Srovnání různých metod analýzy složení kovu na depotu dvoustranných denárů Přemysla Otakara II. Cach 973

PENÍZE V PROMĚNÁCH ČASU VIII

Mincovnictví a měnové vztahy ve střední Evropě od nejstarší doby do vlády Josefa II.

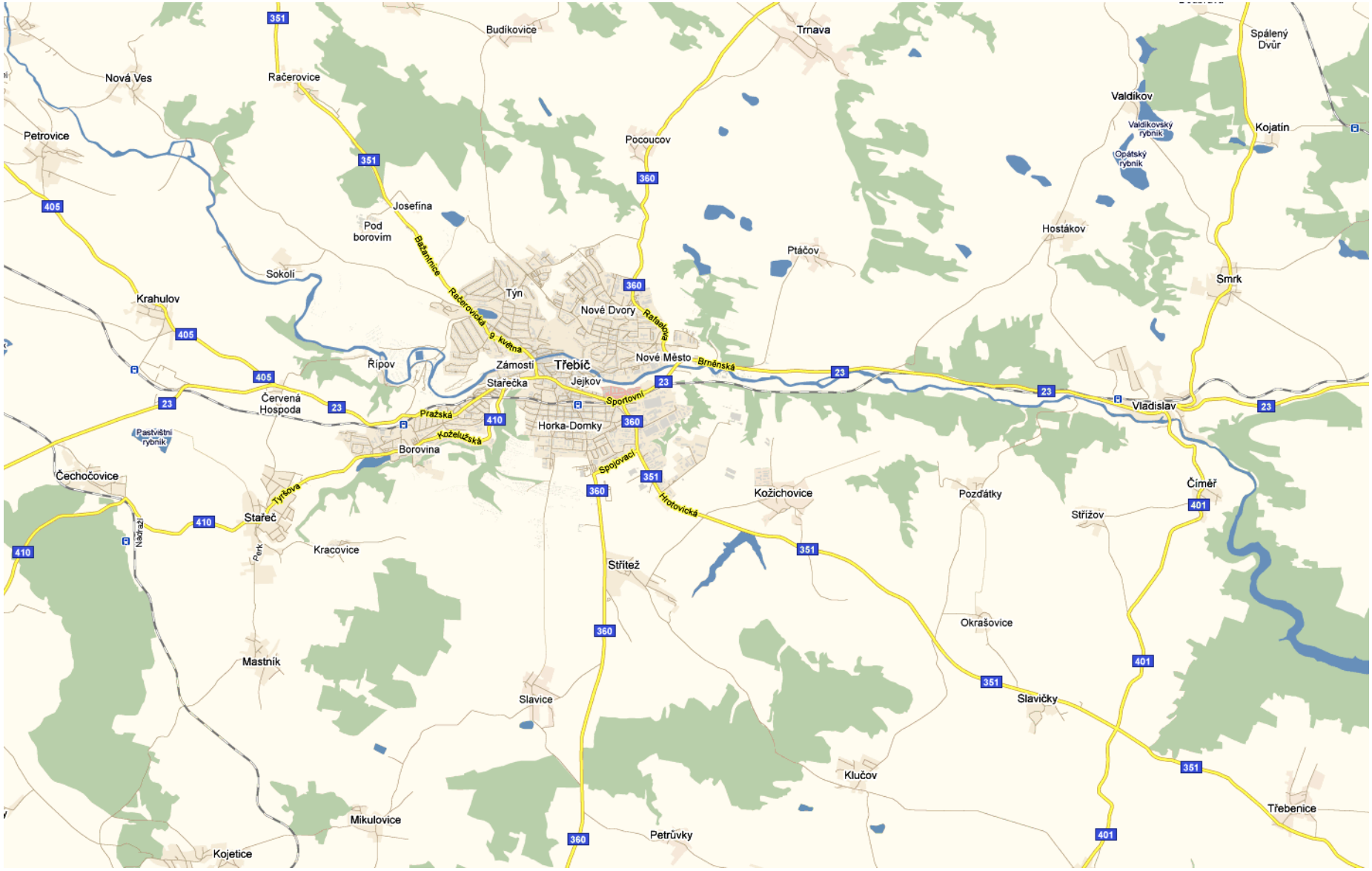
Hradec nad Moravicí
10. - 12. květen 2011

Lukáš Richtera - ČNS (pobočka Pražské groše)
Jan Videman - ČNS (pobočka Kroměříž)

Nálezové okolnosti - nález Třebíč - Borovina (II)

- odkryt za blíže neznámých okolností na jaře r. 2010 v lokalitě Třebíč - Borovina
- více než 170 ks moravských denárů Přemysla Otakara II. (70. leta 13. století)
- první známý hromadný depot z tohoto období obsahující pouze denáry bez doprovodné složky brakteátové
- tři typy moravských denárů, především denáry typu Cach 973, 2 ks typu Cach 971 a 1 ks typu Cach 974 (zlomek)
- podařilo se zachytit několik variant v provedení ražebního kolku

Nálezové okolnosti - nález Třebíč - Borovina (II)



Složení nálezu

C 973 - s okem (80 ks)

Složení nálezu

C 973 - bez oka (9 ks)

Složení nálezu

C 973 - barbarizovaná ražba (6 ks)

