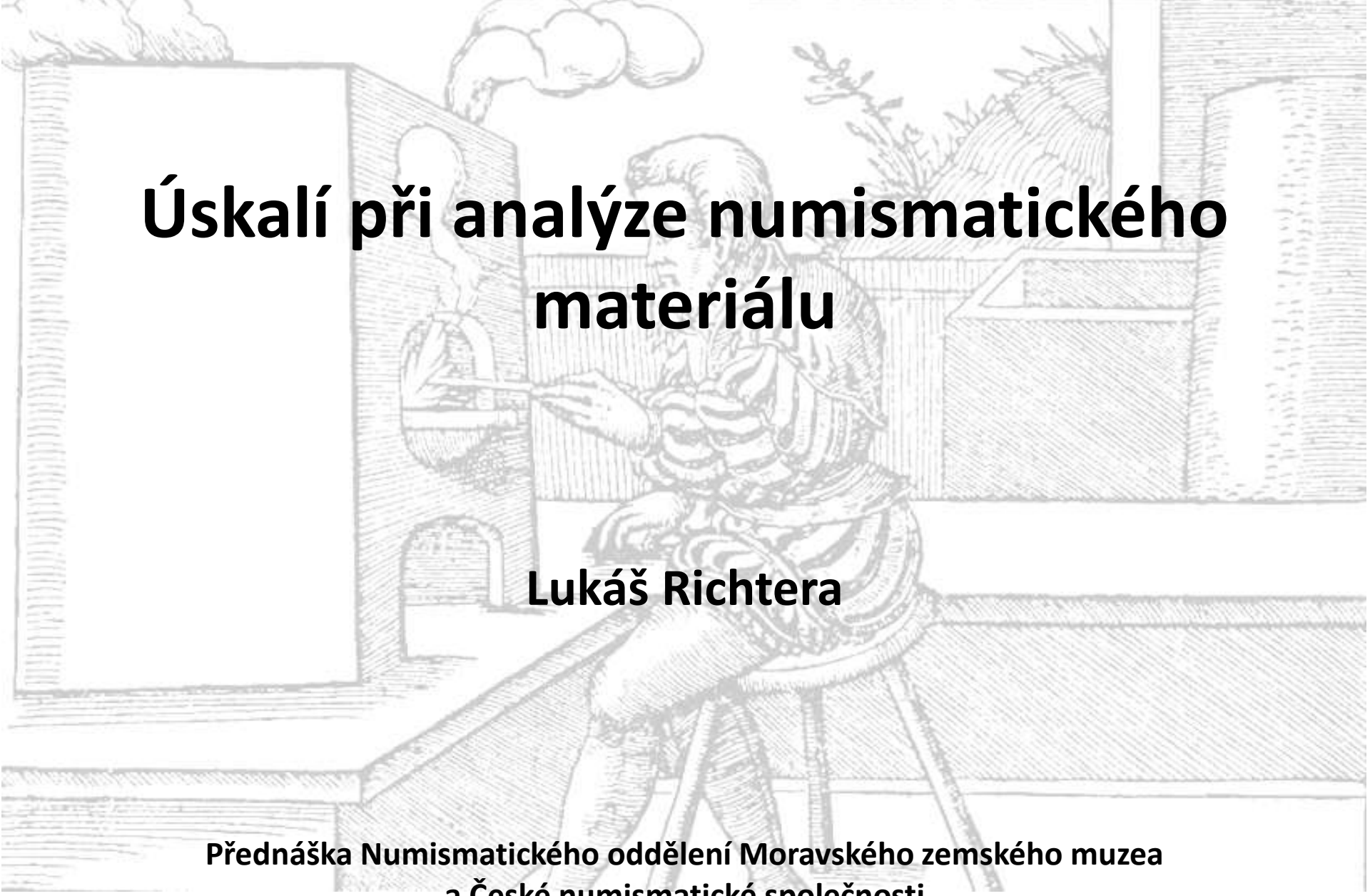


Úskalí při analýze numismatického materiálu

Lukáš Richtera

Přednáška Numismatického oddělení Moravského zemského muzea a České numismatické společnosti

4. 10. 2012, Brno, Dietrichsteinský palác

Otázky

- Je spoleh na starší i současné údaje v literatuře?
- Má vůbec smysl mince analyzovat?
- Koho oslovit (a koho ne)?
- Jakou analýzu zvolit?
- Jak financovat provedení analýzy?
- Jak interpretovat získané výsledky?
- Jak výsledky analýzy publikovat?

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

Nedestruktivní analýza

- nedestruktivní analýza by neměla zanechat žádné (ani mikroskopické) stopy na zkoumaném vzorku

- přísně vzato tuto podmínku nesplňuje ani polarografické měření, ani zkouška črtem

- nedestruktivní metodou je např. hydrostatická zkouška, RFA (rentgenová fluorescenční analýza), EDS analýza (energiově disperzní mikroanalýza) nebo XPS analýza (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu, též ESCA)

- RFA, EDS i XPS analýzy jsou analýzy povrchové, nikdy nemohou v případě nedestruktivního provedení přinést kompletní informace o složení celé mince

- hydrostatická zkouška vypovídá o minci jako celku, ale jako čistě fyzikální metoda nedokáže poskytnout informace o složení chemickém

Destruktivní analýza

- destruktivní analýza zanechá na zkoumané minci stopy, příp. je celá mince nebo její část zpracována (např. rozpuštěna v kyselině, roztavena apod.)

- informace, které lze destruktivními analýzami získat, vypovídají o chemickém složení i materiálových vlastnostech nesrovnatelně více, než informace získané pomocí zkoušek nedestruktivních

- vysokou vypovídací hodnotu mají např. EDS analýzy prováděné na výbrusu mince

- velmi přínosné informace lze získat klasickou kvantitativní chemickou analýzou (tj. rozpuštěním vzorku v kyselině a stanovením obsahu kovu)

- nejběžnější využívanou metodou bývala tavná zkouška přepálením (používá se stále)

