

# Chemie ve službách numismatiky



**Lukáš Richtera**

**Oborový seminář oboru Chemie konzervování-restaurování  
a seminář oddělení anorganické chemie ÚCH**

**8. 11. 2012, Brno, UKB MU**

## O čem bude řeč?

- mince jako objekt vědeckých a odborných studií a zdroj historických informací
- obecný pohled na analýzy v kontextu zpracování numismatického materiálu
- problematika mincovních slitin - proč analýzy selhávají a výsledky jsou nespolehlivé?
- vybrané příklady významu analýz:
  - obsah stopových prvků jako ukazatel původu kovu
  - důkazy o záměrném zlehčování mince
  - změny v technologii ražby (příp. odhalení padělku)
  - odhalení technologických postupů (nejen) falzifikátorů
- stručný přehled vybraných analýz, jejich smysl a limity - ukázka zdánlivého selhání „klasických“ i „moderních“ metod

## Proč právě mince?

- kovové předměty, u nichž bylo poměrně pečlivě dbáno na kvalitu slitiny
- lze je poměrně snadno datovat (nepřímo např. dle panovníka, příp. dle roku jeho vlády, pozdější ražby nesou letopočet)
- za nejstarší evropskou datovanou minci je považován denár z dánského biskupství Roskilde s letopočtem 1234 (+:M:CC:XXX:IIII:)
- původ mincí lze i přesně lokalizovat, např. římské mince nesou informace o mincovně (a dokonce i konkrétní dílně)
- dobře známé typologické a metrologické údaje



# Informace na římských mincích

MAXENTIVS

(jméno, vládl od r. 306 do r. 312)

C - Caesar

(císař - titul)



PF - Pius (et) Felix

(řádný a moudrý, resp.  
zbožný a požehnaný)

AETERNITASAVGN - AETERNITAS

AVGVsti Nostrī

(naš věčný vládce)



IMP - IMPerator

(imperátor, původně  
označení vojenské moci,  
později čestný titul)

AVG - AVGVstvs

(vznešený)

M - Moneta

(mince)

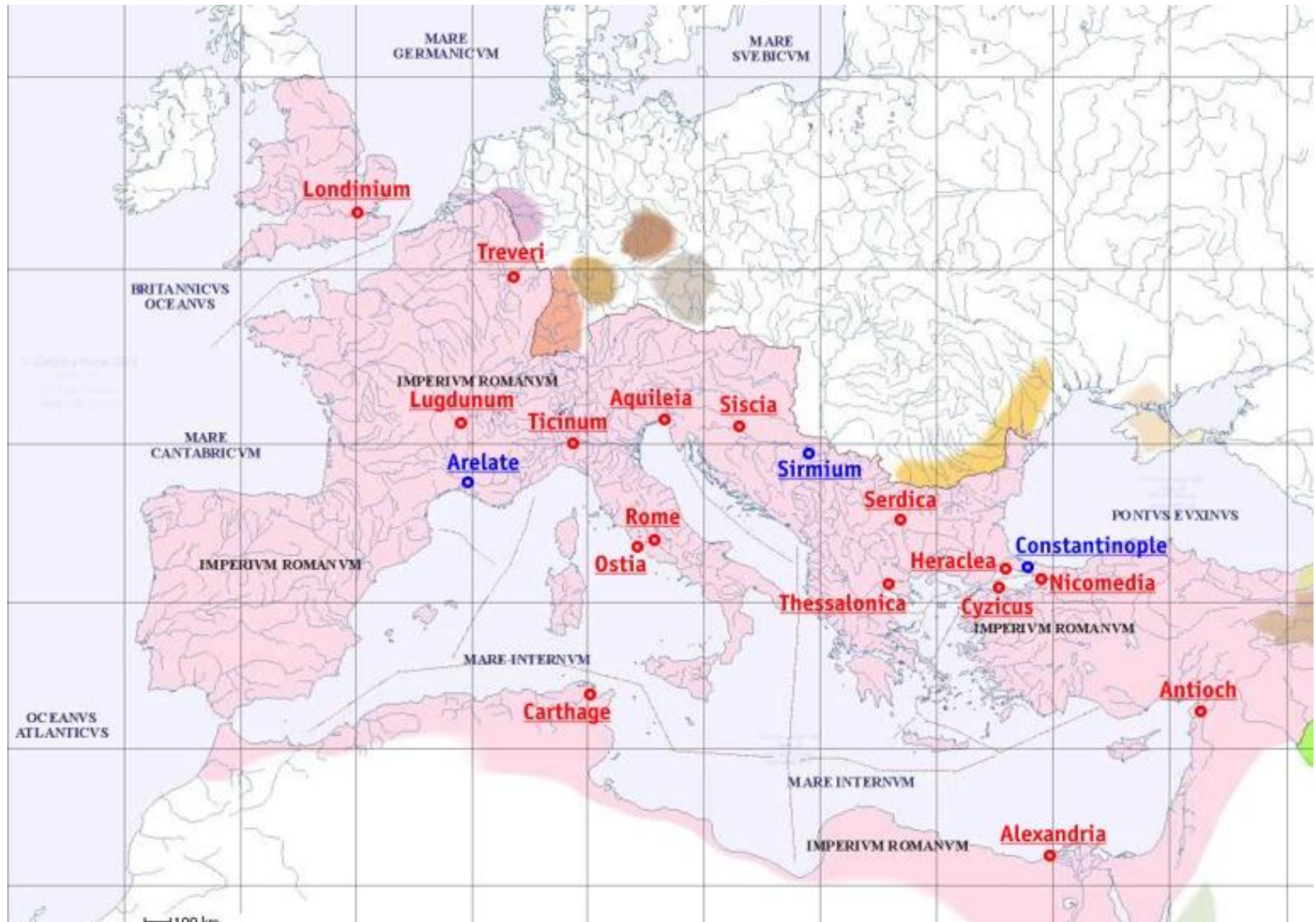
OST - OSTia

(mincovna - dnes předměstí Říma, dříve přístav)

Δ - officiana

(dílna v mincovně)

# Římské mincovny



## Antické mince dokladem historických událostí

- sestercius Vespasiana (69 - 79), ražba z jara roku 71 na oslavu porážky židovského povstání v Judei („IVDAE CAPTA“)
- Marcus Aurelius (161 - 180), sestercius z let 172 - 173 na oslavu vítězství nad Markomany a Kvády u Dunaje (kmeny na území dnešní Moravy, Slovenska a Maďarska), nápis COSIII značí období, kdy byl potřetí konzulem
- podobných ražeb existuje celá škála, např. „REX QVADIS DATVS“ - dosazení kvádského krále Římany (140 - 144), „GERMANIA SVBACTA“ - podmanění Germánie (171 - 172), „FORTunae REDuci“ - šťastný návrat z výpravy k Dunaji (168) a další <Kolníková, 1980>



# České denáry dokladem historických událostí

- denár knížete Svatopluka (1107 - 1109), Fiala Tab. XII, č. 16, Cach 460 - tři postavy (jejich velikost vyjadřuje důležitost), scéna nápadně připomíná funkci říšského úřadu nejvyššího číšníka zastávaný Přemyslovci o němž je ale první písemná zmínka z roku 1114 <Nohejlová-Prátrová, 1955>
- „korunovační“ denár krále Vladislava I. (1140-1172), Fiala Tab. XVII, č. 15, Cach 600 - Fridrich Barbarosa odevzdává knížeti královskou korunu (r. 1158) <Nohejlová-Prátrová, 1955>
- zdaleka ne všechny výjevy umíme jednoznačně a spolehlivě interpretovat, význam řady symbolů není vždy jednoznačný nebo nám zcela uniká



## Datace nálezů

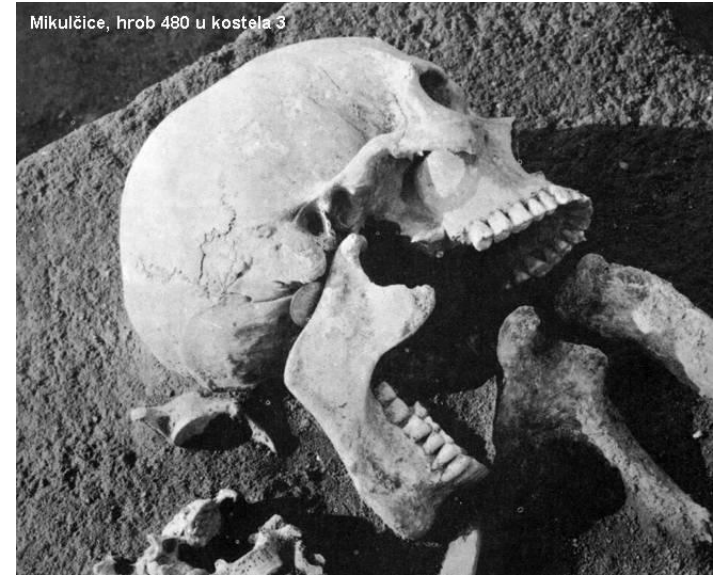
- nejdřívější dobu uložení hromadného nálezů („pokladu“) lze určit podle nejmladší mince (tj. mince nemohla být vložena do depotu dříve, než byla vyražena)
- z archeologického hlediska je přítomnost mince na nalezišti cenným zdrojem informací (je ale třeba si uvědomit funkci mince v dané době a lokalitě - platidlo, ozdoba, obětina)
- datovací schopnost mincí bez letopočtu (u nás obvykle do 1. ½ 16. století včetně) je dána úrovní znalostí o minci konkrétního typu, jejím chronologickým zařazením na základě ostatních nálezů či dalších souvislostí (např. i s využitím znalostí o ryzosti mince či technologii ražby)





# Obol mrtvých

- v některých případech může být „obol mrtvých“ poměrně spolehlivou pomůckou pro přesné určení inhumace <Radoměský, 1955; Richtera, 2011>
- v případě antických mincí v barbarských hrobech je přesná datace nemožná, je však spolehlivě určena doba, kdy nejdříve k inhumaci došlo (tj. mince nemohla být do hrobu vložena dříve, než byla vyražena)
- u českých a moravských hrobů z 11. - 12. století je „obol mrtvých“ s ohledem na *monetae renovacio* zdrojem velmi spolehlivým, bohužel s nástupem křesťanství se zvyk rychle vytrácí <Radoměský, 1955>

