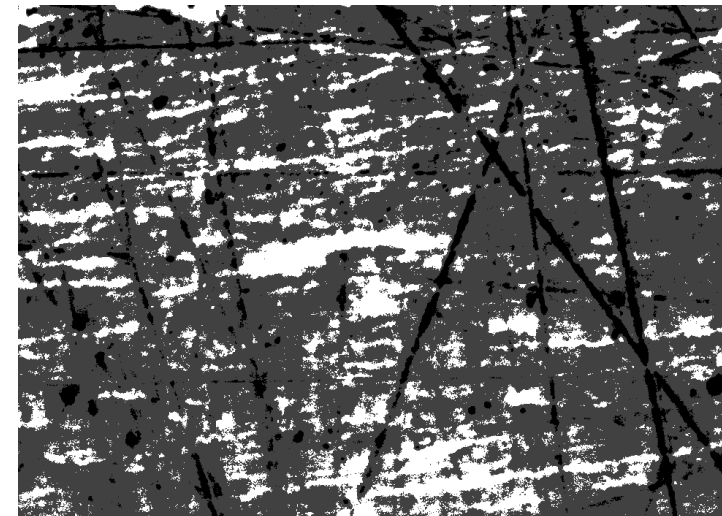
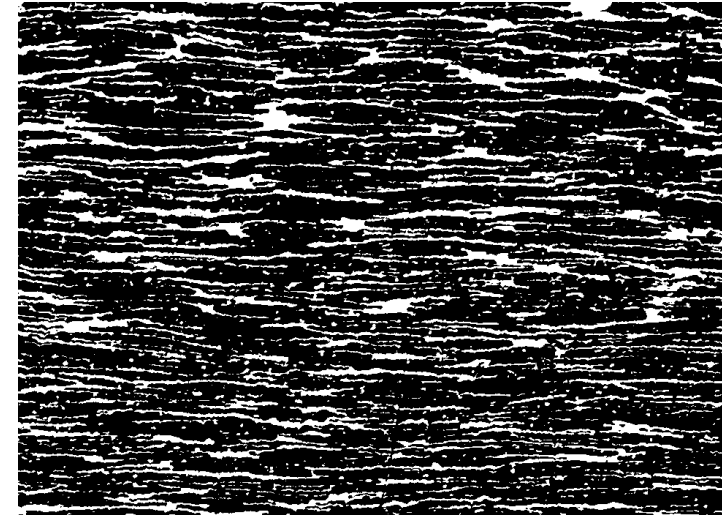




- např. při zpracování nálezu Kojetín-Popůvky byly aplikovány celkem tři různé nedestruktivní metody: EDS, XRF a hydrostatická zkouška
- vzhledem k tomu, že se z velké části jednalo o stříbrné mince a zlomky vysoké ryzosti, bylo možné tento předpoklad potvrdit všude tam, kde se výsledky hydrostatické zkoušky významně nelišily od EDS a XRF
- naopak tam, kde byly rozdíly významnější, bylo třeba se více přiklonit k výsledkům hydrostatické zkoušky, nikoliv k výsledkům EDS či XRF



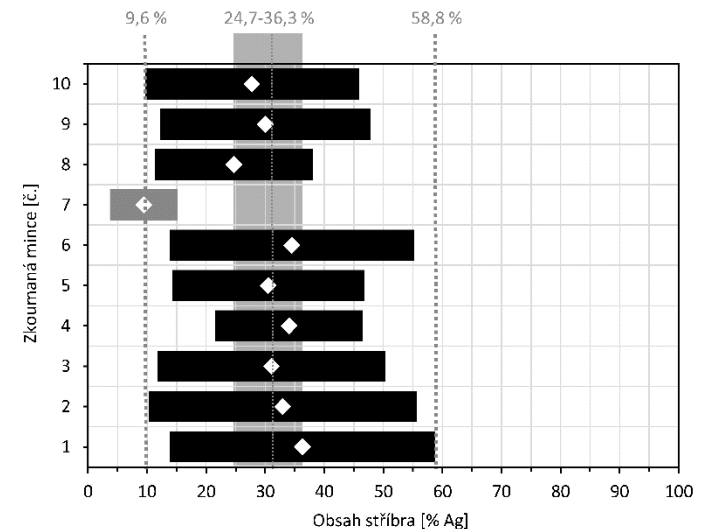
- při analýze zlomku širokého feniku z nálezu Ladná (destruktivní analýza) byl využit metalografický výbrus ke kvalifikovanému odhadu (výpočtu) původní ryzosti mince
- podstatou je využití obrazové analýzy (spočítají se plochy reprezentující stříbro a měď) a vezme se v úvahu vrstva vzniklá bělením
- výhodou tohoto přístupu je, že lze využít i u mincí, u nichž byla veškerá měď ztracena – použít lze i relativně nekvalitní snímky z optického mikroskopu, ideální jsou SEM (BEI)