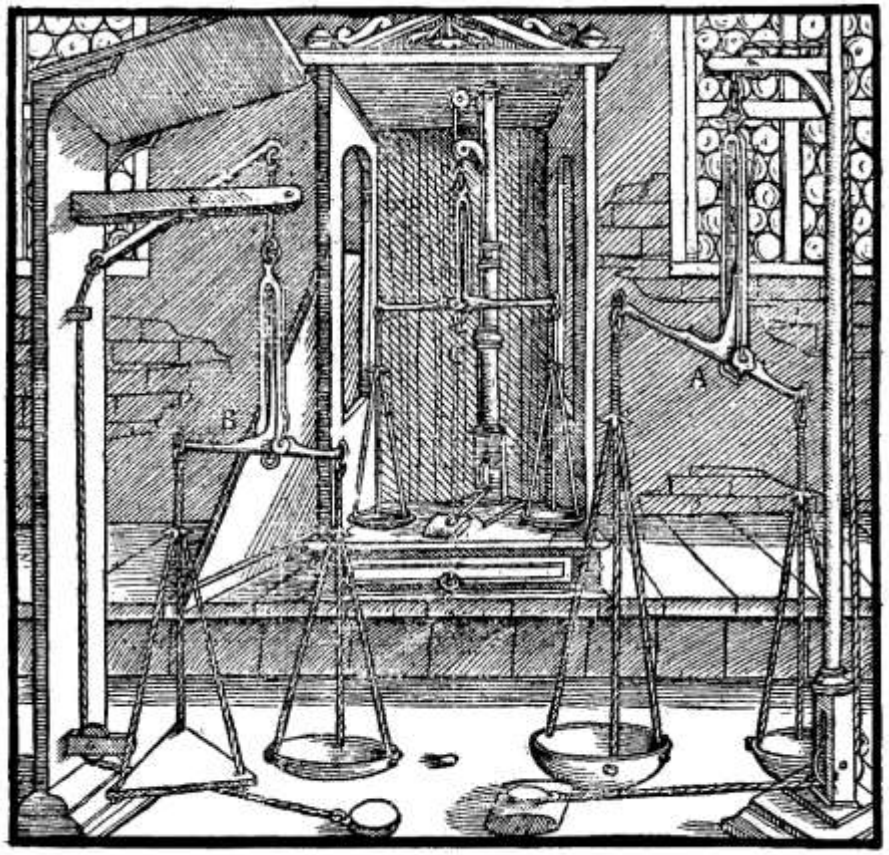
- nepochopení podstaty těchto zkoušek mnohdy vedlo k naprosto chybným závěrům (přestože výsledky zkoušek byly téměř jistě precizní)

Zkoušky ryzosti mincí v historické minulosti

- zkoušku na mokré cestě v roztoku kyseliny dusičné titrací chloridem sodným znali již Arabové <*1,51*>

- Římané znali kupelkovou zkoušku (zkoušku ohněm) <*1,51*>

- zkouška črtem na prubířském kameni (černý buližník, lapis Lydius) s využitím kyseliny dusičné a zkušebních jehel je známa od 14. století (Flandry, později Německo) <*1,51*>



A—First small balance. B—Second. C—Third, placed in a case.

Kupelková zkouška (zkouška ohněm)

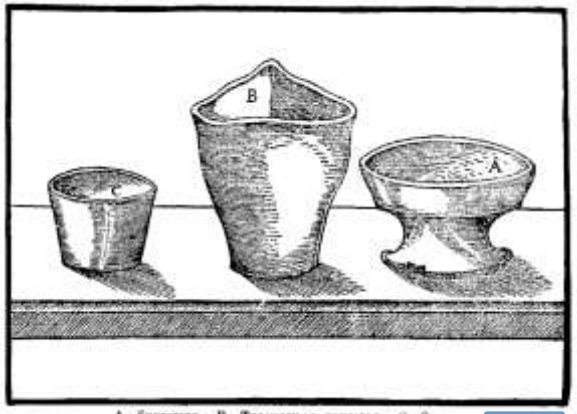
- kapelka - malá nádoba z pálené hlíny, v níž byl upěchován velmi jemný dřevěný popel

- uprostřed lůžko s vrstvou kostěnného 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 *<2, 51-52>*

- 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.

Zkouška črtem (zkouška na prubířském kameni)

- podstatou je analýza stopy, kterou zkoumaný předmět zanechá při otěru na kameni (tzv. buližník)
- lze použít pro zlato i stříbro
- u této stopy se posuzuje rychlost reakce s kyselinou, resp. se směsí kyselin, pro srovnání a získání přesnějších výsledků slouží jehly s definovanou ryzostí
- uvedený způsob analýzy má své opodstatnění tam, kde není důvod se domnívat, že je mince pouze pozlacená
- otěrem se mince poškodí

Volumetrická analýza (titrace)

- 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. HNO_3, po odpaření do sucha připraven roztok, který se titruje odměrným roztokem NH_4SCN)

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

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:

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

- na přesné složení předmětu lze z hustoty usoudit pouze za předpokladu, že materiál je homogenní a obsahuje skutečně pouze uvažované složky <3-5>

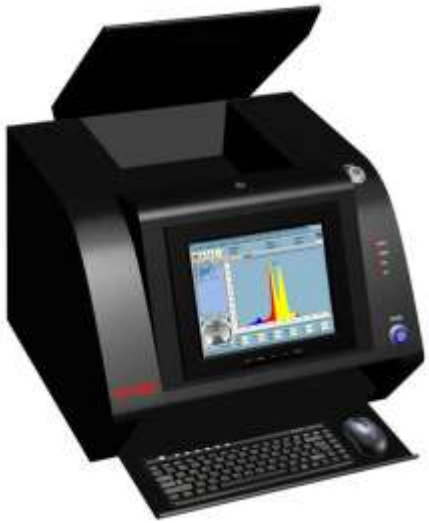
RFA (Rentgenová fluorescenční analýza)

- v současnosti velmi oblíbená metoda (existují ruční přenosné analyzátory), její výsledky 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