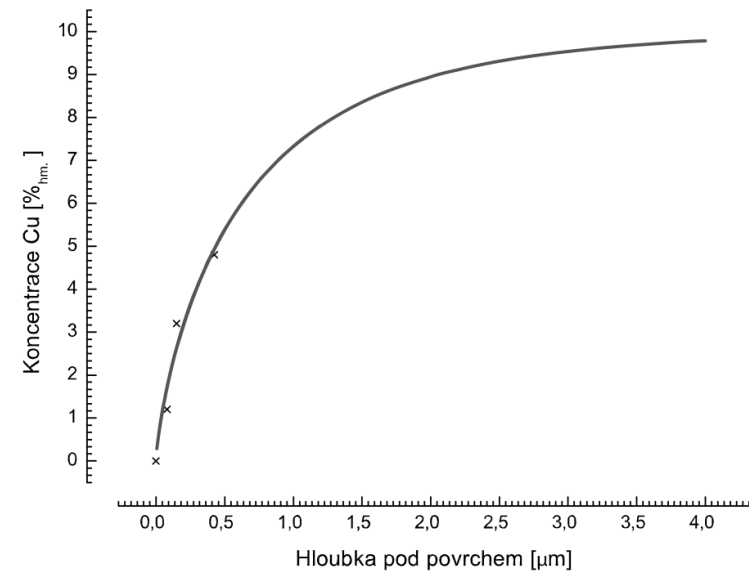


## Mince jako umělecký předmět

- umělecké ztvárnění motivu mince je na straně jedné odrazem sociální, kulturní a mentální vyspělosti společnosti, na straně druhé je zároveň limitováno řemeslnou dovedností a technickou úrovní vydavatele mince
- mince na obrázku dělí téměř dva tisíce let, první je tetradrachma Alexandra Velikého (336 - 323 př. n. l), druhou mincí je husitský flútek (1. ½ 15. stol.)
- umělecká úroveň i technická kvalita ražeb výrazně osciluje a tyto aspekty nemohou být samy o sobě měřítkem k posouzení stáří mince, velmi dobře však korespondují s celkovým obrazem doby, v níž vznikaly



- vhodně zvolená analýza může přinést řadu odpovědí, nevhodně zvolená (resp. provedená či špatně interpretovaná) analýza může být zdrojem hrubých omylů
- odborník provádějící analýzu může správné výsledky interpretovat stejně špatně jako historik neznalý podstaty zvolené analytické metody
- ukázkovým případem je často nekritická interpretace výsledků povrchových analýz (RFA)
- řada desetiletí citovaných údajů o ryzosti nejrozličnějších mincí je přinejmenším nepřesná, často snadno zpochybnitelná a vědecky neobhajitelná



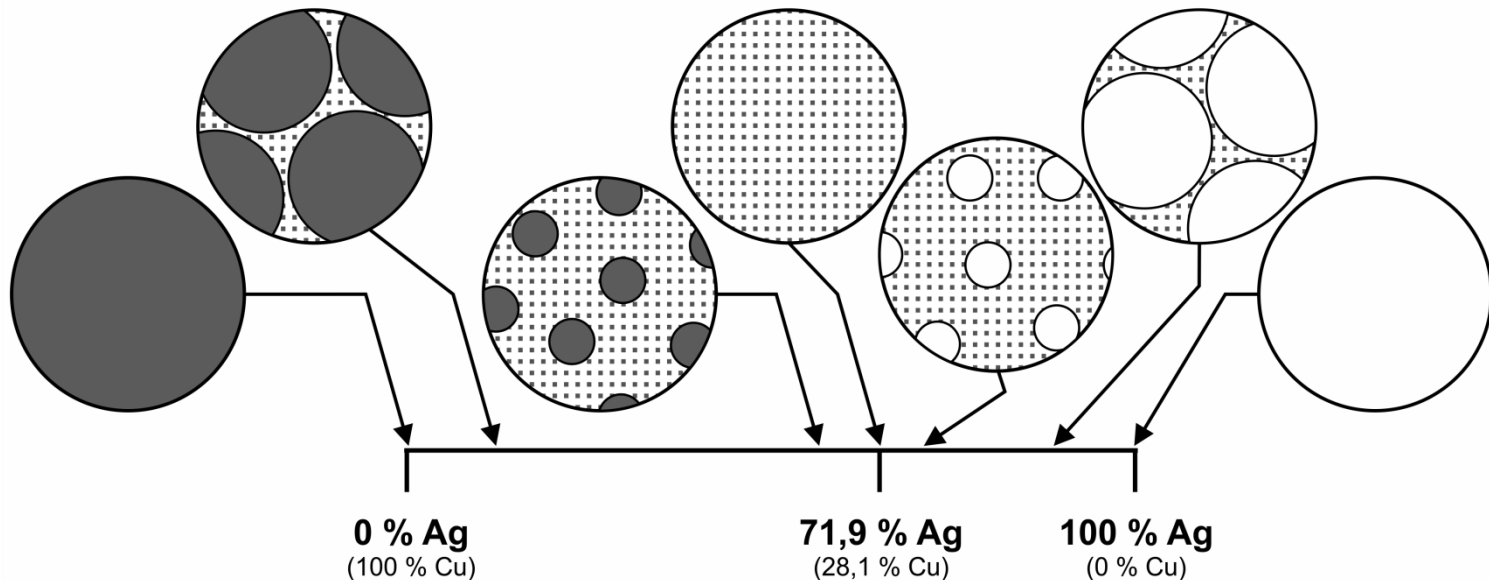
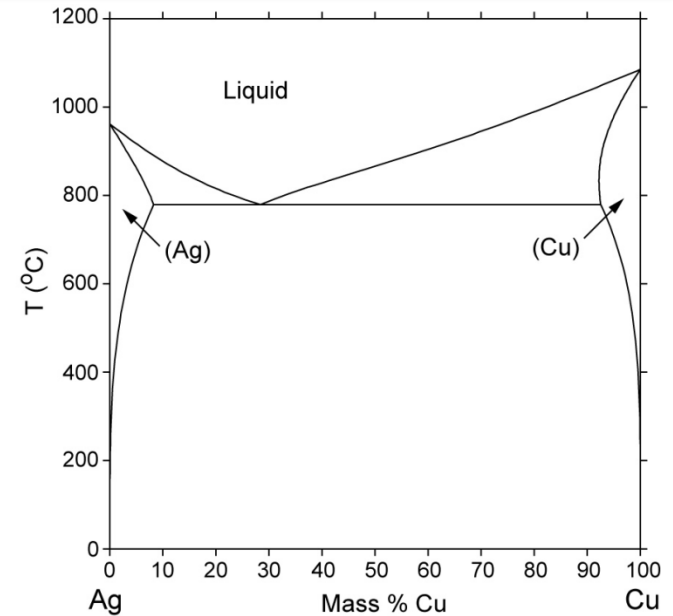
- nevhodné čištění a konzervování numismatického materiálu značně komplikuje a často i vyloženě znemožňuje pozdějším badatelům zjištění původních parametrů mincí
- i mince značně zasažené korozí a vyžadující intenzivní ošetření mohou v případě vhodně zvoleného čištění a (jeho pečlivé dokumentaci) později posloužit jako cenný studijní materiál dalším badatelům
- naopak, i mírně znečištěná a velmi dobře zachovaná mince se může díky nevhodnému čištění stát z hlediska možnosti dalších analýz doslova bezcenným materiálem



- celková hmota mince je poměrně malá - i mírná koroze (především u drobných mincí) výrazně změní řadu metrologických parametrů (hustota, hmotnost)
- nekritické stanovení ryzosti, byť poměrně mírně zkorodované mince, je zatíženo citelnou chybou (na tuto skutečnost se velmi často zapomíná)
- bez dalších podrobnějších studií nemá smysl u mincí značně zasažených korozí řadu nedestruktivních analýz vůbec provádět - jejich výsledky lze „spolehlivě“ odhadnout (RFA a další povrchové analýzy: 95 - 100 % Ag, stanovení hustoty: často  $\rho_{\text{zjištěná}} < \rho_{\text{Cu}}$ , zkouška přepálením ~90 - 95 % Ag apod.)

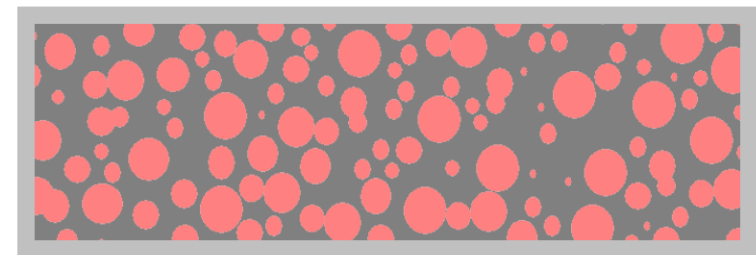
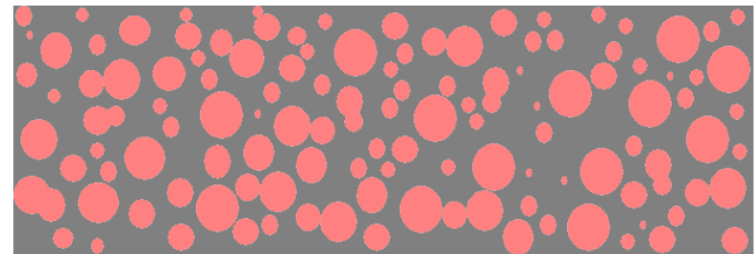


- mince nejsou z ryzího kovu, zdaleka nejrozšířenějším mincovním kovem je „stříbro“ - ve skutečnosti se však jedná o jeho slitinu s mědí v určitém poměru (tj. s určitou ryzostí)
- problém je, že stříbro a měď jsou v podstatě nemísitelné, slitina je tedy tvořena zónami bohatými na měď a jinými na stříbro