Analýza nálezu

NEDESTRUKTIVNÍ ANALÝZA

- RFA analýza
- hydrostatická analýza

DESTRUKTIVNÍ ANALÝZA

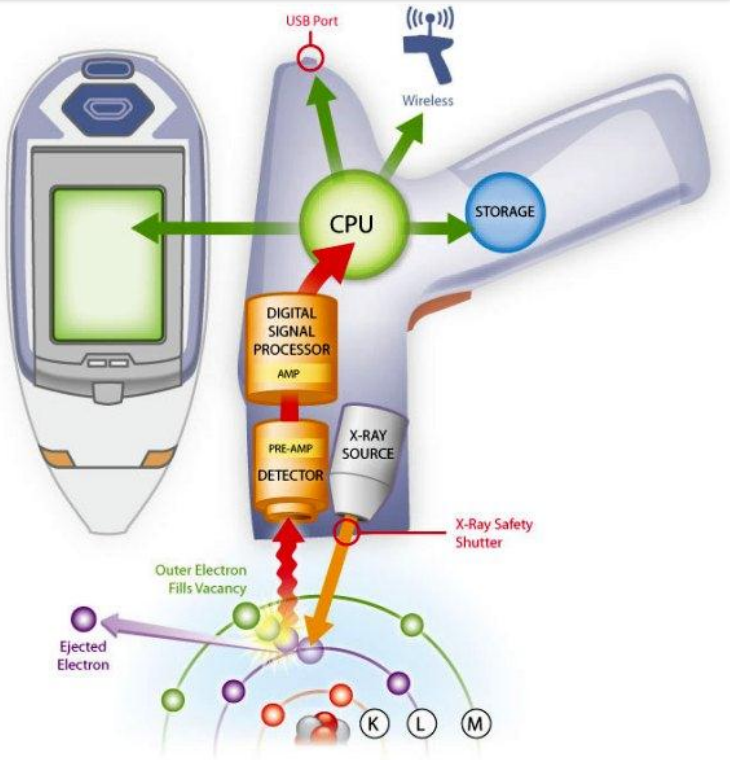
- EDS analýza
- volumetrické stanovení

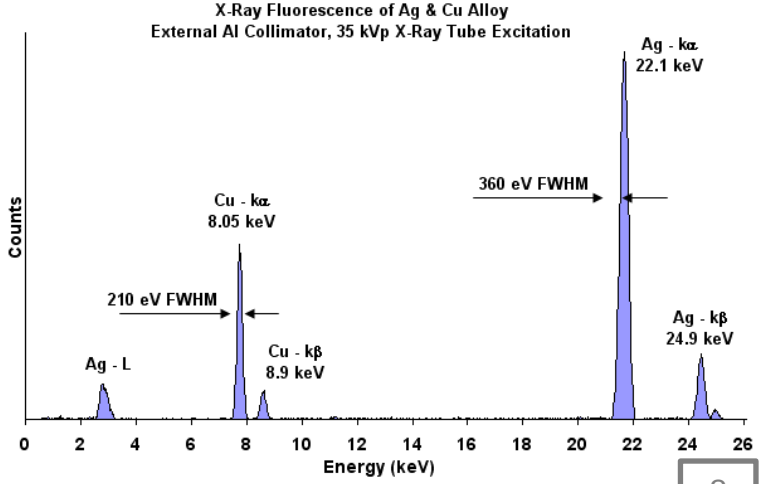
výsledky RFA, EDS a volumetrického stanovení byly navzájem v dobrém souladu, avšak v příkrém rozporu se zjištěnou hustotou materiálu a s očekáváním

na původní ryzost bylo usouzeno kombinací výsledků z volumetrického stanovení a ze zjištěné hustoty

RFA analýza (Rentgenová fluorescenční analýza)

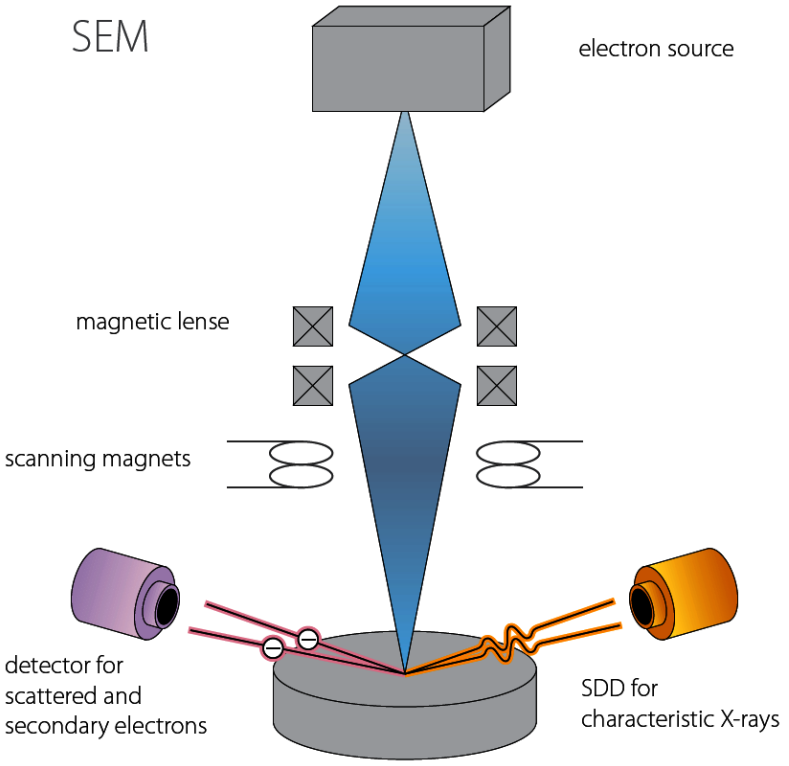
- RFA analýza je rychlá a nedestruktivní metoda ke zjištění elementárního složení materiálu
- podstatou je interakce rtg. záření se zkoumaným vzorkem a následná detekce emitovaného záření
- emitované záření obsahuje záření pouze o těch vlnových délkách, které jsou charakteristické pro prvky obsažené ve vzorku
- RFA umožňuje zjišťovat jak kvalitativní složení (tj. co je vzorku obsaženo), tak i kvantitativní (tj. kolik je čeho v daném vzorku)
- nevýhodou RFA analýzy je její povrchovost (proniká pouze několik desítek μm)
- možnou nevýhodou, většinou méně závažnou, je i překryv některých linií
- nevýhodou může být i neschopnost odlišit chemický stav jednotlivých prvků