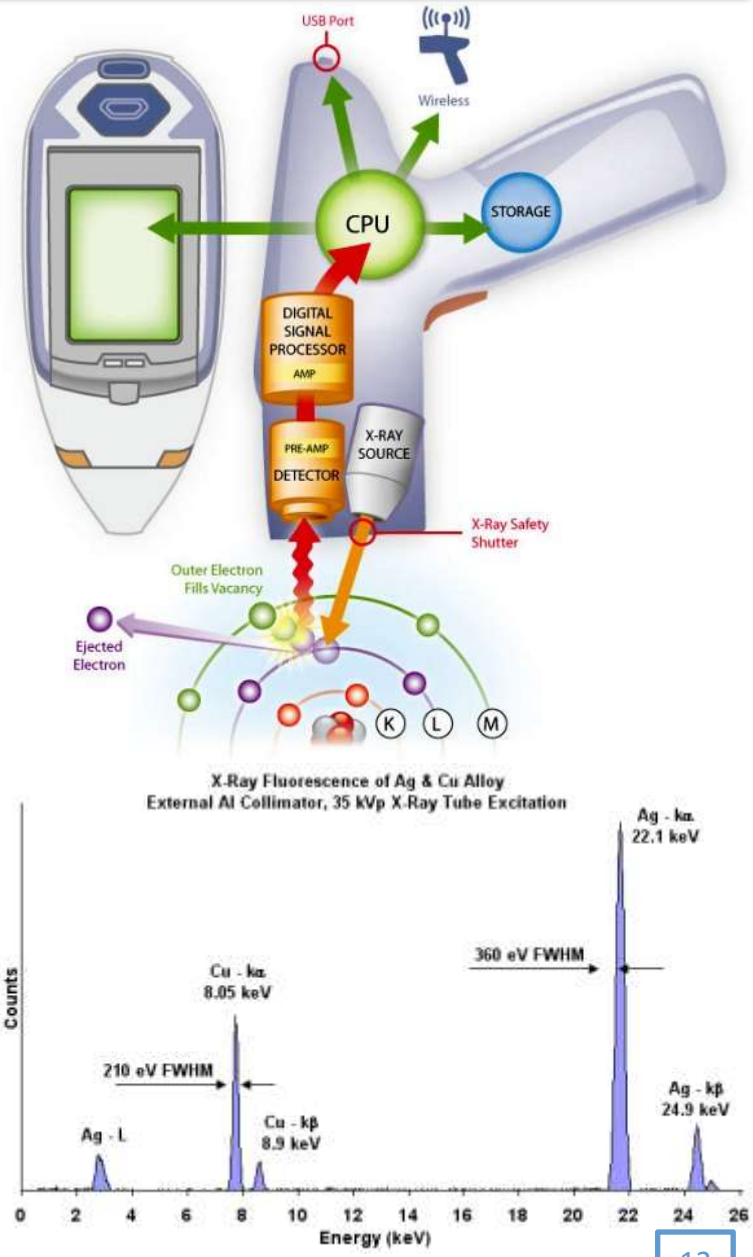
RFA (Rentgenová fluorescenční analýza)

- 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)

- zásadní nevýhodou RFA analýzy je její povrchovost (proniká pouze do hloubky několika desítek μm)

- možnou nevýhodou, většinou méně závažnou, je i překryv některých linií (a nemožnost odlišit chemický stav jednotlivých prvků)



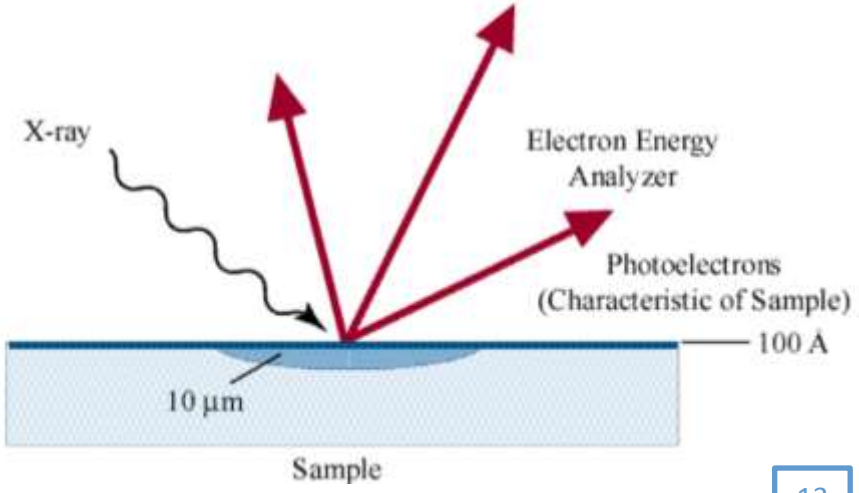
XPS analýza (ESCA)

- 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

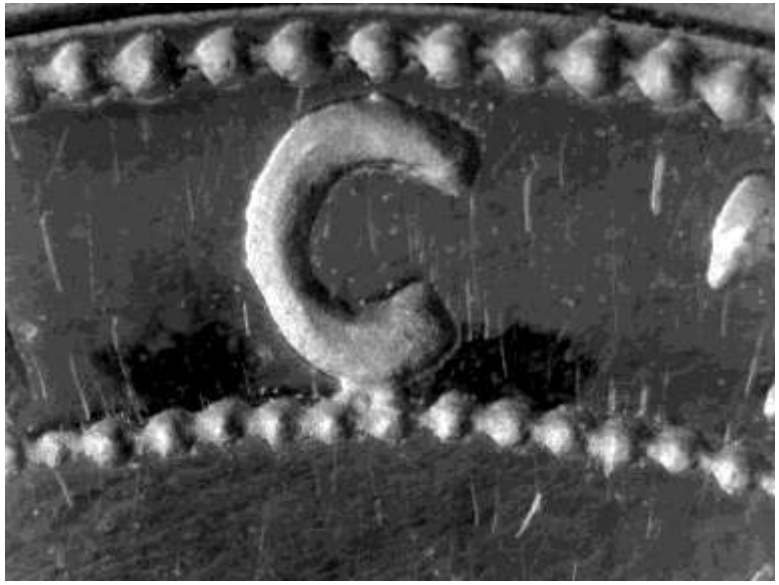
- principem této měřicí techniky je nepružná srážka fotonu rentgenového záření s elektronem atomu v analyzované látce a následné emise elektronu (zjišťuje se jeho energie)

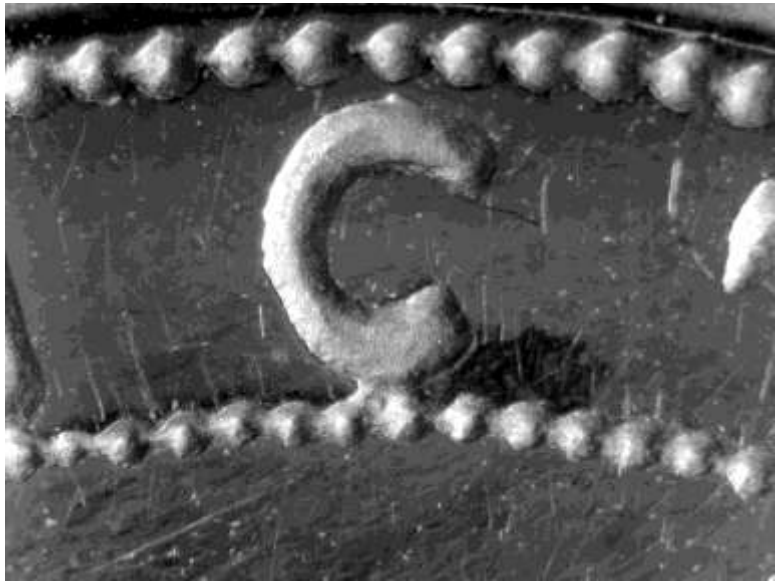
X-ray Photoelectron Spectroscopy



XPS analýza (ESCA)