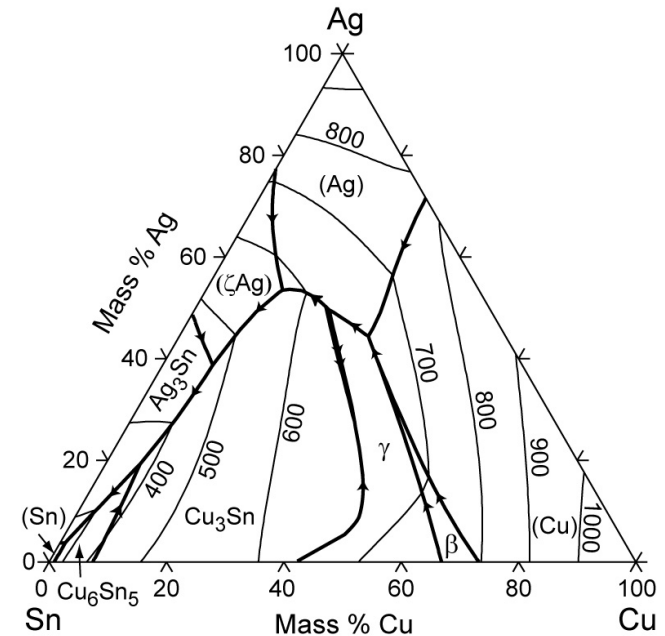
- při tuhnutí taveniny se kovy na mikroskopické úrovni odlučují (v mikrostruktuře slitiny lze nalézt jasně ohraničené zóny, tzv. fáze, významně se odlišující složením)
- zjednodušeně lze mluvit o „fázi bohaté na měď“ a „fázi bohaté na stříbro“ a o „eutektiku“ (zdánlivě homogenní fáze obsahující 71,9 % Ag a 28,1 % Cu)
- při chladnutí taveniny Ag-Cu mohou nastat tyto mezní případy (viz fázový diagram):
  - obsahuje-li roztok více jak 71,9 % stříbra, vylučuje se při ochlazování z taveniny přednostně fáze bohatá na stříbro tak dlouho, dokud koncentrace stříbra v tavenině neklesne právě na 71,9 % a zbývající tavenina ztuhne celá
  - obsahuje-li roztok méně než 71,9 % stříbra, vylučuje se při ochlazování z taveniny přednostně fáze bohatá na měď tak dlouho, dokud koncentrace stříbra v tavenině nevzroste právě na 71,9 % a zbývající tavenina ztuhne celá
  - tavenina obsahující přesně 71,9 % stříbra (tzv. eutektikum) tuhne při konkrétní přesné teplotě, jako by se jednalo o čistý kov (780 °C v případě slitiny AgCu)

- středověké (a ani drtivá většina současných) mincí nejsou z ryzího stříbra, ale obvykle je stříbro smíšeno s mědí
- díky nemísitelnosti těchto kovů vzniká nehomogenní systém, v němž je „matricí“ kov, který je v nadbytku (přesněji jde o systém eutektika a nasyceného roztoku jednoho z kovů)
- nevábny vzhled střížku byl před ražbou běžně vylepšován technologií bělení ve vinném kameni (známa již v antickém světě)
- bělení mělo praktické aspekty (povrchová ochrana před korozí) i čistě zjištné (materiál mince se zdál mnohem kvalitnější)

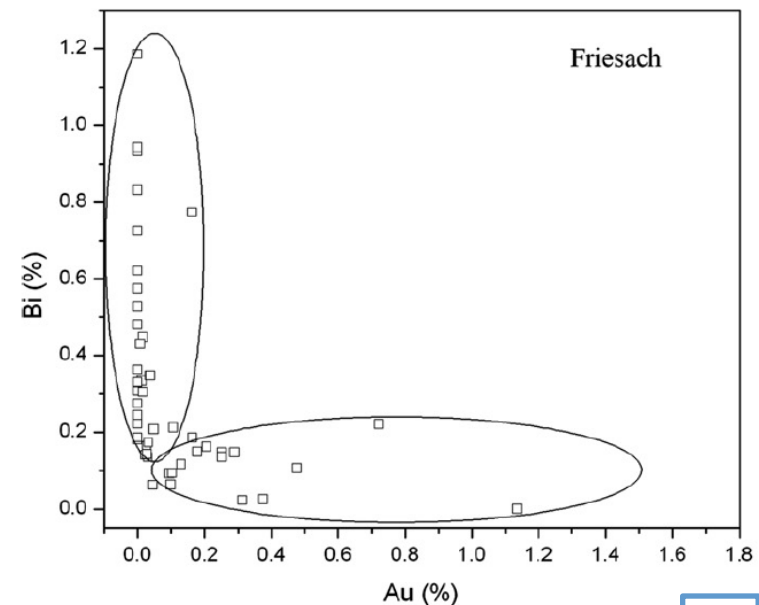
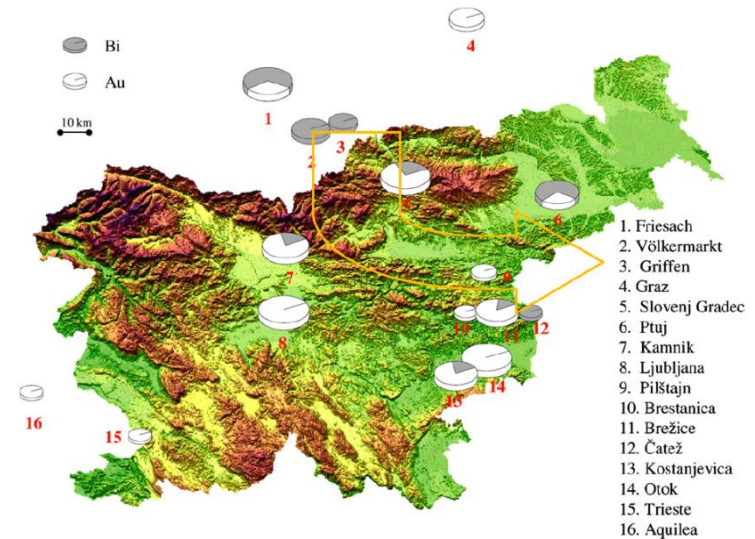




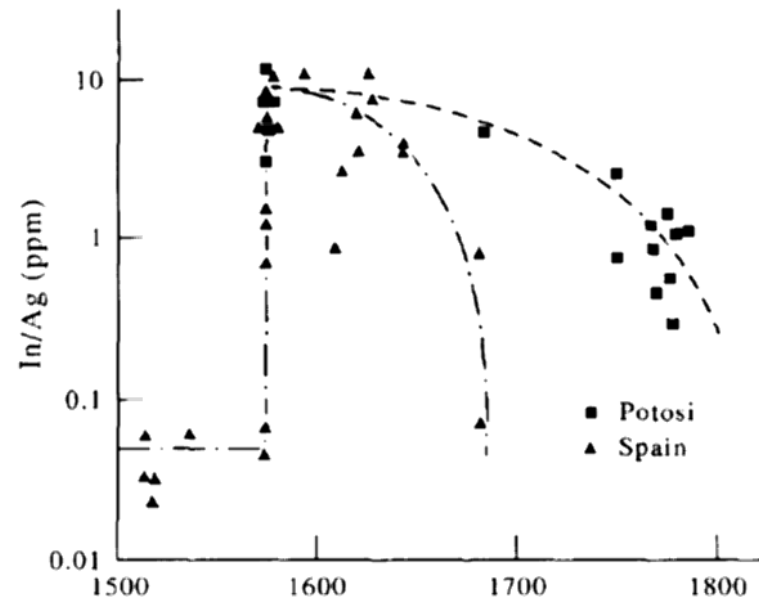
- středověké „stříbrné“ ražby běžně obsahují vedle Ag a Cu i další nechtěné příměsi (např. Pb, Sn apod. - viz dále)
- ve větším množství přítomnost těchto nečistot značně komplikuje využití některých metod (např. hydrostatické stanovení)
- samostatnou kapitolou jsou dobová falza, při jejichž produkci byla používána řada rozdílných materiálů, technologických postupů i povrchových úprav (cínování, stříbření - viz dále)
- vyšší přítomnost rtuti může indikovat použití amalgamační techniky (falza)



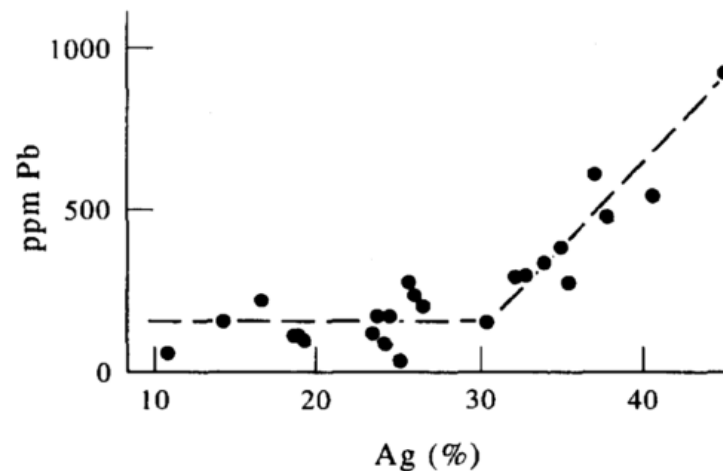
- vedle zlata, stříbra a mědi jsou v mincovním kovu obvykle přítomny i další prvky (kovy)
- poměrně obvyklá je příměs olova, běžně se vyskytuje i cín
- zvýšený obsah bismutu nebo zlata ve stříbrných mincích může poukazovat na původ kovu a tedy i význam (resp. intenzitu) jednotlivých historických obchodních kontaktů (importované oběživo se běžně přemincovalo na lokální)  
<Šmit, Šemrov, 2006>



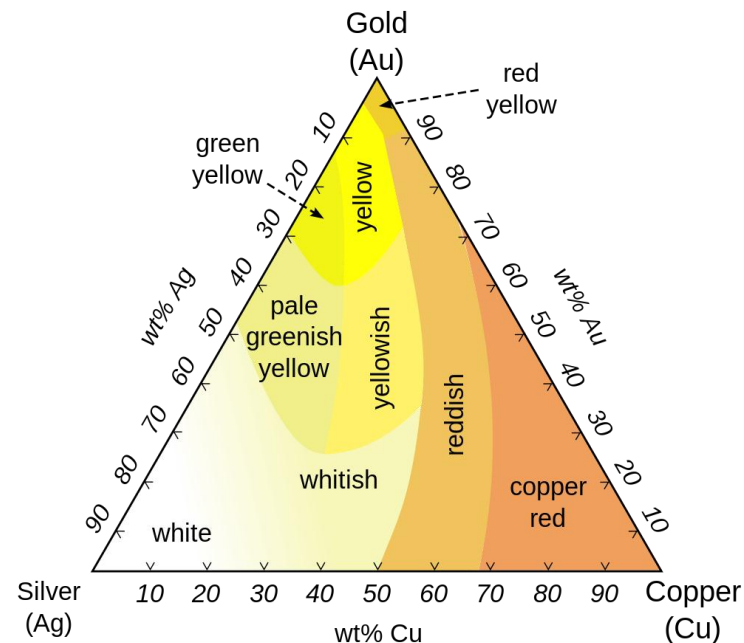
- andské stříbro je charakteristické vyšším obsahem zlata, germánia a india
- u španělských stříbrných ražeb lze téměř okamžitě po zahájení těžby stříbra v Potosí (Bolívie) pozorovat signifikantní nárůst obsahu india (po roce 1580)
- po sto letech obsah india opět klesá (koloběh stříbra), po cca 200 letech jsou stejným fenoménem zasaženy i mince v samotném Potosí <Guerra at al., 1991>
- zkoumáno nedestruktivní technikou TFNAA (Thermal Fast Neutron Activation Analysis) <Guerra, Barrandon, 1988>