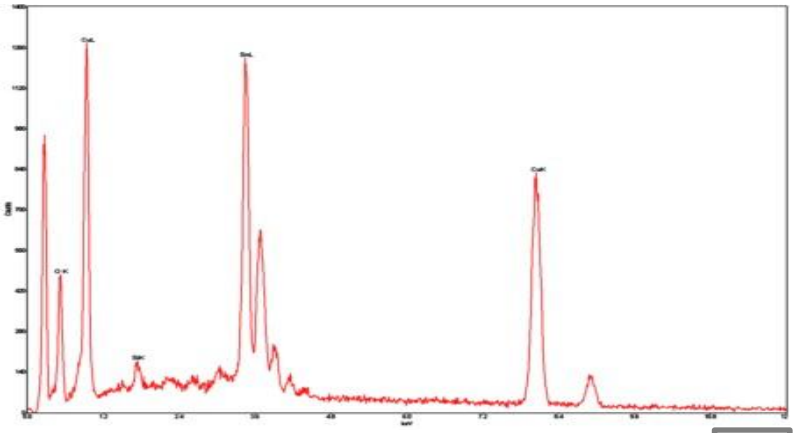




EDS analýza (Energiově disperzní analýza)

- rovněž ve své podstatě nedestruktivní, výhodné provádět na metalografickém výbrusu (plocha)
- podstatou je detekce emitovaného rtg. záření vybuzeného interakcí s urychlenými elektrony
- lze zjišťovat i kvantitativní složení
- metoda je spojena s elektronovou skenovací mikroskopií (SEM)
  - zpětně odražené elektrony (BEI) umožňují sestavení obrazu povrchu objektu s ohledem na atomovou / molekulovou hmotnost
  - vznik sekundárních elektronů (SEI) umožňuje sestavení elektronového obrazu reliéfu vzorku
- nevýhodou je analýza plochy řádově max. mm^2 a stejně jako v případě RFA povrchovost (nejedná-li se např. o analýzu výbrusu)
- měření ve vysokém vakuu (limit - rozměry vzorku)

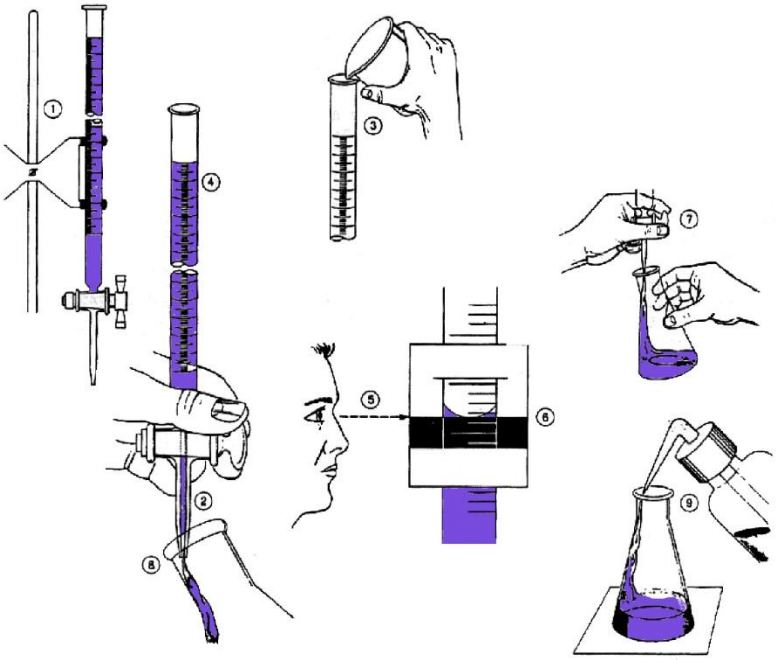




Volumetrická analýza (titrace)

- nelze provést nedestruktivně, vzorek je třeba převést do roztoku (např. rozpuštěním v minerální kyselině)
- stanovení může být rušeno přítomností některých prvků nebo sloučenin
- většinou existuje více možností stanovení, některé postupy jsou normované (např. stanovení stříbra v klenotnických slitinách stříbra - volumetrická potenciometrická metoda s použitím bromidu draselného ČSN EN 31427 (420656))
- pro analýzu mincí použito stanovení dle Volharda: zlomek mince rozpuštěn v horké konc. HNO_3, po odpaření do sucha připraven roztok, který se titruje odměrným roztokem NH_4SCN

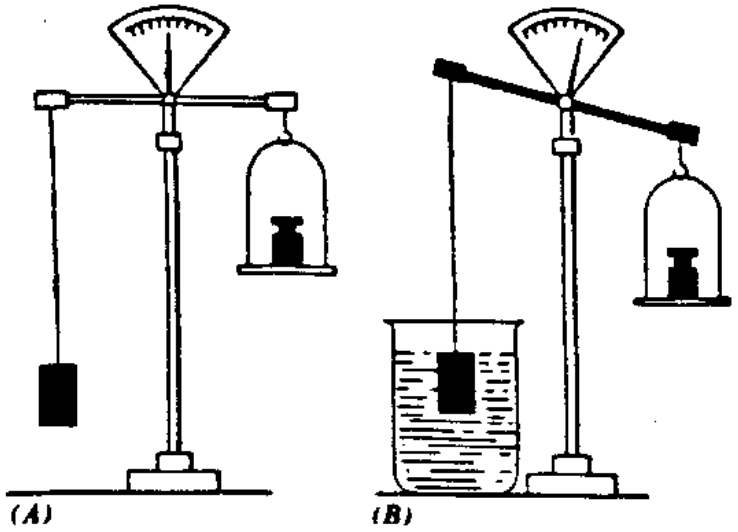
$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$



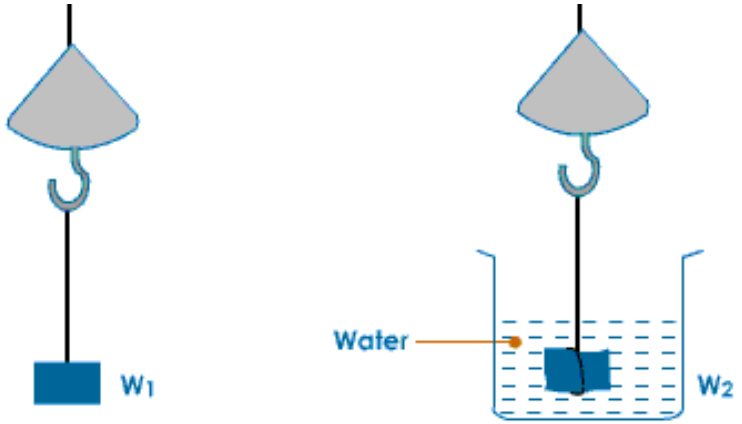
Hydrostatické stanovení hustoty materiálu