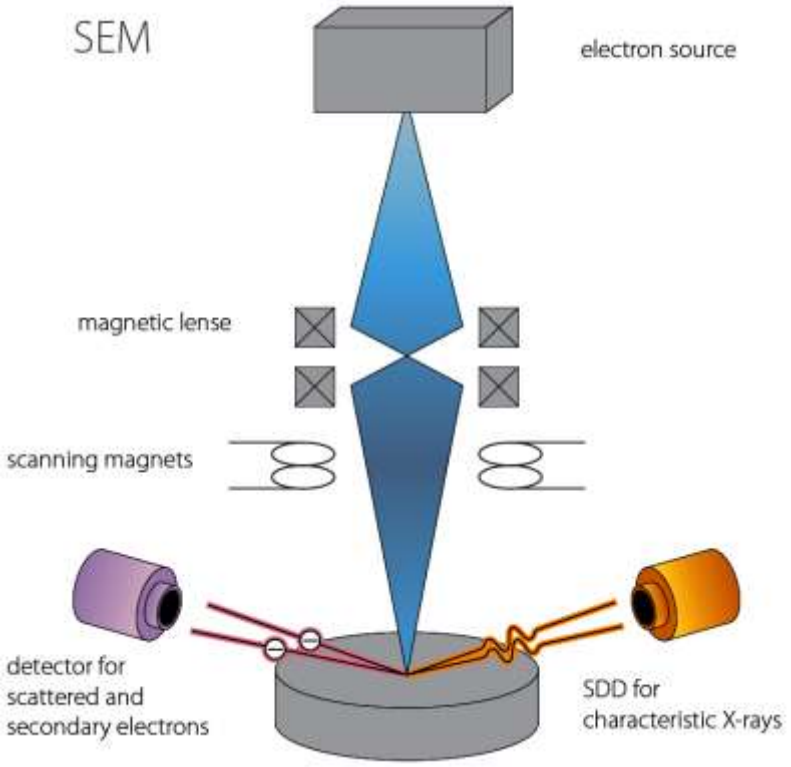
- vysoká citlivost umožňuje stanovit koncentrace prvků vyšší než 0,1 at. %
- další předností XPS analýzy je možnost měřit tzv. „chemické posuny“ atomů a určit tak mimo identity prvku i jeho oxidační stav
- XPS analýza je ve své podstatě nedestruktivní, avšak před měřením se často provádí tzv. odprašování povrchové vrstvy proudem nabitých částic argonu
- tento proces může na povrchu zanechat viditelnou skvrnu (lze však využít k velice opatrnému čištění) <*6*>

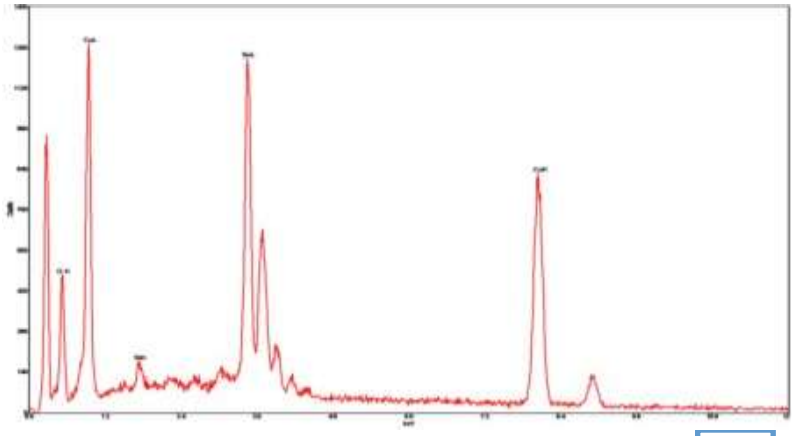




EDS analýza (Energiově disperzní analýza)

- nedestruktivní, ale výhodné 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^2 a stejně jako v případě RFA povrchovost (nejedná-li se např. o analýzu výbrusu)
- měření ve vysokém vakuu (limit - rozměry vzorku)