- obsah olova ve zlatých byzantských mincích (5. - 11. století) není závislý na přirozeném obsahu stříbra v těchto mincích (cca do 30 % Ag)
- při vyšším obsahu Ag se však obsah Pb úměrně zvyšuje - důkaz o úmyslném zlehčování mince přidáváním stříbra <Guerra, 1995>
- podobné změny mohou mimo prokázání nekalých praktik ukazovat i na změnu technologického postupu výroby mincovní slitiny



- obsah drahého kovu ve slitině s levnějším kovem nelze snižovat neomezeně - slitinu s nižší ryzostí odhalí odlišné zbarvení
- výraznější snižování hmotnosti mince lze rovněž snadno odhalit i bez vybavení - srovnáním velikosti a tloušťky s kvalitnější ražbou
- nejspolehlivější metodou oklamání příjemce je zachování atraktivního vzhledu mince i jejích rozměrů - pokovení méněhodnotného jádra tenkou vrstvou cenného kovu (či jeho imitace)
- uvedená podvodná technika je používána od nepaměti a její používání lze doložit dokonce i na mincích oficiální produkce

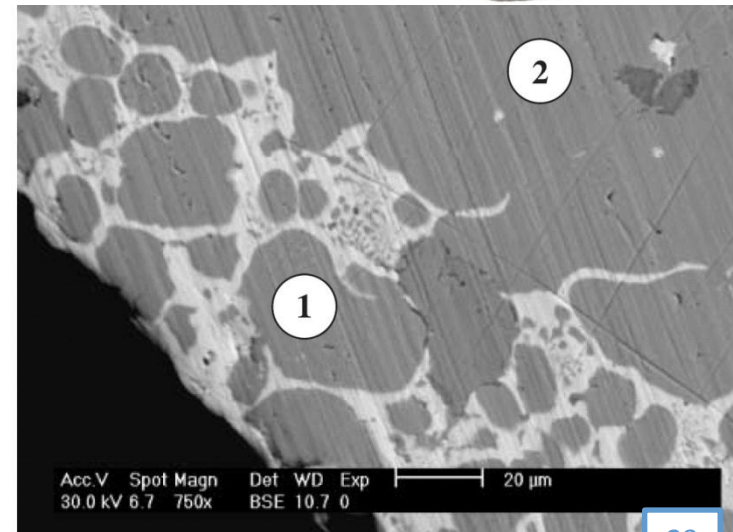


- jednou z možností, jak na povrchu mince vytvořit vrstvu hodnotného kovu je plátování, výsledkem je suberátní mince (typické pro antické mince)
- čištění suberátních mincí je třeba věnovat zvláštní pozornost (nelze je čistit jako mince zlaté, resp. stříbrné) - totéž platí obecně o všech ražbách s nižší ryzostí (úbytek kovu)
- k odhalení technologického postupu při plátování (resp. při pokovení obecně) může velmi dobře přispět analýza metalografického výbrusu (vodítkem může být např. přítomnost intermetalické fáze - SEM)



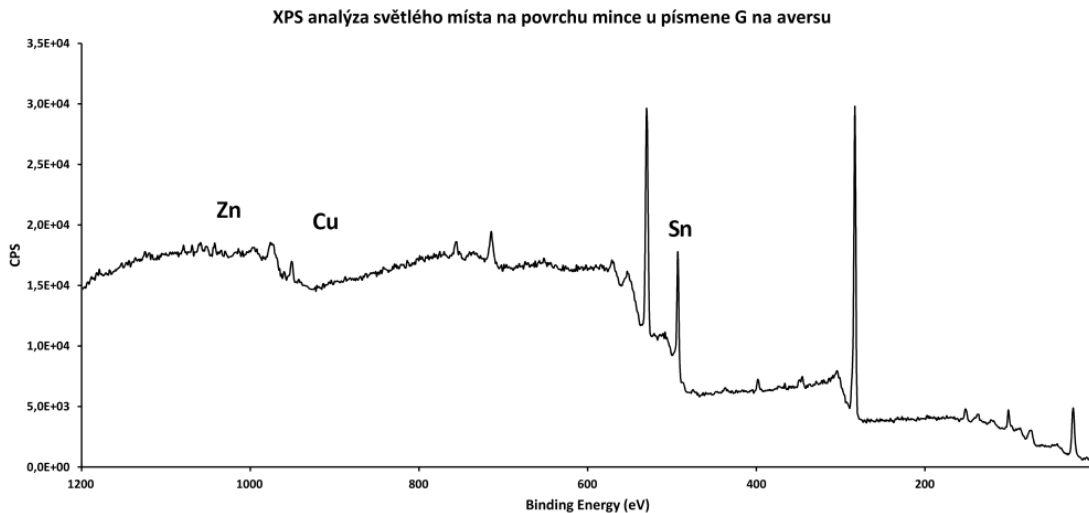
# Postříbřování

- byla popsána a doložena řada nejrůznějších postupů, např. mechanické pokovení stříbrnou folií, aplikace pasty chloridu stříbrného, amalgamační techniky, žárové pokovení (stříbrem i různými slitinami) apod. <Deraisme et al., 2006>
- bělení není v tomto smyslu technikou pokovení jako výše uvedené postupy, bylo dokonce běžným procesem i při produkci oficiálních ražeb, bylo ale rovněž zneužíváno (tj. zdaleka neplnilo pouze účel protikoroze ochrany)
- na obr. je eutektická směs (1) se zrny mědi a kovové mēděné jádro (2) - ukázka difuze stříbra do materiálu (kvalitní pokovení)



# Pocínování

- přes dřívější názory velmi běžný způsob imitace stříbrného vzhledu u dobových padělků středověkých mincí (často se nedochovalo, resp. se nepodařilo zdokumentovat)
- možností je více <Richtera, Kalina, v tisku>
  - žárové cínování - snadné a známé
  - amalgamační technika
  - bezproudé pocínování





## Pocínování?

- k prokázání technologického postupu využívaného falzifikátory bude třeba čistit a konzervovat s rozvahou...



- po odborném konzervátorském zásahu již bude na mnohé závěry pozdě...

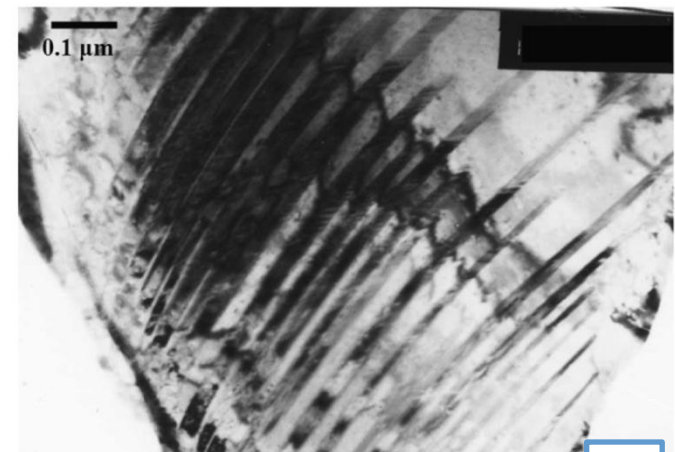
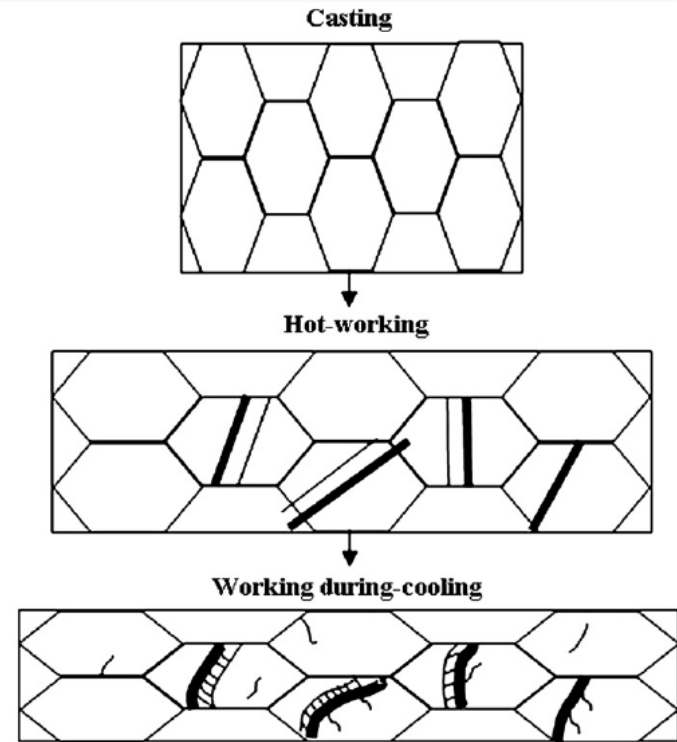
# Ochrana proti snižování obsahu drahého kovu a okrajování

- mince se zoubkovaným okrajem (serraty) měly zaručit, že se nejedná o mince plátované (suberátní) <Petráň, Radoměský, 2006>
- středověké ražby mají hranu hladkou, což umožňovalo nelegální odstříhávání či opilování drahého kovu (v malé míře díky ražbě *al marco* v podstatě nezjistitelné)
- v pozdější době jsou mince na hraně opatřeny ornamenty nebo nápisy, což znemožňuje výše zmíněné praktiky i samotné padělání ražeb
- při statistickém zpracování metrologických údajů (rozměry, hmotnost) by měly být okrájené ražby z datového souboru vyřazeny