- 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

$$\rho = \frac{\rho_{H_2O} m_{vzduch} - \rho_{vzduch} m_{H_2O}}{m_{vzduch} - m_{H_2O}}$$

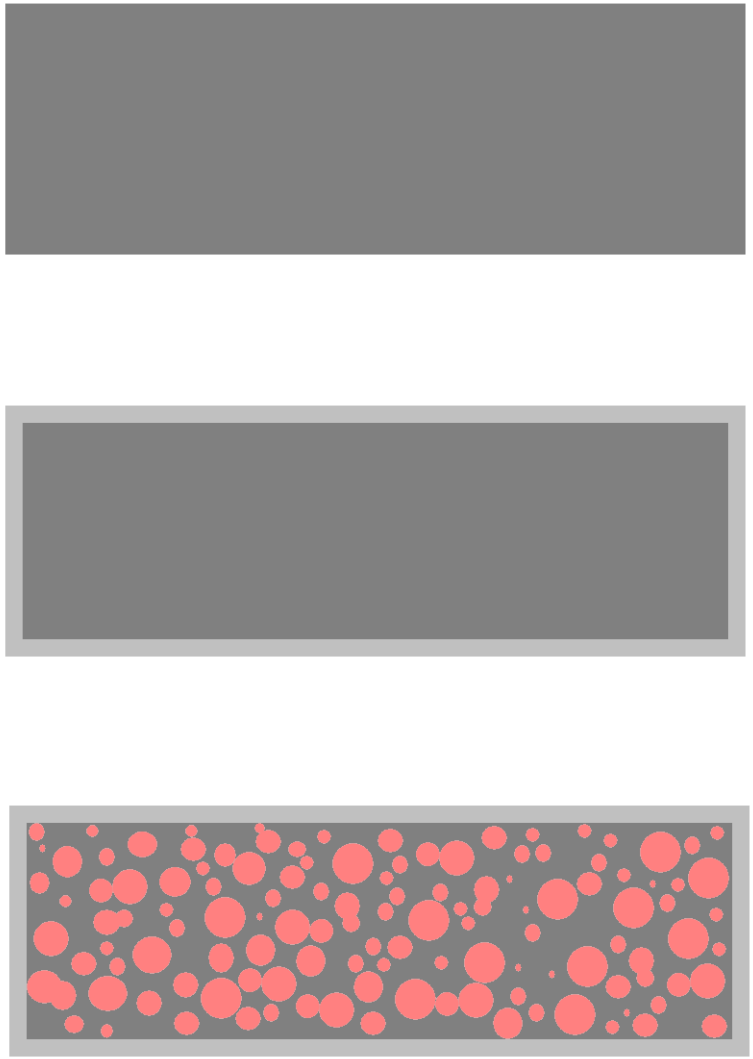


- na přesné složení předmětu lze z hustoty usoudit pouze za předpokladu, že materiál je homogenní a obsahuje skutečně pouze uvažované složky



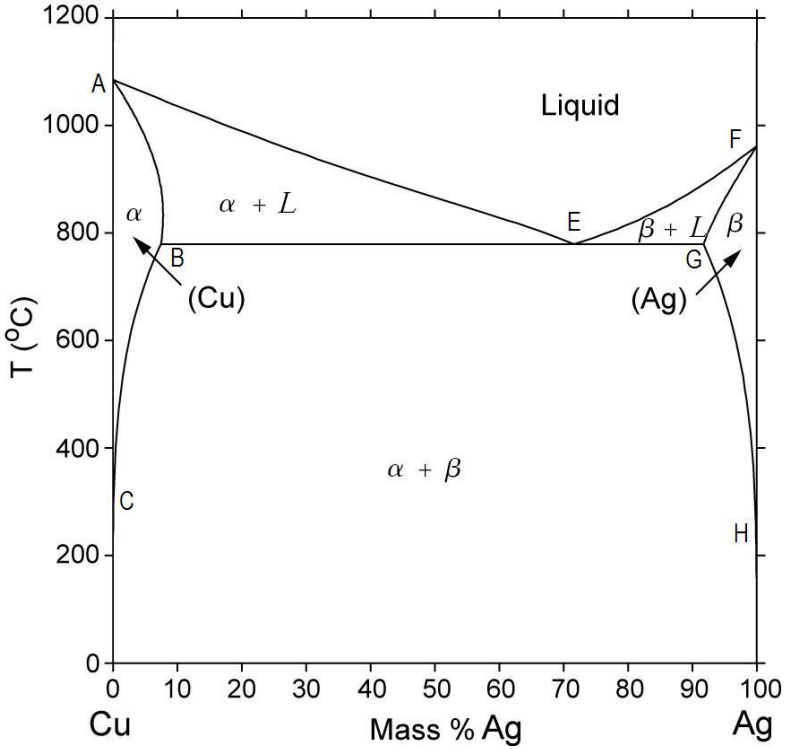
Stříbrná mince pod drobnohledem

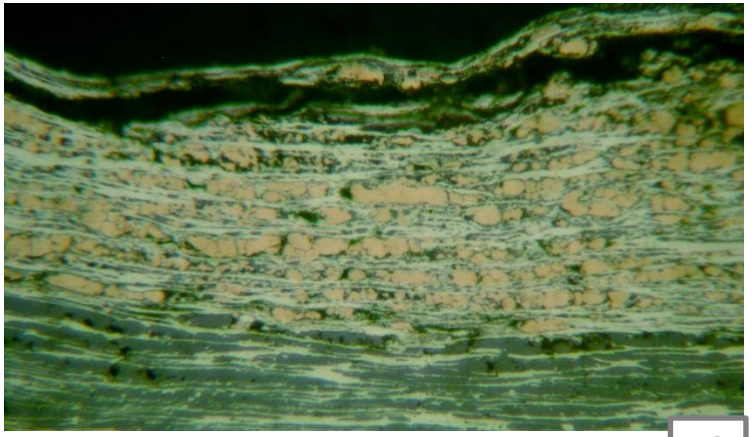
- mincovní stříbro je směsí stříbra a mědi, v ideálním případě má mince v celém svém objemu konstantní složení
- u středověkých mincí je situace komplikována vrstvou uměle obohacenou o stříbro (technologie bělení střížku), je-li tato vrstva zachována, znemožní stanovení obsahu Ag pomocí metod analyzujících pouze povrch mince
- ve skutečnosti však není stříbrná mince (ani moderní mince) homogenním materiálem, neboť stříbro a měď se spolu vzájemně omezeně nemísí