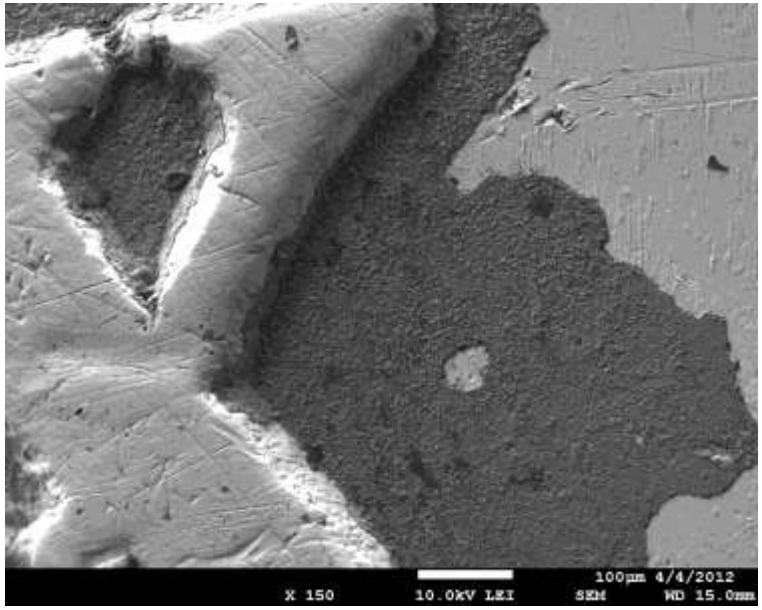


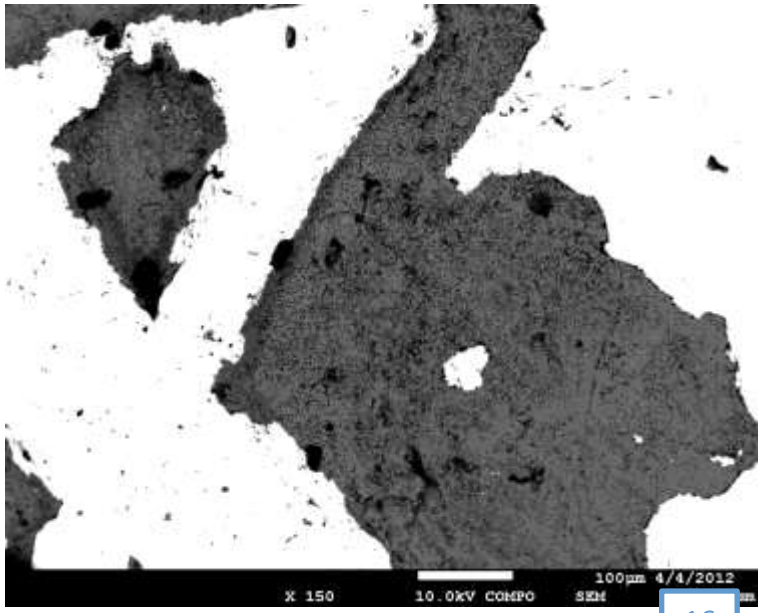
SEM (Elektronová skenovací mikroskopie)

- SEM (elektronová skenovací mikroskopie) je spojena s EDS analýzou (energiově disperzní analýza)

- 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





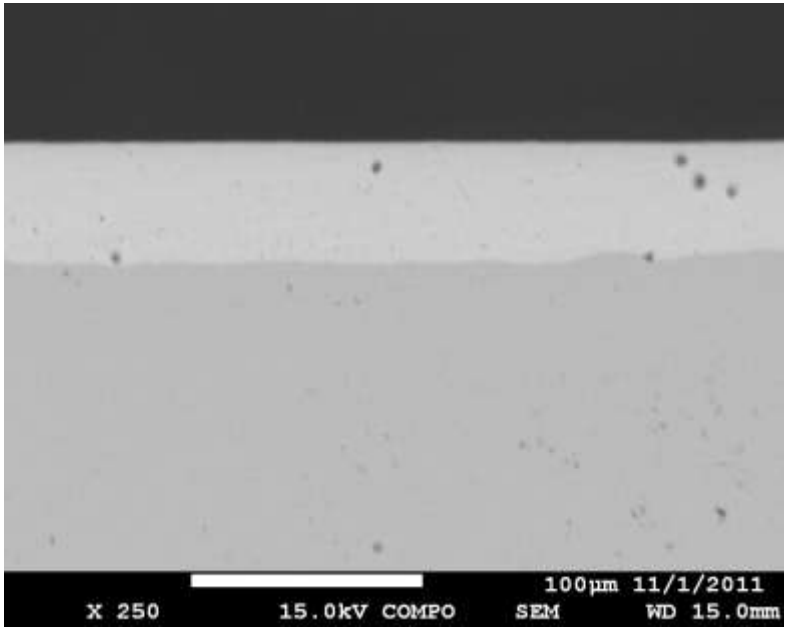
Jaký bude výsledek zkoušek - 10 Kč?

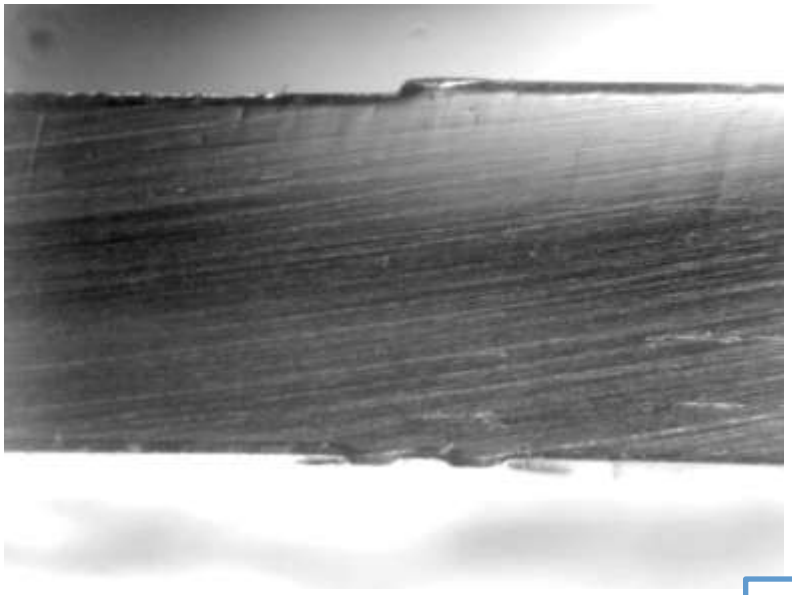
10 Kč 2008 - plátovaná ocel galvanicky pokovená mědí

(modelový příklad na osvětlení celé problematiky)

Jaký bude výsledek zkoušek - 10 Kč?

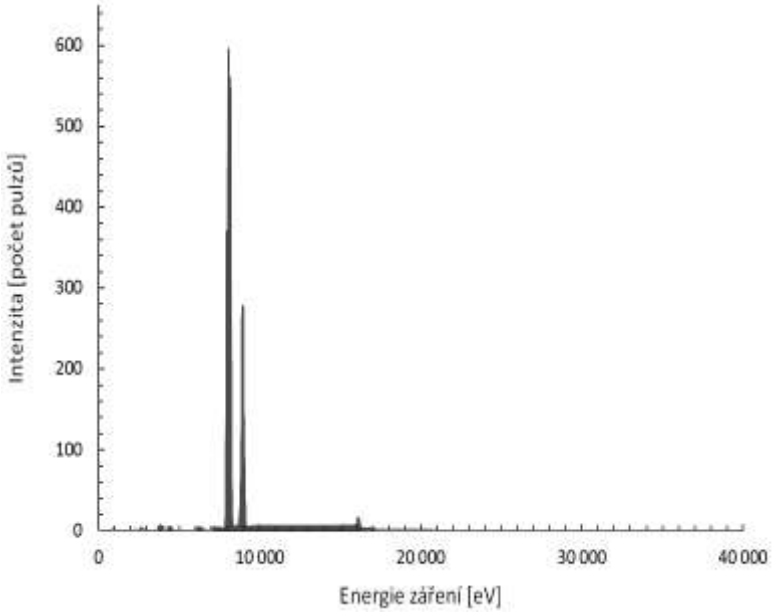
- hydrostatická zkouška ukázala hustotu 7,9111 $g \cdot cm^{-3}$, (pro srovnání ρ_{Cu} = 8,92 $g \cdot cm^{-3}$ a ρ_{Fe} = 7,874 $g \cdot cm^{-3}$)
- teoretickým výpočtem lze dojít k tloušťce vrstvy mědi (za využití zjednodušujících předpokladů)
- na výbrusu je v optickém mikroskopu vidět tenká vrstva mědi (o tloušťce cca 50 μm) a ocelový střed
- stejnou informaci (s možností studia rozhraní) lze získat i z SEM (elektronový mikroskop)