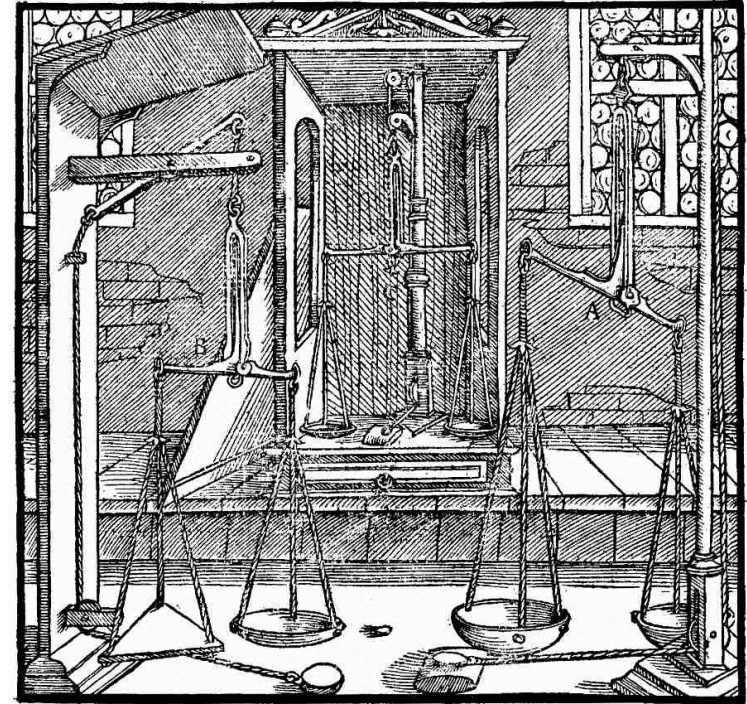
# Mikrostruktura a způsob ražby mince

- pomocí XRD a TEM lze zkoumat dislokace, dvojčata a mikrodvojčata a usoudit tak na způsob technologie ražby <Pistofidis et al., 2010>
- běžně mince odlévány nebyly (odlévané mince známe např. z dálného východu, typicky Čína), odlévání je však poměrně oblíbeným postupem falzifikátorů
- roli může hrát i povaha materiálu - mince z antimonu odlévány být musely (křehkost)
- na základě přítomnosti a rozsahu defektů ve struktuře kovu lze usoudit na technologii zpracování střížku či samotné ražby

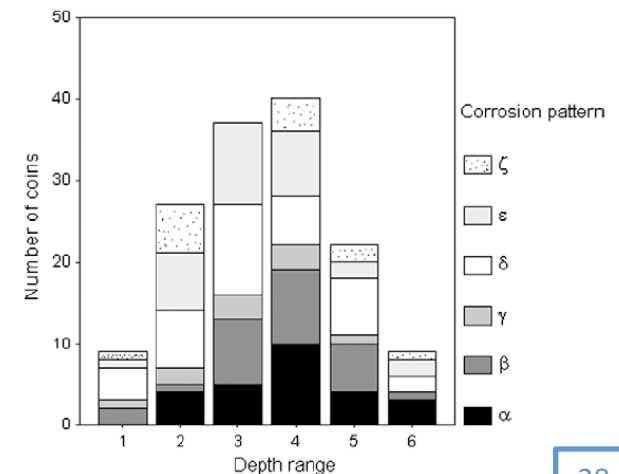


# Jakou zvolit analýzu?

- otázka zní: „destruktivně nebo nedestruktivně?“
- z numismatického hlediska je odběr jakéhokoliv množství vzorku z mince vnímán jako zásadní poškození mince - přednost má nedestruktivní analýza (odběr mikroskopického množství vzorku z povrchu nebo okraje je nesmyslný)
- nedestruktivní analýza (s ohledem na charakter materiálu) nikdy neposkytne kompletní a spolehlivé informace
- k destruktivním analýzám se využívají především zlomky mincí, mince poškozené, mince nepřiliš cenné a běžné, mince postižené dvojrázem apod.



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



## Proč přemýšlet nad analýzou?

- u mincí neznámého typu, nejistého složení apod. mohou orientační výsledky analýz pomoci k volbě správného způsobu čištění
- i relativně neagresivní čištění může mít v mezních situacích za následek vymytí korozních produktů a rozpadnutí mince „na prach“
- v průběhu čištění nálezového materiálu mohou být nenávratně ztraceny informace o pokovení (typicky pocínování) mince, z povrchu mince mohou být selektivně odstraněny stopové prvky (např. vlivem chelatačního činidla)
- u mincí již poškozených čištěním lze na základě analýz hledat vhodný způsob konzervace



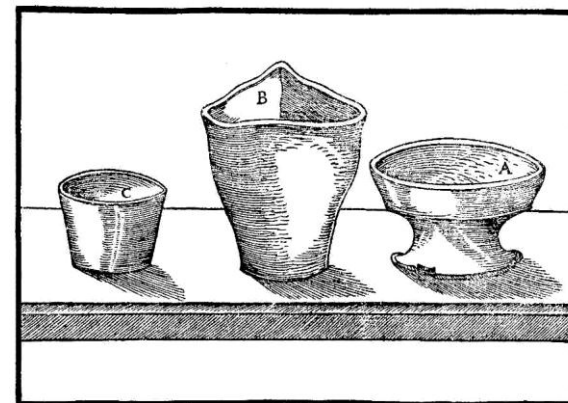
- zkoušku na mokré cestě v roztoku kyseliny dusičné titrací chloridem sodným znali již Arabové <Nohejlová-Prátrová, 1975>
- Římané znali kupelkovou zkoušku (zkoušku ohněm) <Nohejlová-Prátrová, 1975>
- zkouška črtem na prubířském kameni (černý buližník, lapis Lydius) s využitím kyseliny dusičné a zkušebních jehel je známa od 14. století (Flandry, později Německo) <Nohejlová-Prátrová, 1975>
- zkoušku črtem lze provádět pro slitiny zlata i stříbra, posuzuje se rychlost reakce s kyselinou resp. s jejich směsí



- kapelka - malá nádoba z pálené hlíny, v níž byl upěchován velmi jemný dřevěný popel
- uprostřed lůžko s vrstvou kostěného popela, do něhož se vkládal přesně zvážený kousek zkoušené slitiny (vytepaný do tenkého plíšku) s kouskem olova
- tavením slitiny přecházely legující kovy a další příměsi do olověných klejtů, které se vpíjely do popela a v lůžku zůstala jen kapka čistého stříbra <Hána, 2007>
- porovnáním hmotnosti takto získaného čistého stříbra s původní hmotností slitiny lze určit její ryzost

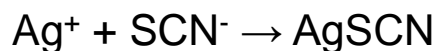


A—FURNACE IN WHICH THE AIR IS DRAWN IN THROUGH HOLES. B—GOLDSMITH'S FORGE.  
C—EARTHEN CRUCIBLES. D—IRON POTS. E—BLOCK.



A—SCORIFIER. B—TRIANGULAR CRUCIBLE. C—CUPEL.

- volumetrické stanovení - nelze provést nedestruktivně, vzorek - stačí zlomek - je třeba převést do roztoku (např. rozpuštěním v minerální kyselině)
- stanovení může být rušeno přítomností některých prvků nebo sloučenin
- existuje více možností stanovení, např. stanovení dle Volharda (zlomek mince rozpuštěn v horké konc.  $\text{HNO}_3$ , po odpaření do sucha připraven roztok, který se titruje odměrným roztokem  $\text{NH}_4\text{SCN}$ )





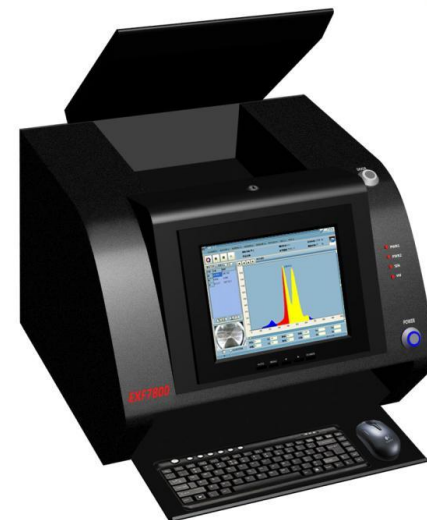
- hydrostatická zkouška - nedestruktivní metoda založená na čistě fyzikálním principu, není možné z jejích výsledků usoudit přímo na chemické složení
- vážením předmětu ve dvou různých prostředích (běžně vzduch a voda) lze z rozdílných hmotností určit hustotu předmětu:

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

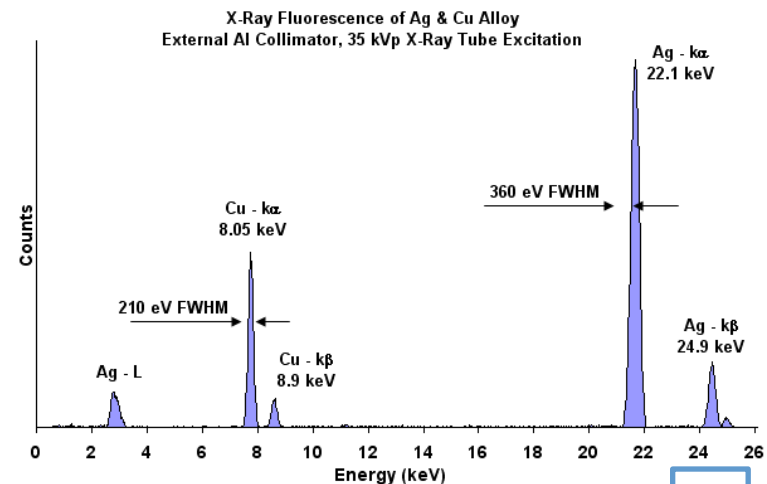
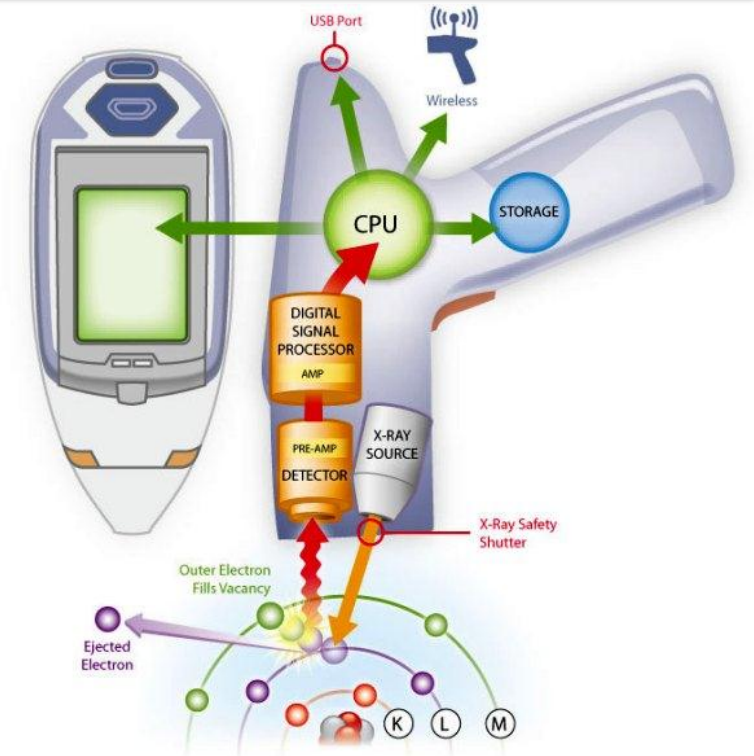
- na přesné složení předmětu lze z hustoty usoudit pouze za předpokladu, že materiál je homogenní a obsahuje skutečně pouze uvažované složky <Vorlová 2002, Cihlář at al. 2010, Richtera at al. 2011>