Stříbrná mince pod drobnohledem

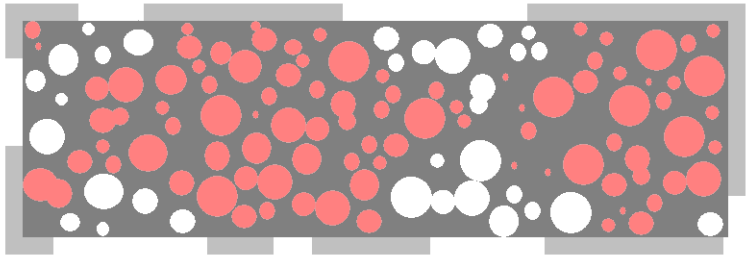
- bod **E** představuje eutektikum, při němž jsou v rovnováze s taveninou konjugované tuhé roztoky (pod touto teplotou neexistuje tavenina)
- složení konjugovaných tuhých roztoků je dáno body **B** a **G**
- bod **A** je t.t. čisté Cu a bod **F** t.t. čistého Ag
- tavenina obsahuje 72 % Ag a stejný obsah stříbra mají oba konjugované roztoky dohromady
- plocha **α + β** představuje oblast konujgovaných tuhých roztoků, plocha **α + L**, resp. **β + L**, oblast jednoho z konjugovaných roztoků s taveninou a oblasti **α** (roztok Ag v Cu) a **β** (roztok Cu v Ag) jsou divariantní oblasti nenasycených tuhých roztoků

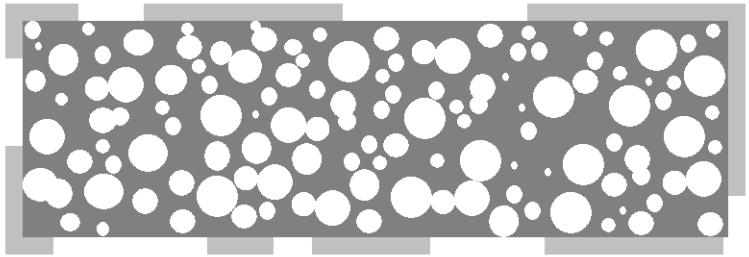


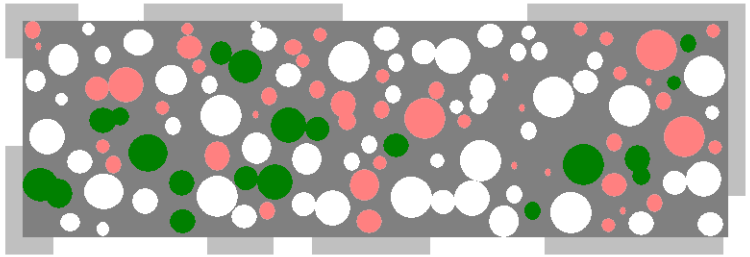


Následky koroze a nešetrného čištění

- vlizem koroze (agresivní prostředí) nebo neodborným čištěním může dojít v místě defektů k odchlípnutí tenké povrchové vrstvy obohacené o stříbro a k odhalení střížku
- ze střížku je přednostně odleptána fáze bohatší na měď, v objemu střížku dojde k vytvoření dutin
- v ideálním případě by mohlo dojít k odstranění veškeré fáze bohaté na měď
- ve skutečnosti v objemu střížku zůstává i fáze bohatší na měď a dále korozní produkty nejrůznějšího složení
- identifikován byl např.: zelený malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, červenohnědý kuprit Cu_2O, modrý azurit $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

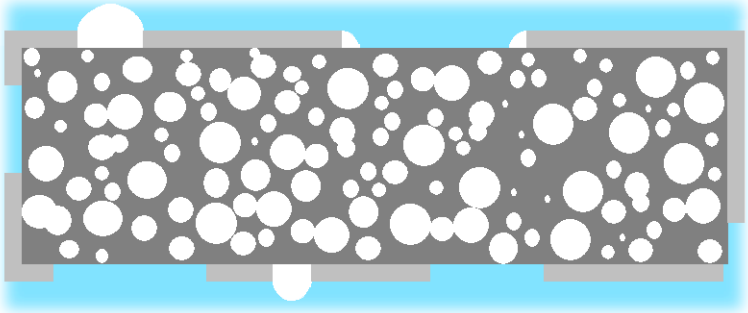


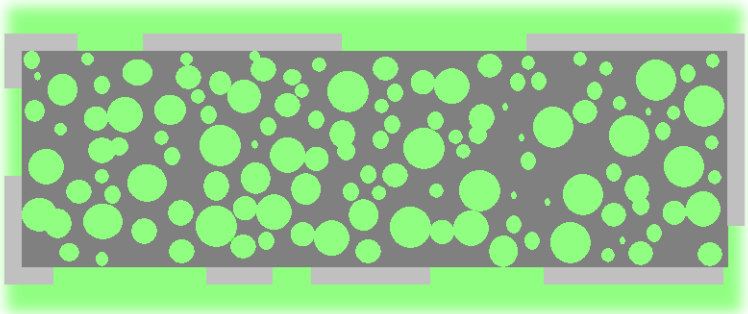


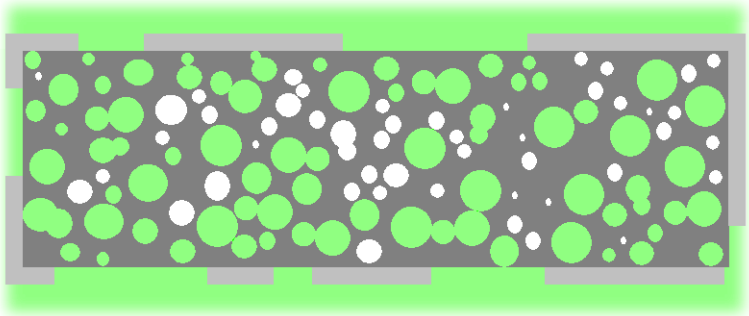


Hydrostatika a její úskalí

- při hydrostatickém stanovení voda pouze neochotně vyplňuje praskliny a nerovnosti na povrchu a do objemu střížku nezatéká
- vlivem vzduchu přítomného ve střížku vychází hustota materiálu nižší, než má samotná měď, resp. slitina mědi se stříbrem
- s využitím kapaliny, která by zatekla do všech dutin, by bylo možné zjistit množství fáze, která byla ze střížku odstraněna, čímž by bylo možné zjistit původní ryzost mince
- ve skutečnosti k zaplnění všech dutin nedojde (důvodem může být mimo přítomnosti vzduchu i přítomnost korozních produktů)