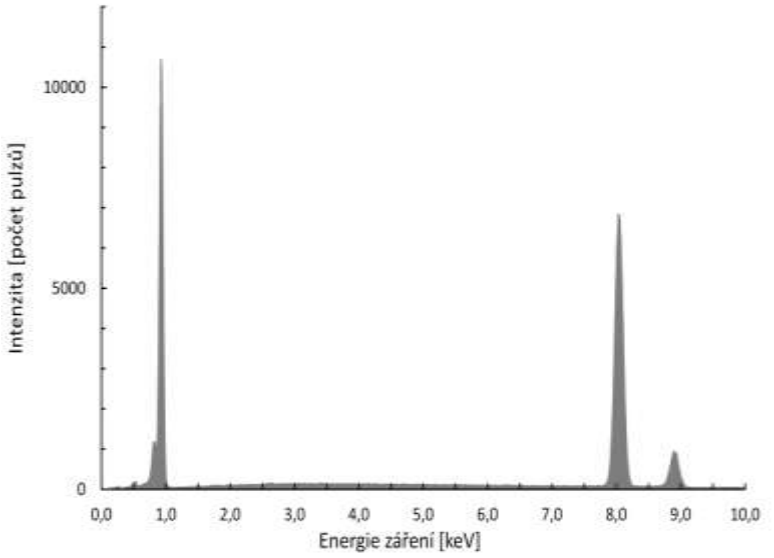




Jaký bude výsledek zkoušek - 10 Kč?

- 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 črtem by jádro z obecného kovu neodhalila
- ač hydrostatická zkouška nepodá vysvětlení, upozorní na očividný nesoulad





Jaký bude výsledek zkoušek - fenik?

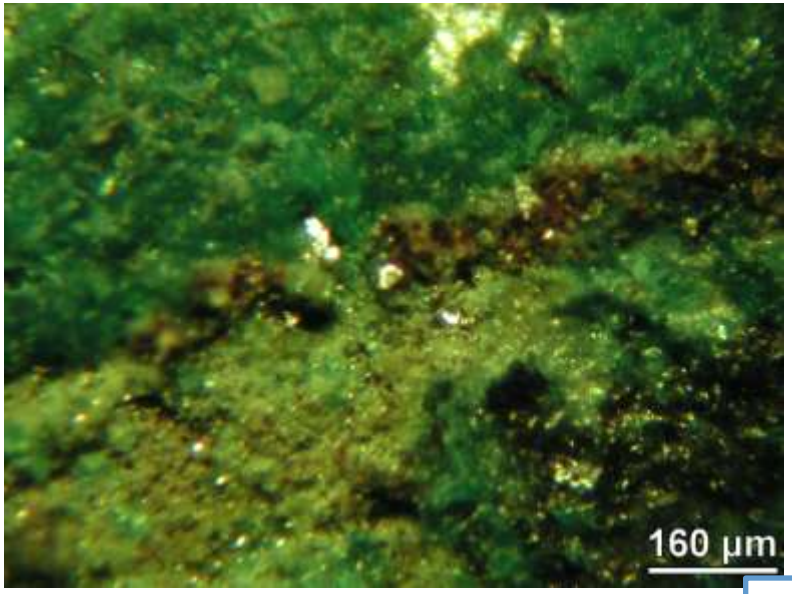
dvoustranný moravský fenik Přemysla Otakara II. (typ Cach 973)

Jaký bude výsledek zkoušek - fenik?

dvoustranný moravský fenik Přemysla Otakara II. (typ Cach 973)

Jaký bude výsledek zkoušek - fenik?

- RFA analýza poukazuje na přítomnost vysokého množství stříbra (u všech mincí v nálezu 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...

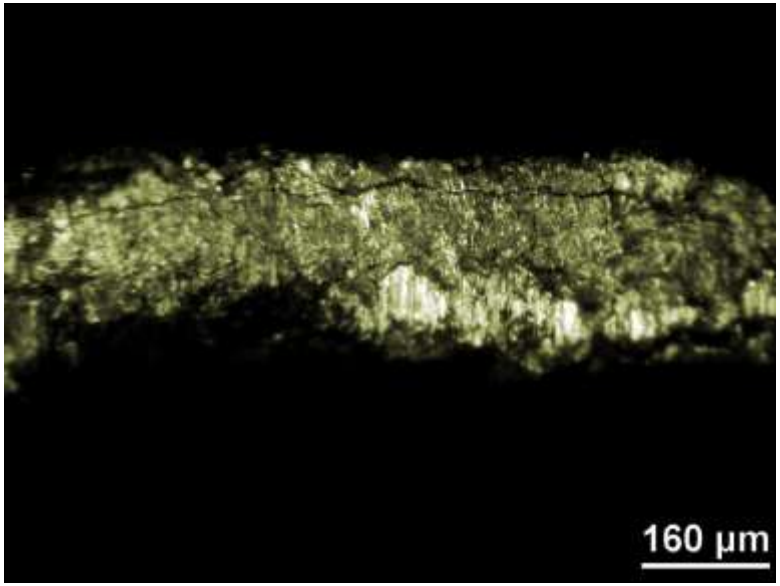


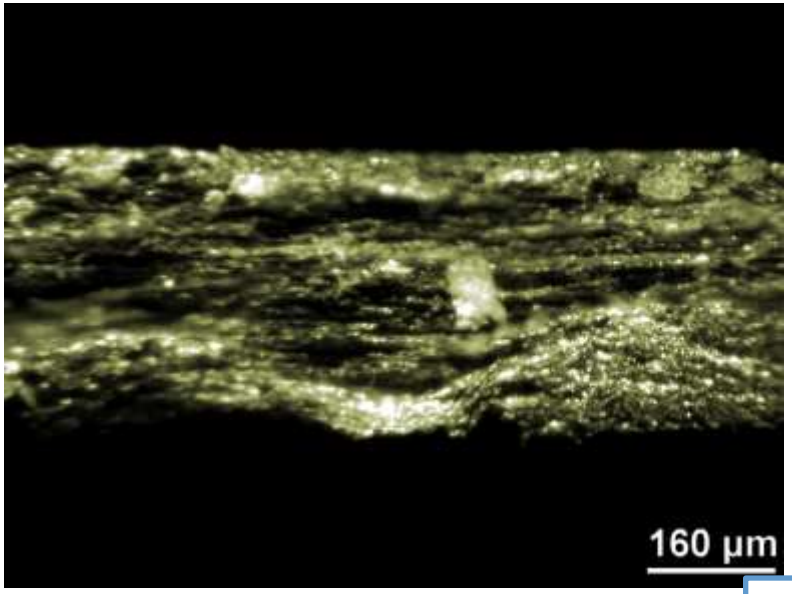
Jaký bude výsledek zkoušek - fenik?