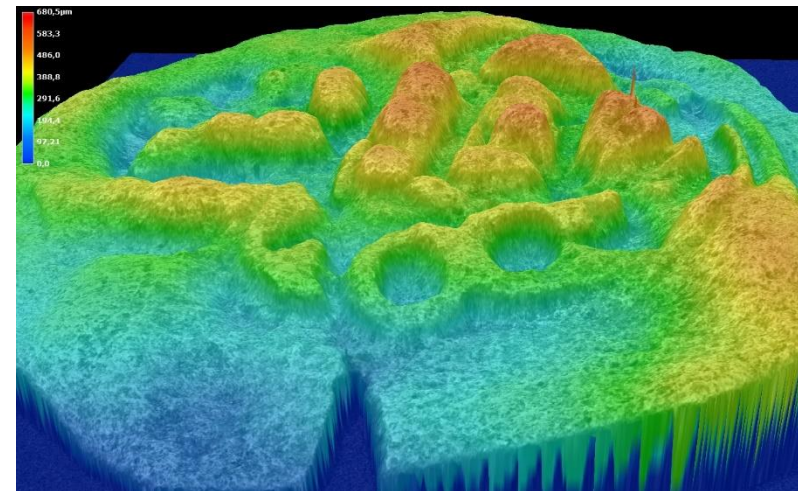
- méně přesnou alternativou, ale nedestruktivní, je odhad ryzosti s využitím hydrostatického stanovení (vyžaduje zjištění celkového objemu a pak zjištění objemu dutin)
- tento přístup je ideální pro korozi zcela zničené mince, které již neobsahují (nebo téměř neobsahují) žádnou fázi bohatou na měď
- tyto úvahy ale musí zahrnovat aproximaci, že v průběhu koroze nedošlo díky většímu objemu korozních produktů k poškození mince (zvětšení jejího objemu)



- v případě, že nelze provádět destruktivní analýzy, je možné provést odhad původní ryzosti přepočtem – s využitím dostupných výsledků z XRF analýzy a hydrostatické zkoušky
- úvaha vychází z následujících předpokladů:
  - původní ryzost mince jistě nebyla vyšší než ryzost povrchová (ryzost nadhodnocena),
  - minimální ryzost je pak určena výpočtem za předpokladu, že jádro mince by bylo měděné a stříbro jen na povrchu (ryzost značně podhodnocena)



- možnou další alternativou k hydrostatickému stanovení objemu, kterou se však nepodařilo zatím úspěšně realizovat, je zjištění objemu mince z 3D modelu získaného pomocí moderních mikroskopů, které jsou schopné nasnímat a vytvořit virtuální 3D model
- úskalím je přesné nasnímání (s dostatečným rozlišením) a složení dvou modelů (averzu a reverzu), i velmi malá chyba způsobí velkou odchylku od reálného objemu



- ať již se stávající přístupy podaří v budoucnu zpřesnit a nebo nahradit lepšími, stále zůstane důležité si uvědomit fakta, vyřčená již v úvodu
- analýza jedné jediné mince je nesporným přínosem, ale nelze z ní (nejen s ohledem na systém ražby *al marco*) dělat dalekosáhlé závěry
- hlubší závěry stran ryzosti konkrétního nominálu je (a nadále bude) možné vyslovovat pouze po analýze většího množství exemplářů, ideálně náhodně vybraných, odlišného osudu, ale stejného typu (nebo ideálně varianty)

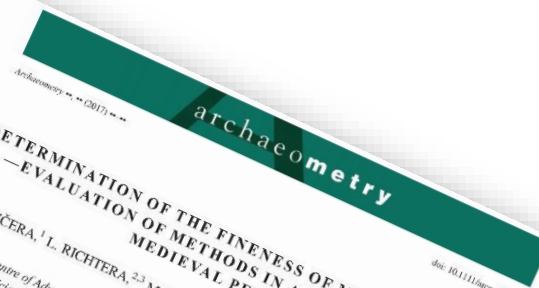


- ... neměl bych minci žádným způsobem „vylepšovat“, tj. čistit ani patinovat
- ... a minci přesto čistím (nečitelná, nálezový stav), měla by být čištěna samostatně; veškerou kapalinu po čištění (včetně oplachů) shromažďovat ve vhodné nádobce (k provedení analýz) – jedna mince, jedna nádobka
- ... měl bych průběh čištění zachytit kvalitní fotodokumentací (nejlépe makrosnímky) a dbát i na co nejlepší barevnou shodu (používat vhodné osvětlení, korekce vyvážení bílé)
- ... měl bych sledovat hmotnostní úbytky - nikoliv na levných kapesních vahách, které malé, ale významné úbytky zaznamenají jen velmi nepřesně (nebo vůbec)
- ... pokud výše uvedené nejsem schopen zajistit, mělo by být čištění svěřeno odbornému pracovišti, které je vhodně vybaveno



RICHTERA, Lukáš – ZMRZLÝ, Martin: *Identifikace způsobů pokovení mincovních falz a možnosti jejich citlivého ošetření*. In: *Ochrana mincí a medailí v muzejních sbírkách*. 1. vyd. Brno: Technické muzeum, 2013, 7–58. ISBN 978-80-87896-00-6.