RFA a EDS analýzy - omezení

C 973 - na povrchu zbytky vrstvy obohacené o stříbro

Hydrostatika - omezení

C 973 - korozní produkty uvnitř střížku

Výsledky RFA, EDS a chemické analýzy

mince	$w_{Ag(\%),\ RFA}$			$w_{(\%),\ EDS}$			$w_{Ag(\%),\ chemická\ analýza}$
	Ag	Cu	Pb	Ag	Cu	Pb	
1	94,1	3,2	2,0	92,7	3,4	3,8	90,1
2	92,6	3,5	2,8	91,5	4,7	3,8	91,5
3	93,3	4,2	1,9	93,5	3,9	2,6	82,7
4	94,1	3,3	2,2	93,0	3,8	3,2	94,5
5	94,2	3,4	1,8	86,1	10,3	3,6	90,2
6	94,4	3,2	1,9	93,4	3,7	2,9	94,6
7	92,7	3,5	3,1	93,0	3,8	3,2	90,0
8	94,1	2,8	2,0	94,2	2,7	3,1	94,8
9	95,1	4,4	0,0	92,8	4,4	2,8	92,3
10	93,8	3,6	1,8	93,1	3,9	3,0	93,7

Určení ryzosti mincí na základě odlišných hustot

mince	$m_{exp.,vzduch}$ [g]	$\rho_{exp.,H_2O}$ [g·cm^{-3}]	$\rho_{exp.,CCl_4}$ [g·cm^{-3}]	$V_{exp.,H_2O}$ [cm^3]	$V_{exp.,CCl_4}$ [cm^3]	$V_{odstr.,Cu}$ [cm^3]	$m_{odstr.,Cu}$ [g]	$m_{pův.}$ [g]	$\rho_{pův.}$ [g·cm^{-3}]	w_{Ag} (%)
1	0,1899	8,0166	8,6864	0,0237	0,0219	0,0018	0,0163	0,2251	9,5021	43,1
2	0,2100	6,3724	6,7503	0,0330	0,0311	0,0018	0,0165	0,2443	7,4147	---
3	0,2141	7,5640	8,1028	0,0283	0,0264	0,0019	0,0168	0,2680	9,4695	41,2
4	0,2381	7,8375	8,4028	0,0304	0,0283	0,0020	0,0182	0,2694	8,8687	---
5	0,3095	7,2667	7,7007	0,0426	0,0402	0,0024	0,0214	0,3614	8,4845	---
6	0,1979	8,8678	9,0961	0,0223	0,0218	0,0006	0,0050	0,2136	9,5723	47,1
7	0,1203	7,1484	7,1538	0,0168	0,0168	0,0000	0,0001	0,1324	7,8700	---
8	0,2063	8,2764	8,4386	0,0249	0,0244	0,0005	0,0043	0,2213	8,8782	---
9	0,2467	8,6037	8,5415	0,0287	0,0289	---	---	---	---	---
10	0,1392	8,6315	8,5445	0,0161	0,0163	---	---	---	---	---

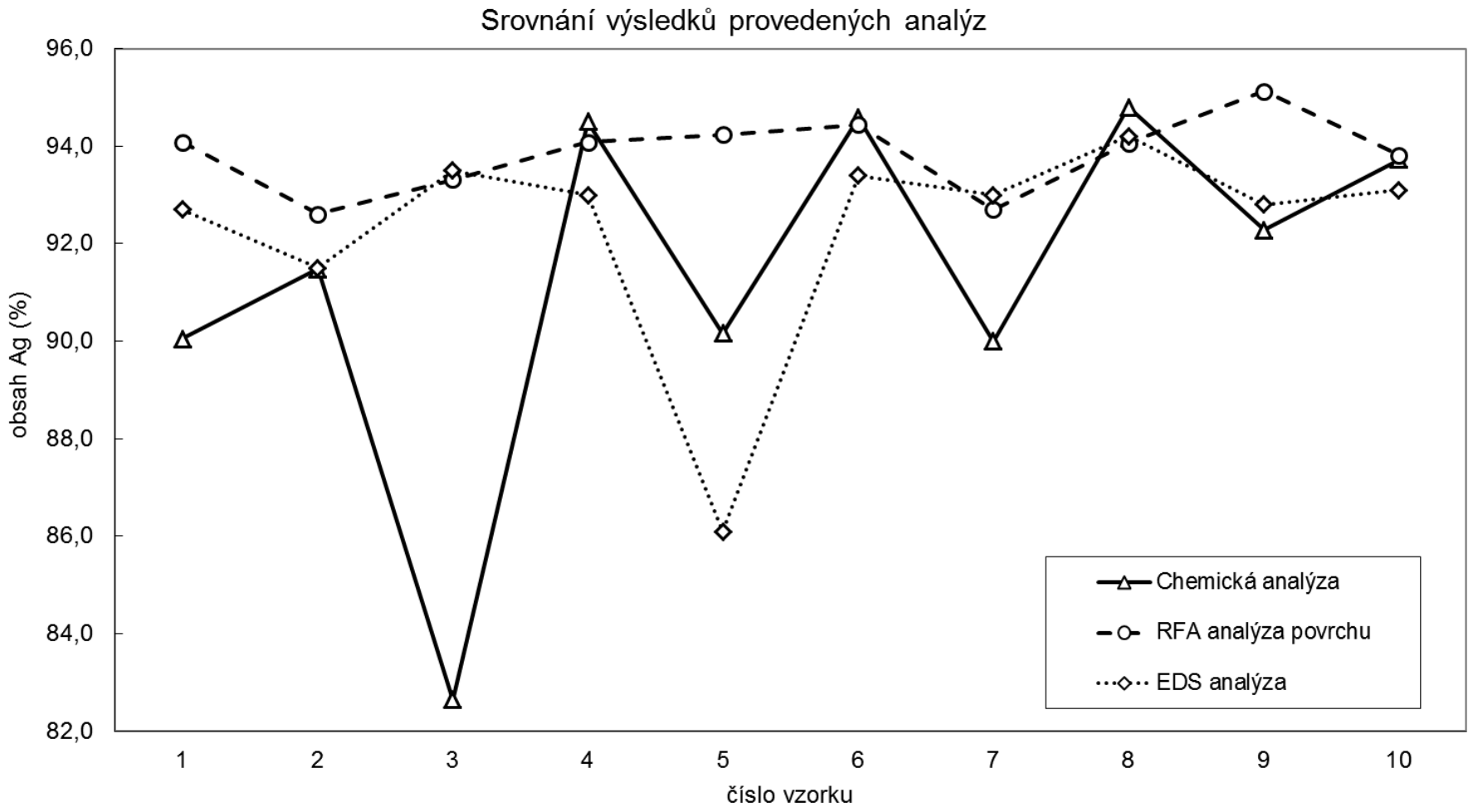
Určení ryzosti mincí (RFA a hydrostatika)