- v současnosti velmi oblíbenou metodou je RFA (Rentgenová fluorescenční analýza)
- výsledky RFA však bývají často chybně interpretovány
- RFA analyzátory jsou využívány i v klenotnictví
- rychlá, dostatečně přesná a spolehlivá, nedestruktivní metoda umožňující zjištění elementárního složení materiálu (tedy nelze určit chemický stav)
- podstatou je interakce rtg. záření se zkoumaným vzorkem a následná detekce emitovaného záření



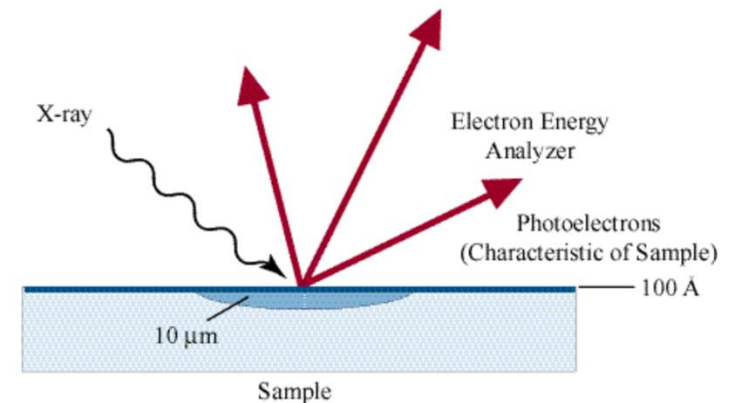
- emitované záření obsahuje záření pouze o těch vlnových délkách, které jsou charakteristické pro prvky obsažené ve vzorku
- RFA umožňuje zjišťovat jak kvalitativní složení (tj. co je ve vzorku obsaženo), tak i kvantitativní (tj. kolik je čeho v daném vzorku)
- zásadní nevýhodou RFA analýzy je její povrchovost (proniká pouze do hloubky několika desítek  $\mu\text{m}$ )
- možnou nevýhodou, většinou méně závažnou, je i překryv některých linií (a nemožnost odlišit chemický stav jednotlivých prvků)



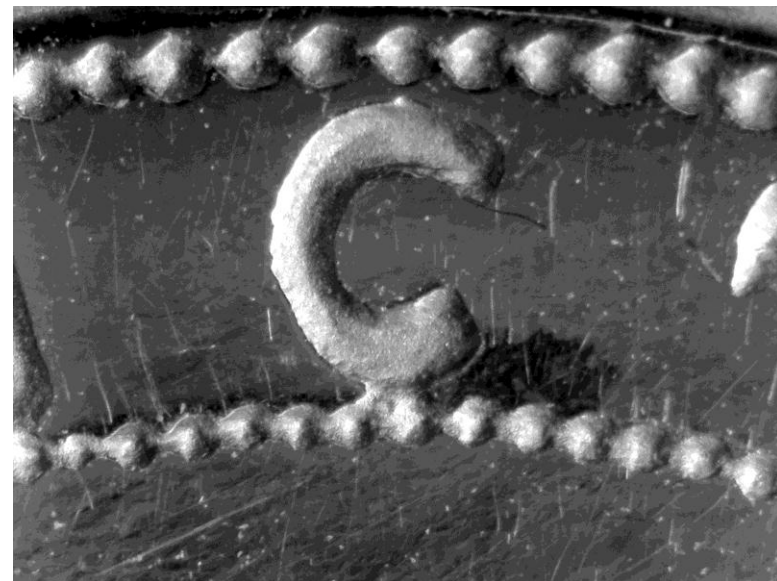
- XPS analýza (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu, též ESCA) je jednou z nejrozšířenějších metod studia povrchů látek
- výsledkem XPS analýzy opět není analýza celé mince, ale pouze jejího velmi tenkého povrchu v řádu pouhých několika nanometrů
- principem této měřicí techniky je nepružná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



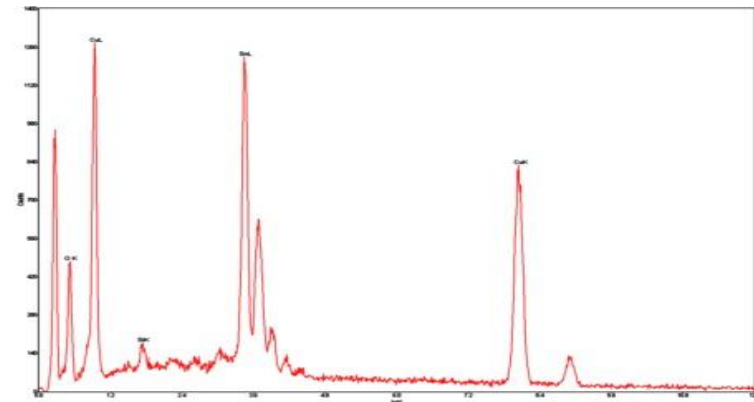
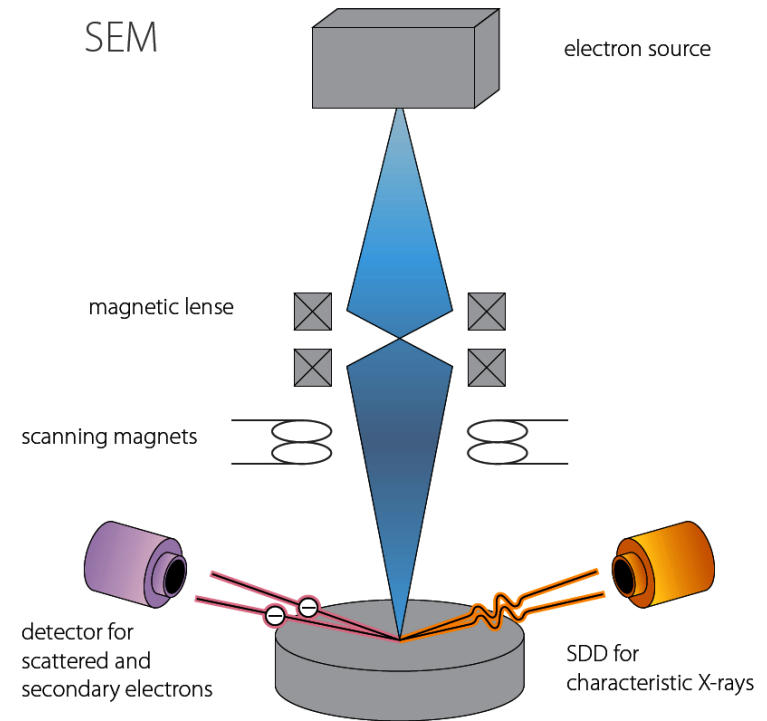
X-ray Photoelectron Spectroscopy



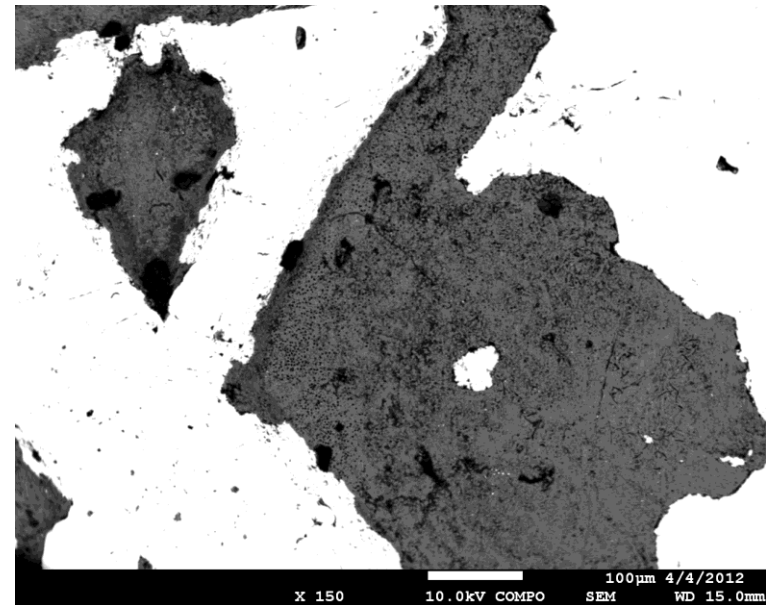
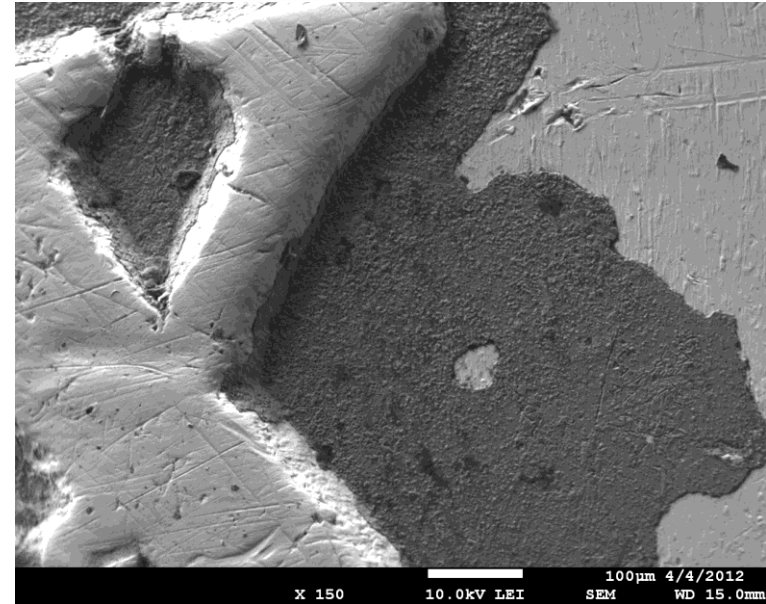
- vysoká citlivost XPS umožňuje stanovit koncentrace prvků vyšší než 0,1 at. %
- další předností XPS analýzy je možnost měřit tzv. „chemické posuny“ atomů a určit tak mimo identity prvku i jeho oxidační stav
- XPS analýza je ve své podstatě nedestruktivní, avšak před měřením se často provádí tzv. odprašování povrchové vrstvy proudem nabitých částic argonu
- tento proces může na povrchu zanechat viditelnou skvrnu (lze však využít k velice opatrnému čištění) <Richtera at al. 2013(?)>