**DETERMINATION OF THE FINENESS OF MEDIEVAL COINS  
—EVALUATION OF METHODS IN A CASE STUDY OF A  
MEDIEVAL PFENNIG\***

L. KUČERA,<sup>1</sup> L. RICHTERA,<sup>2,3</sup> M. ZMRZLÝ,<sup>4</sup> M. JAROŠOVÁ,<sup>1</sup> P. KUČEROVÁ<sup>1</sup> and  
P. BEDNÁŘ<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Analytical Chemistry, Faculty of  
Science, Palacký University, 17. listopadu 12, 779 00, Olomouc, Czech Republic  
<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University in Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech  
Republic  
<sup>3</sup>Central European Institute of Technology, Technická 3058/10, 616 00  
Brno, Czech Republic  
<sup>4</sup>Materials Research Centre, Faculty of Chemistry, Parkyňova 118, 61200,  
Brno, Czech Republic

The original fineness of coins is very important information that can help us to understand the  
commercial situation in a wide historical context. This paper deals with a comparison of  
analytical methods suitable for the evaluation of the actual and original fineness of coins  
based on a detailed case study of a medieval coin sample. Both non-destructive (i.e. scanning  
electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy; X-ray fluorescence; atomic force  
microscopy and hydrostatic weighing) and destructive (i.e. inductively coupled plasma mass  
spectrometry and the Volhard titration method) techniques were used. The original fineness  
of copper and silver can be also deduced from knowledge of the internal structure of a micrograph of  
the metallographic cross-section with consequent image analysis was developed for  
determination of the original fineness. The proposed approach is relatively simple and  
provides reliable values. Sample heterogeneity and its impact on the determination of fineness  
are also discussed.

**KEYWORDS:** FINENESS OF COINS, MEDIEVAL COINS, IMAGE ANALYSIS, ATOMIC FORCE  
MICROSCOPY, X-RAY FLUORESCENCE, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

**INTRODUCTION**

At the present time, many museums and archaeological and numismatic institutions collaborate  
intensively with scientific laboratories to analyse the chemical composition of historical  
artefacts. Special attention is paid to coins from archaeological finds, which belong amongst  
the most valuable objects of our cultural heritage. The first analysis of coin material was  
carried out by Martin Heinrich Klaproth in the 18th century. This pioneering destructive  
analysis was based on the dissolution of a coin sample in nitric acid and the chemical  
separation of selected metals (Ag, Cu and Pb) using reactions with specific reagents and  
weighing of the obtained precipitate (gravimetric analysis) (Caley 1949). Currently, non-  
destructive analytical approaches are preferred for scientific investigation, because the subject

\*Received 15 August 2016; accepted 4 January 2017  
†Corresponding author: email: pbr.bednar@upol.cz  
© 2017 University of Oxford

Kucera, L.; Richtera, L.; Zmrzly, M.; Jarosova, M.; Kucerova, P.;  
Bednar, P.: *Determination of the Fineness of Medieval Coins-  
Evaluation of Methods in a Case Study of a Medieval Pfennig.*  
ARCHAEOLOGY, 2018, Vol. 60, Issue 2, pp. 325–341. ISSN: 0003-  
813X. eISSN: 1475-4754. DOI: 10.1111/arcm.12313.



Kucera, Lukas; Rozsypal, Jan; Bednar, Petr; Brezina, Matej; Kalina, Lukas; Bezdicka, Petr; Maslan, Miroslav; Richtera, Lukas: "Gold corrosion": An alternative source of red stains on gold coins. MATERIALIA, 2021, Vol. 15, Art. Numb. 101025. ISSN: 2589-1529. DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101025.



Kolektiv autorů: *Moderní chemická analýza v archeologii, I. díl*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2021. ISBN 978-80-244-5948-6.



NOVÁK, Vlastimil – VIDEMAN, Jan – KOUŘIL, Pavel – RICHTERA, Lukáš – ZMRZLÝ, Martin: *Depot mincí a zlomkového stříbra z konce 10. století nalezený v Kojetíně-Popůvkách / Hacksilver hoard dating back to the end of the 10th century AD and found in Kojetín-Popůvky, Czech Republic*. 1. vyd. Centrum medievistických: 2016, ISBN 978-80-87896-00-6.

Konec prezentace, děkuji za pozornost.

oliver@centrum.cz

prezentace dostupná na: <https://independentscholar.academia.edu/LukášRichtera>