mince	$m_{exp., vzduch}$ [g]	$w_{Ag(\%)}$, RFA	$m_{exp., Ag}$ [g]	$m_{exp., Cu}$ [g]	$m_{odstr., Cu}$ [g]	$m_{pův., Cu}$ [g]	$m_{pův., \Sigma}$ [g]	$w_{Ag(\%)}$
1	0,1899	94,1	0,1787	0,0112	0,0481	0,0593	0,2380	75,1
2	0,2100	92,6	0,1945	0,0155	0,1129	0,1285	0,3229	60,2
3	0,2141	93,3	0,1998	0,0143	0,0682	0,0825	0,2823	70,8
4	0,2381	94,1	0,2240	0,0141	0,0663	0,0804	0,3044	73,6
5	0,3095	94,2	0,2916	0,0179	0,1139	0,1318	0,4234	68,9
6	0,1979	94,4	0,1869	0,0110	0,0290	0,0400	0,2269	82,4
7	0,1203	92,7	0,1115	0,0088	0,0464	0,0552	0,1667	66,9
8	0,2063	94,1	0,1940	0,0123	0,0450	0,0573	0,2513	77,2
9	0,2467	95,1	0,2347	0,0120	0,0441	0,0561	0,2908	80,7
10	0,1392	93,8	0,1306	0,0086	0,0241	0,0327	0,1633	80,0

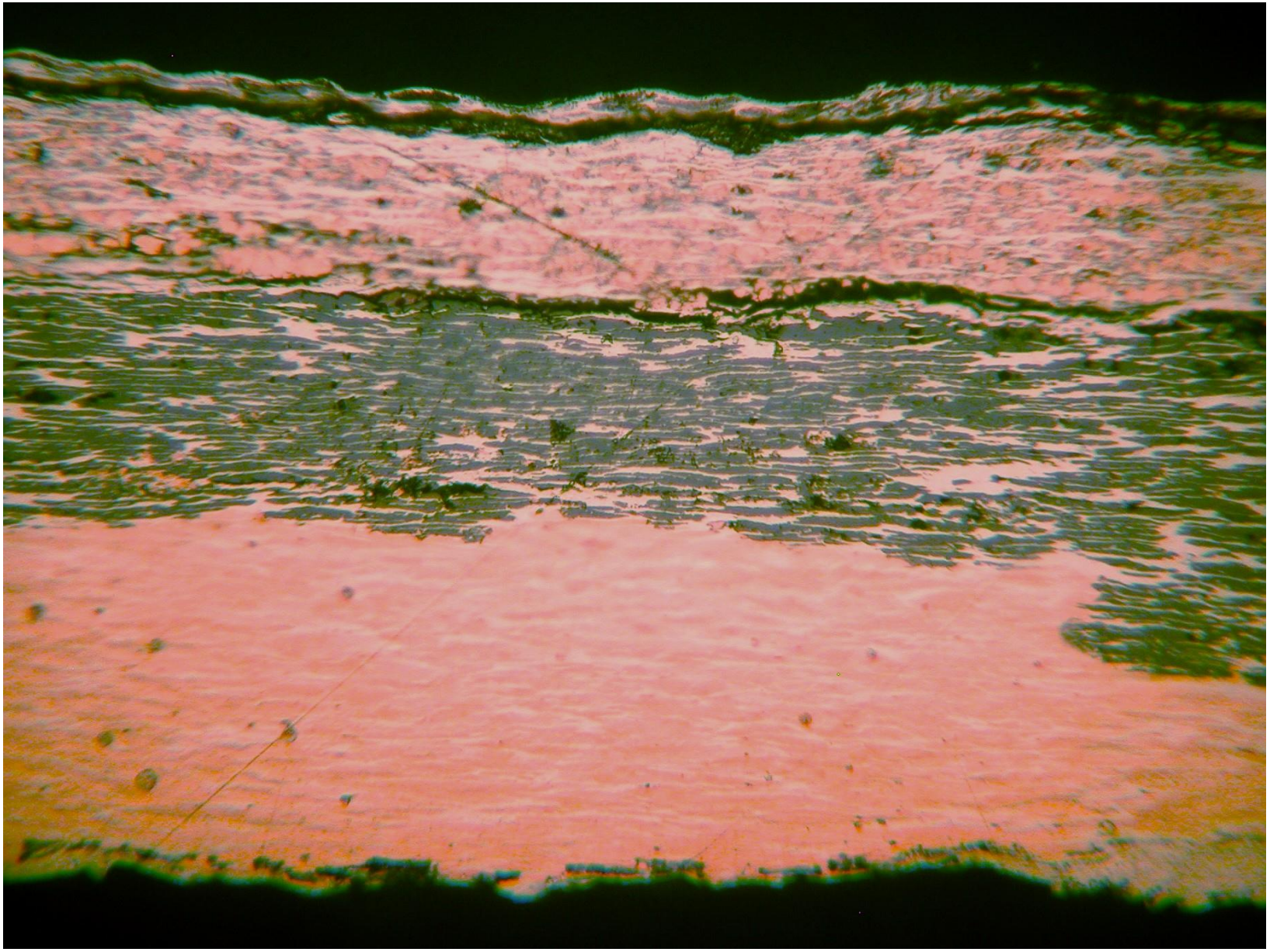
Určení ryzosti mincí (volumetrie a hydrostatika)