- obyčejným optickým mikroskopem lze ve zlomcích určených k destruktivním analýzám pozorovat rozsáhlé hluboké praskliny i nehomogenity materiálu

- tyto nehomogenity jsou u každé mince různého rozsahu, některé mince obsahuje již od samého počátku, jiné vznikly jako následek korozních procesů

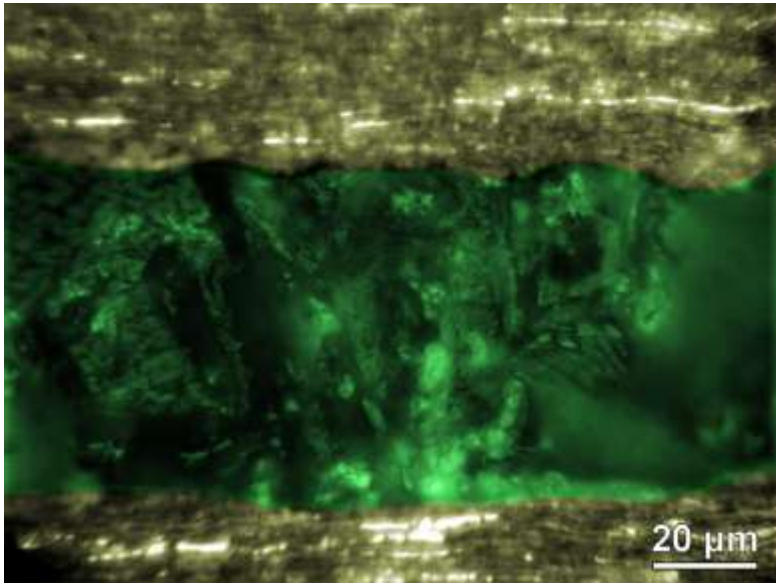
- bez ohledu na další komplikace je evidentní, že stav mince a možnost co nejpřesnějšího stanovení ryzosti komplikuje již samotná technologie výroby střížku



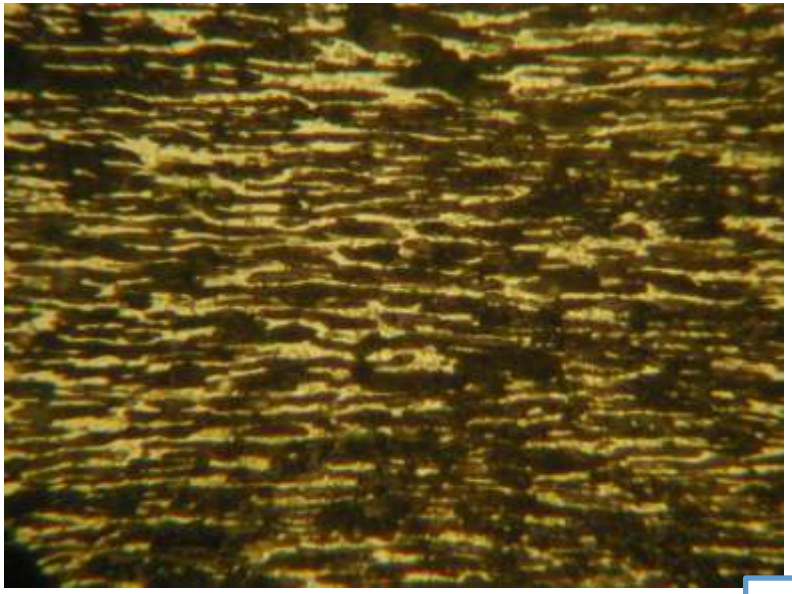


Jaký bude výsledek zkoušek - fenik?

- v některých prasklinách lze pozorovat přítomnost korozních produktů mědi (např. zelený malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, červenohnědý kuprit Cu_2O, modrý azurit $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)



- na metalografickém výbrusu lze pozorovat strukturu typickou pro binární systém Ag - Cu (velmi omezeně mísitelné kovy)



- v uvedeném případě oboustranných feniků se na základě kombinace výsledků volumetrického stanovení a zjištěné hustoty podařilo usoudit na přibližnou původní ryzost ražeb <5>

Problematika „stříbrných“ mincí

- středověké (a ani drtivá většina současných) mincí nejsou z ryzího stříbra, ale obvykle je stříbro smíšeno s mědí

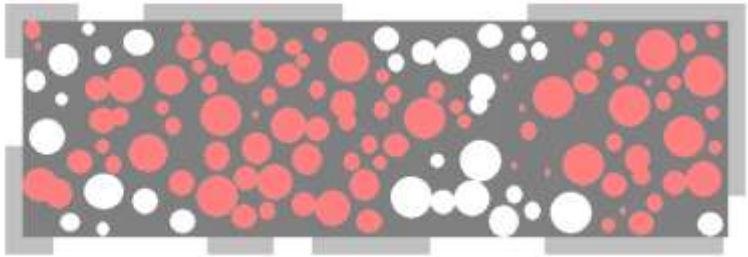
- díky nemísitelnosti těchto kovů vzniká nehomogenní systém, v němž je „matricí“ kov, který je v nadbytku (zjednodušeno)

- nevábný vzhled střížku byl před ražbou běžně vylepšován technologií bělení ve vinném kameni (známa již v antickém světě)