- EDS analýza (energievě disperzní analýza) je nedestruktivní metoda, ale výhodnější je ji provádět na metalografickém výbrusu (plocha)
- podstatou je detekce emitovaného rtg. záření vybuzeného interakcí s urychlenými elektrony
- lze zjišťovat i kvantitativní složení (nutná kalibrace)
- nevýhodou je analýza plochy řádově max. mm<sup>2</sup> a stejně jako v případě RFA povrchovost (nejedná-li se např. o analýzu výbrusu)
- měření ve vysokém vakuu (limit - rozměry vzorku)



- SEM (elektronová skenovací mikroskopie) je spojena s EDS analýzou (energiově disperzní analýza - viz předchozí)
- zpětně odražené elektrony (BEI) umožňují sestavení obrazu povrchu objektu s ohledem na atomovou / molekulovou hmotnost (srovnej foto)
- vznik sekundárních elektronů (SEI) umožňuje sestavení elektronového obrazu reliéfu vzorku
- výhodou je možnost studia morfologie povrchu i mikrostruktury, limitem je ale možnost zobrazení poměrně malé plochy v rámci jednoho záběru (řádově max. mm<sup>2</sup>) - tj. „celá mince se do záběru obvykle nevejde“



# Souhrn - jaké jsou možnosti?

## Nedestruktivní analýza

### KLADY

- vzorek nebude zničen

### ZÁPORY

- nekompletní informace o složení

### KLASICKÁ SITUACE

- cenné exempláře

### VĚTŠINOU NEMÁ VÝZNAM

- korozí poškozené mince
- nevhodně čištěné mince

## Destruktivní analýza

### KLADY

- lze zvolit nejvhodnější analýzu

### ZÁPORY

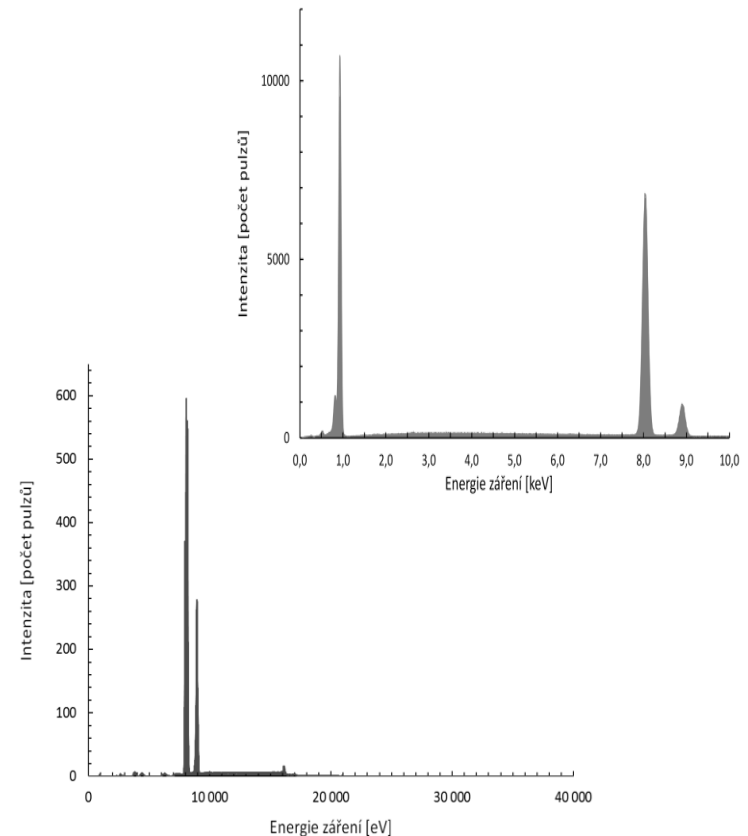
- vzorek bude poškozen nebo zničen

### KLASICKÁ SITUACE

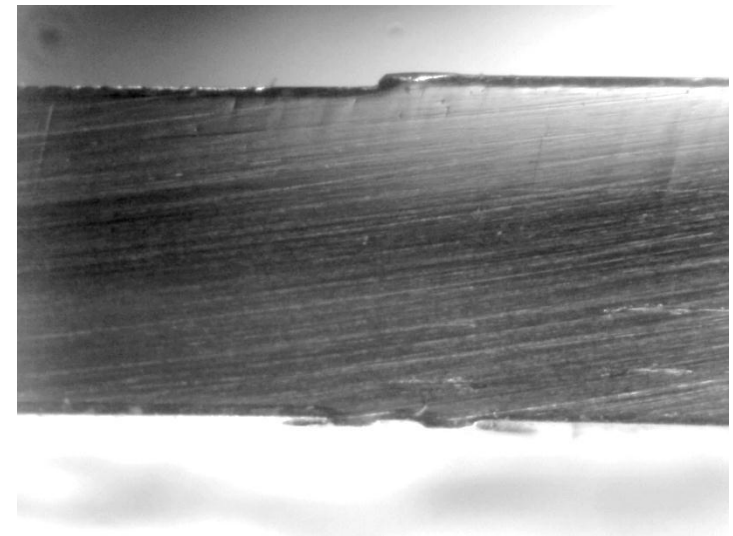
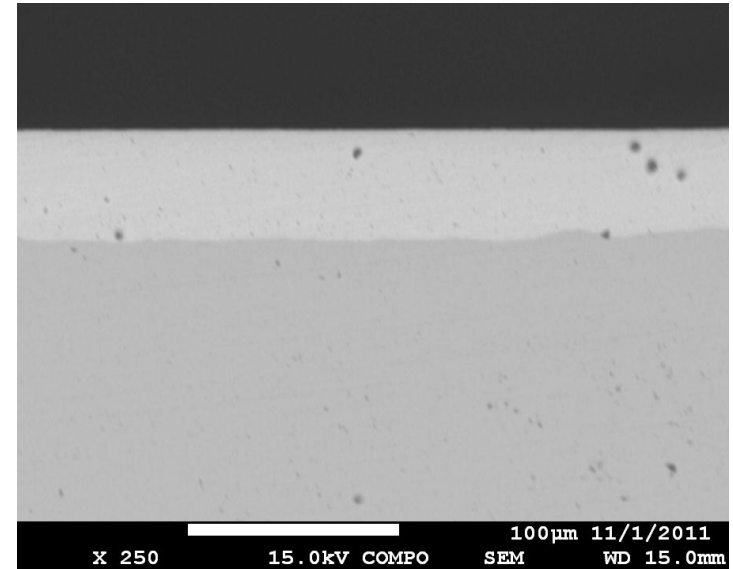
- běžné mince
- exempláře v horší zachovalosti
- úlomky mincí



- 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
  
- kdyby na povrchu nebyla měď ale zlato či stříbro, zkouška čtem by jádro z obecného kovu neodhalila
  
- ač hydrostatická zkouška nepodá vysvětlení, upozorní na očividný nesoulad



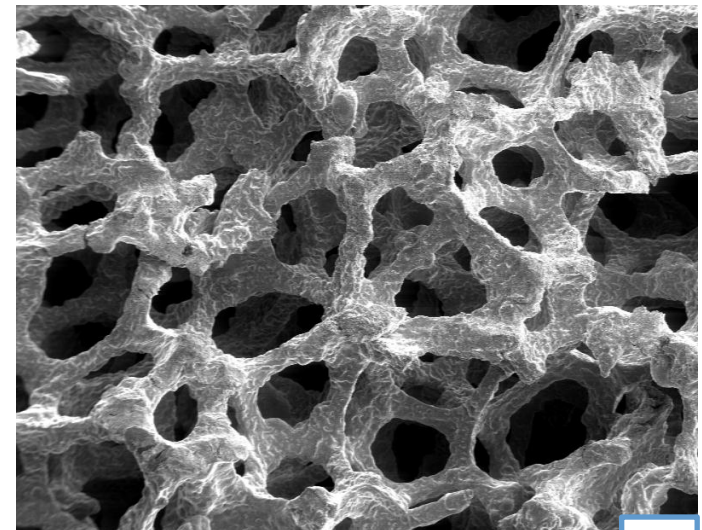
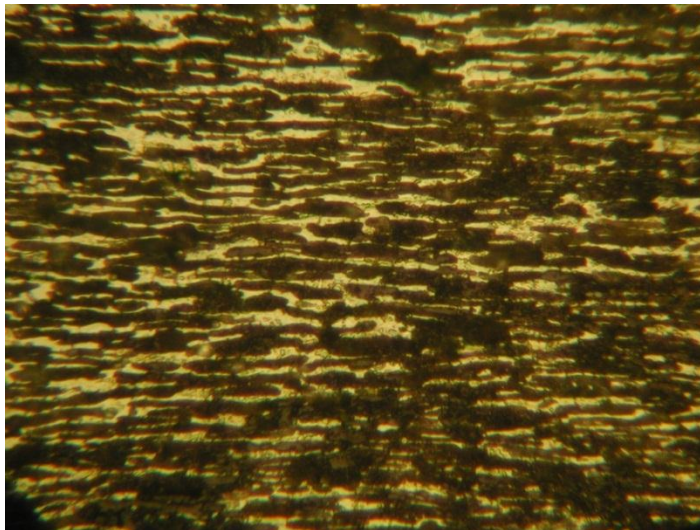
- 10 Kč 2008 - plátovaná ocel galvanicky pokovená mědí
- hydrostatická zkouška ukázala hustotu  $7,9111 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , (pro srovnání  $\rho_{\text{Cu}} = 8,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $\rho_{\text{Fe}} = 7,874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
- teoretickým výpočtem lze dojít k tloušťce vrstvy mědi (za využití zjednodušujících předpokladů)
- 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)



- dvoustranný moravský fenik Přemysla Otakara II. (typ Cach 973)
- **RFA: 93 - 95 % Ag**
- **EDS analýza: 86 - 94 % Ag**
- **Volhard: 83 - 95 % Ag**
- klasické **hydrostatické stanovení selhává...** (resp. je komplikováno přítomností dutin)
- zkouška přepálením přinese stejné výsledky jako stanovení dle Volharda („jaký je spoleh na dříve publikované výsledky?“)
- zdánlivý paradox - obsah stříbra ve zkorodovaných mincích je vyšší !!! - řada publikovaných údajů je nadhodnocena