mince	$m_{exp., vzduch}$ [g]	$w_{Ag(\%)}$, chem. an.	$m_{exp., Ag}$ [g]	$m_{exp., Cu}$ [g]	$m_{odstr., Cu}$ [g]	$m_{pův., Cu}$ [g]	$m_{pův., \Sigma}$ [g]	$w_{Ag(\%)}$
1	0,1899	90,1	0,1710	0,0189	0,0469	0,0658	0,2369	72,2
2	0,2100	91,5	0,1921	0,0179	0,1126	0,1305	0,3866	59,6
3	0,2141	82,7	0,1770	0,0371	0,0646	0,1018	0,2776	63,5
4	0,2381	94,5	0,2250	0,0131	0,0665	0,0796	0,3045	73,9
5	0,3095	90,2	0,2790	0,0305	0,1120	0,1424	0,4230	66,2
6	0,1979	94,6	0,1872	0,0107	0,0291	0,0398	0,2311	82,5
7	0,1203	90,0	0,1083	0,0120	0,0459	0,0580	0,1799	65,1
8	0,2063	94,8	0,1956	0,0107	0,0452	0,0560	0,2542	77,8
9	0,2467	92,3	0,2277	0,0190	0,0430	0,0621	0,2930	78,6
10	0,1392	93,7	0,1305	0,0087	0,0241	0,0328	0,1781	79,9

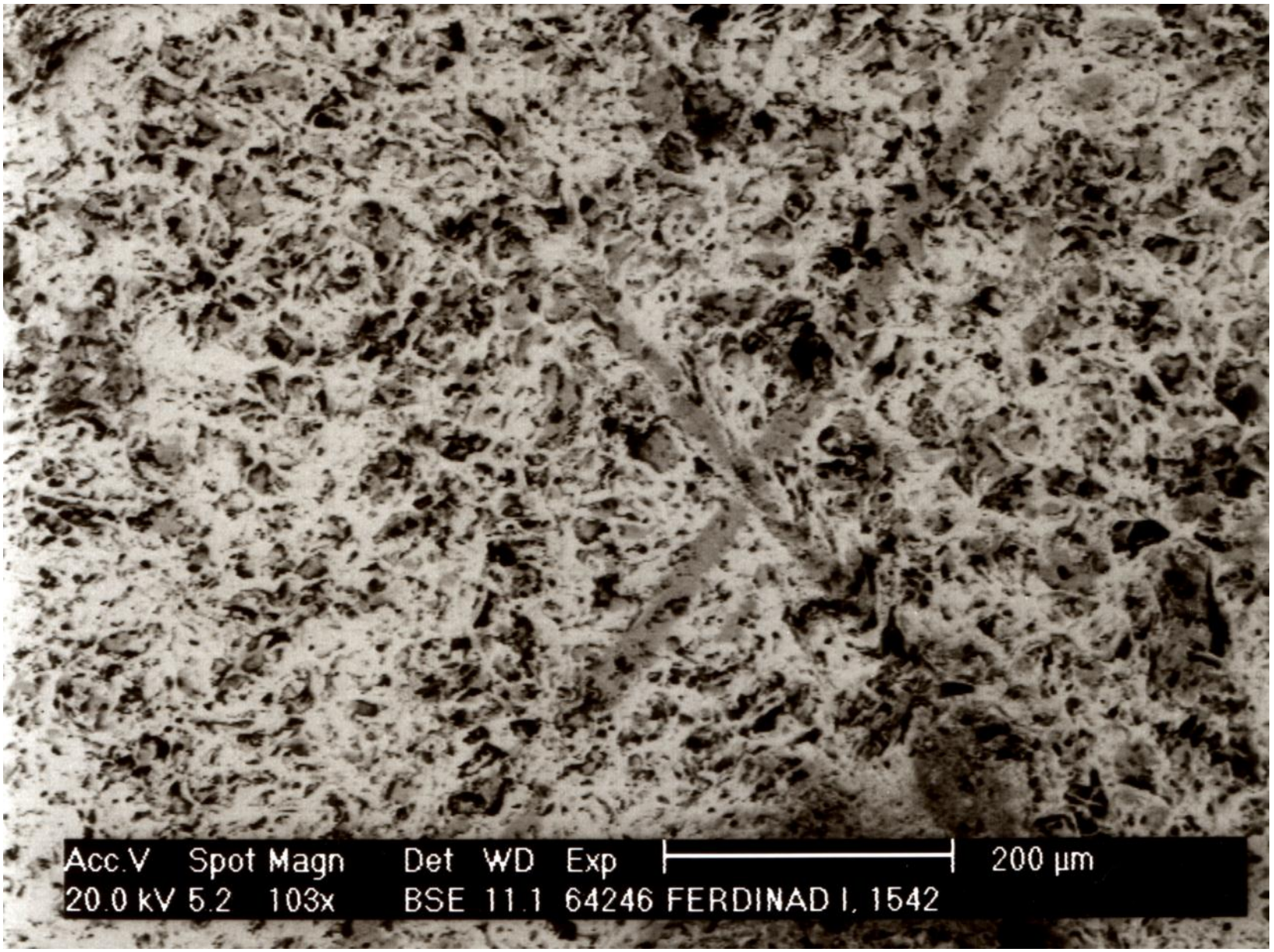
Srovnání výsledků (RFA, EDS a volumetrie)



Ukázka metalografického výbrusu



Ukázka z měření SEM - povrch mince, BSE



Děkujeme za pozornost!