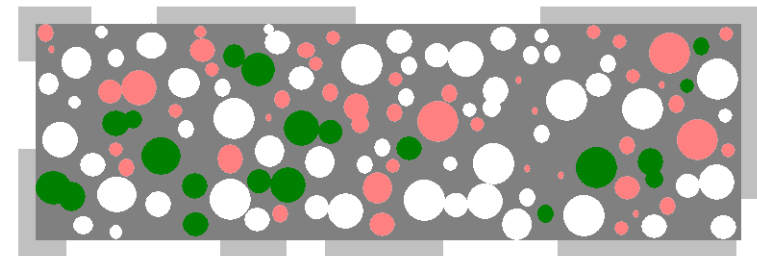
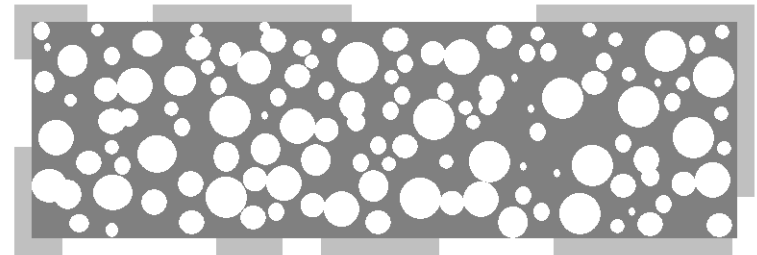
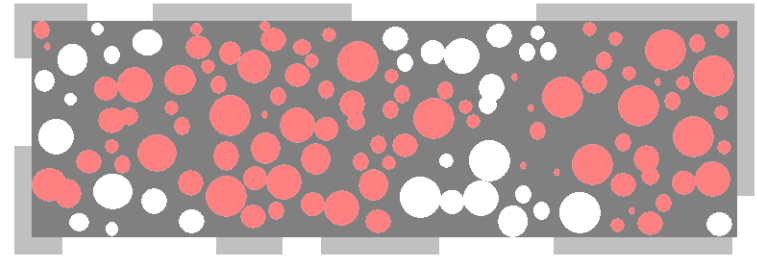


- v některých prasklinách lze pozorovat přítomnost korozních produktů mědi (např. zelený malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , červenohnědý kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , modrý azurit  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )
- v uvedeném případě oboustranných feniků se na základě kombinace výsledků volumetrického stanovení a zjištěné hustoty podařilo usoudit na přibližnou původní ryzost ražeb <Richtera at al., 2011>



## Pokračování: Co je hlavní podstatou problémů?

- poškození povrchové vrstvy mělo ihned za následek vymývání méněhodnotného kovu z mince (zdánlivý paradox - ryzost se zvyšuje)
- v extrémním případě je výsledkem křehká porézní (houbovitá) stříbrná hmota, která se snadno drolí a rozpadá (důvodem nemusí být nutně přítomnost AgCl, jak je často uváděno)
- provedené analýzy pak běžně ukazují vysoký podíl stříbra a to i v případě analýz destruktivních (včetně přepálení)
- reálné vzorky obvykle lépe vystihuje poslední uvedené schéma (přítomna je zbytková měď i korozní produkty)



## Koroze není vždy nepřítel

- koroze může odhalit latentní obraz - příkladem je přeražba krejcaru Josefa II. z roku 1782 z kremnické mincovny na pražský krejcar Františka II. z roku 1800 <Richtera, 2011>
- přeražby stříbrných 12-ti krejcarů (1795, 1796) na 7-krejcarý (1805) jsou běžně známy (stopy přeražby jsou patrné)
- uvedený příklad nebyl znám - mince byly před přeražbou válcovány (obraz zanikl), střížek požadovaných rozměrů znovu vyseknut a provedena ražba
- evidovány jsou zatím 3 případy přeražby jednokrejcaru



Handwritten text in a cursive script, likely a transcription of the original markings on the coin. The text is arranged in several lines:

7 21  
18 7 1 3 1 2 7 7 7 7  
27 3 2 0  
13

## Uvažují-li o analýze mince...

- ... neměl bych minci žádným způsobem „vylepšovat“, tj. čistit ani patinovat
- ... a minci přesto čistím (nečitelná, nálezový stav), měla by být čistěna samostatně; veškerou kapalinu po čištění (včetně oplachů) shromažďovat ve vhodné nádobce
- ... 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 velmi přesně sledovat hmotnostní úbytky
- ... měl bych následné analýze podrobit i roztoky (příp. odparky) vzniklé při čištění



1. ŠMIT, Ž., ŠEMROV, A.: Early medieval coinage in the territory of Slovenia, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* (2006), doi:10.1016/j.nimb.2006.08.014.
2. CONSTANTINESCU, B. et al.: *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 759–765.
3. GUERRA, M. F.: Elemental Analysis of Coins and Glasses, *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 46, No. 6/7, pp. 583-588, 1995.
4. GUERRA, M. F., BARRANDON, J.-N., LE ROY LADURIE, E., MORRISSON, C. and COLIN, B.: The diffusion of the silver from Potosi in the XVI century European coinage. *Archaeometry '90*, pp. 11-18. Birkhäuser Verlag; Basel, 1991.
5. GUERRA, M. F. and BARRANDON, J.-N.: Thermal neutron activation analysis of archaeological artifacts using a cyclotron. In Proc. 26<sup>th</sup> *Int. Archaeometry Syrup.* pp. 262-268. The Archaeometry Laboratory, Univ. of Toronto, 1988.
6. PISTOFIDIS, N., VOURLIAS, G., DILO, T., CIVICI, N., GJONGECAJ, Sh., SKOLIANOS, S., POLYCHRONIADIS, E. K.: An estimate of the minting method of three silver coins of the 3<sup>rd</sup> century B.C. through their microstructural study, *Physica B* 405, 2166–2170, 2010.
7. NOHEJLOVÁ-PRÁTOVÁ, Emanuela: *Krásá české mince*. 1. vyd. Praha: Orbis, 1955. 190 s.
8. KOLNÍKOVÁ, Eva: *Rímske mince na Slovensku*. 1. vyd. Bratislava: Tatran, n. p., 1980. 120 s. Náklad 6000.



9. RICHTERA, Lukáš: Obol mrtvých jako zdroj historického poznání. *Funeral Quartal* (B2B magazín oboru pohřebnictví, čtvrtletník), roč. II., č. 1, 2011, s. 30-31. ISSN: 1804-705X.
10. RADOMĚRSKÝ, Pavel: Obol mrtvých u Slovanů v Čechách a na Moravě. (Příspěvek k datování kostrových hrobů mladší doby hradištní). *SNM-A* 9, 1955, č. 2, s. 1-81. Rés. rus. s. 79-80, angl. s. 80-81.
11. NOHEJLOVÁ-PRÁTROVÁ, Emanuela: Základy numismatiky. 1. vyd. Praha: Academia, 1975. 264 s. 509-21-857.
12. HÁNA, Jiří: Technické aspekty vývoje středoevropského mincovnictví do konce 19.století.. 1. vyd. Klatovy: Vlastivědné muzeum dr. Karla Hostaše muzeum v Klatovech, 2007. 164 s. Náklad 500. ISBN 978-80-86104-15-7.
13. VORLOVÁ, Dagmar: Hromadný nález pražských grošů z Hradce Králové. 1. vyd. Hradec Králové: Muzeum východních Čech v Hradci Králové, 2002. 199 s. ISBN 80-85031-37-X.
14. CIHLÁŘ, Jan, RICHTERA, Lukáš: Pražské groše Jana Lucemburského s rubním rozdělovacím znaménkem pětillistou růžicí. Konference Peníze v proměnách času VII. Olomouc, Czech Republic, 5th - 7th April 2009. In *Peníze v proměnách času VII*, Středověké mincovnictví a peněžní oběh v Čechách, na Moravě a v okolních zemích, sborník příspěvků, 128 p. Edited by Grossmannová, Dagmar - Štefan, Jan T. 1st ed. Ostrava: MARQ, Jan Štefan, 2010. p. 89 - 104. ISBN: 978-80-86840-49-9.

15. RICHTERA, Lukáš, ZMRZLÝ, Martin, VIDEMAN, Jan, GROSSMANNOVÁ, Dagmar, KUČERA, Lukáš: Moravské denáry fenikového typu Přemysla Otakara II. z nálezů Třebíč-Borovina (II) a jejich analýza. *Folia Numismatica*, Brno: Moravské zemské muzeum, roč. 25, č. 1, 2011, s. 3-17. ISSN 0862-1195.
16. RICHTERA, Lukáš, ZMRZLÝ, Martin, WASSERBAUER, Jaromír, KALINA, Lukáš: Červené skvrny na zlatých mincích a možnost jejich alternativního šetrného čištění. Odesláno do *NL*.
17. RICHTERA, Lukáš, KALINA, Lukáš: XPS analýza dobového falza uherského denáru Rudolfa II. *FN*, v tisku.
18. PETRÁŇ, Zdeněk, RADOMĚRSKÝ, Pavel: Ilustrovaná encyklopedie české, moravské a slezské numismatiky, Praha 2006.
19. RICHTERA, Lukáš: Netradiční doklad přeražby kremnického krejcaru z roku 1782. / Unconventional evidence of over-striking in the case of the Kremnica kreuzer struck in 1782. *Numismatické listy*, roč. LXVI, č. 3, 2011, s. 131-134. ISSN: 0029-6074.
20. DERAISME, A., BECK, L., PILON, F., BARRANDON, J.-N.: A study of the silvering process of the galloroman coins forged during the third century AD, *Archaeometry* 48, 3, 469–480, 2006.

*V prezentaci jsou využity obrázky z archívu autora, dále rytiny z díla AGRICOLA, Georgius: De re metallica. 1556. Ilustrativní obrázky použity z internetu.*

## Doporučené materiály

1. NOHEJLOVÁ-PRÁTROVÁ, Emanuela: Základy numismatiky. 1. vyd. Praha: Academia, 1975. 264 s. 509-21-857.
2. HÁNA, Jiří: Technické aspekty vývoje středoevropského mincovnictví do konce 19.století.. 1. vyd. Klatovy: Vlastivědné muzeum dr. Karla Hostaše muzeum v Klatovech, 2007. 164 s. Náklad 500. ISBN 978-80-86104-15-7.
3. <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcu.html>
4. KOMÁREK, Karel: Rušivé chemické změny zlatých a stříbrných mincí. *Numismatický sborník III*, 1956, s. 157-180.
5. BUKVIC, Jan: Čištění a konzervace mincí. ČNS pobočka v Hradci Králové, 1992.
6. SEJBAL, Jiří: Základy muzejní konzervace. Muzeografické učební texty III. 1. vyd. Brno: Moravské muzeum, 1989. 285 s. Náklad 1500.

Konec prezentace, děkuji za pozornost.

[oliver@centrum.cz](mailto:oliver@centrum.cz)