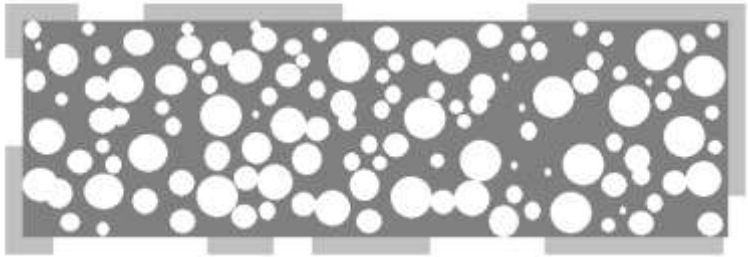
- bělení mělo praktické aspekty (povrchová ochrana před korozí) i čistě zištné (materiál mince se zdál mnohem kvalitnější)

Problematika „stříbrných“ mincí

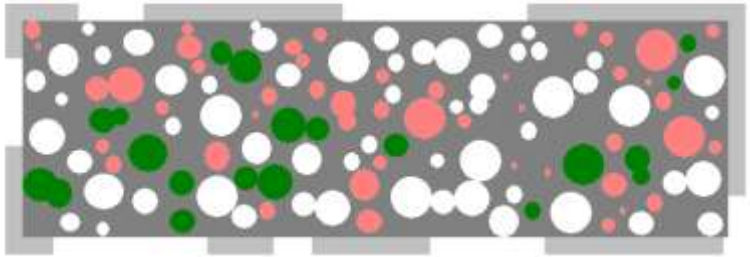
- poškození povrchové vrstvy mělo ihned za následek vymývání méněhodnotného kovu z mince (zdánlivý paradox - ryzost se zvyšuje)



- 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)



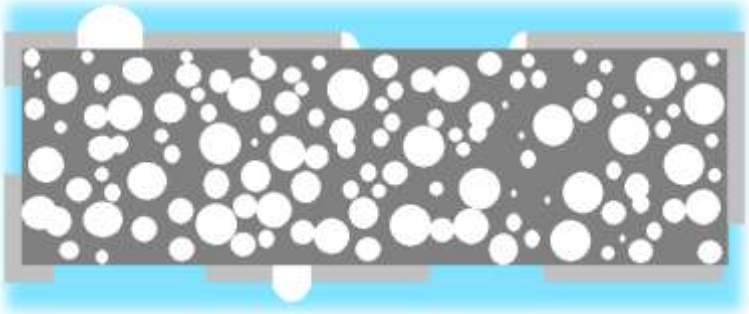
- provedené analýzy pak běžně ukazují vysoký podíl stříbra a to i v případě analýz destruktivních (včetně přepálení)



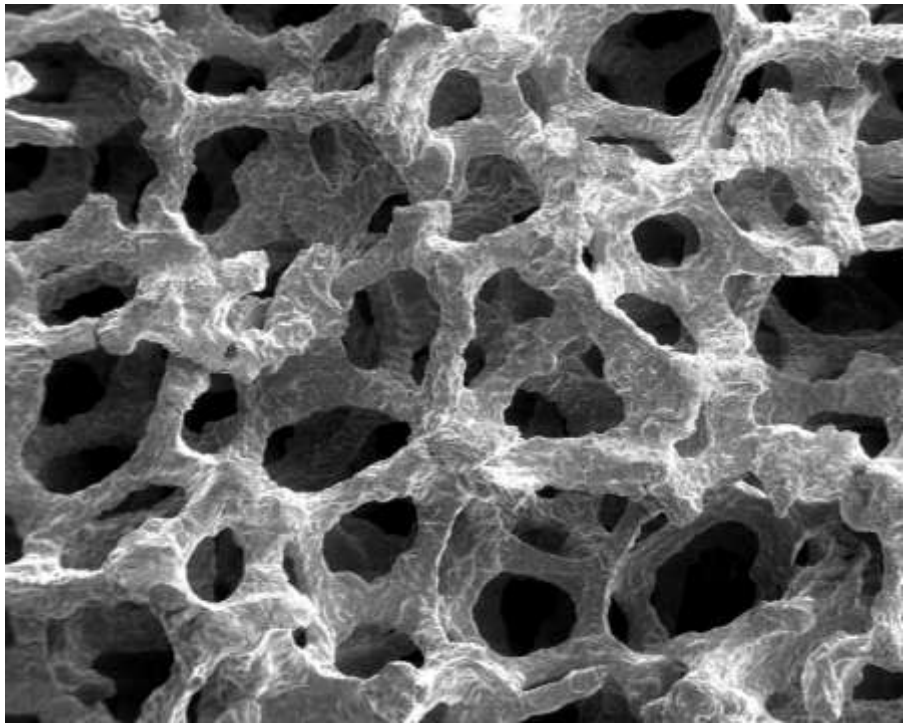
- reálné vzorky obvykle lépe vystihuje poslední uvedené schéma (přítomna je zbytková měď i korozní produkty)

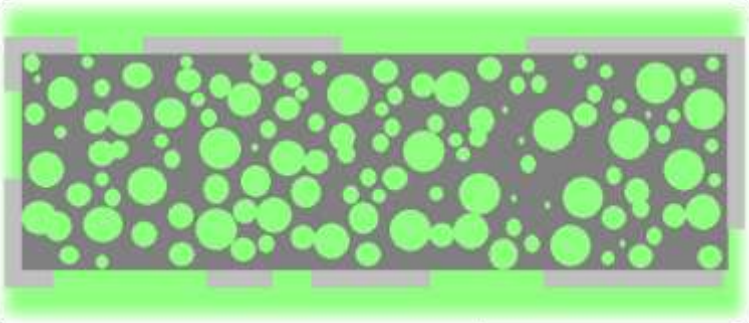
Problematika „stříbrných“ mincí

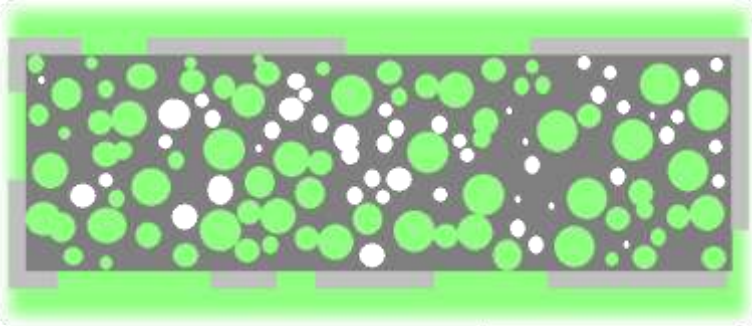
- hydrostatické stanovení je pak do jisté míry komplikováno přítomností dutin (alternativou je volba jiné kapaliny)



- struktura matrice může vzdáleně připomínat tzv. kovové pěny:







Jaký bude výsledek zkoušek - 10K?

Uherská 10 K 1907

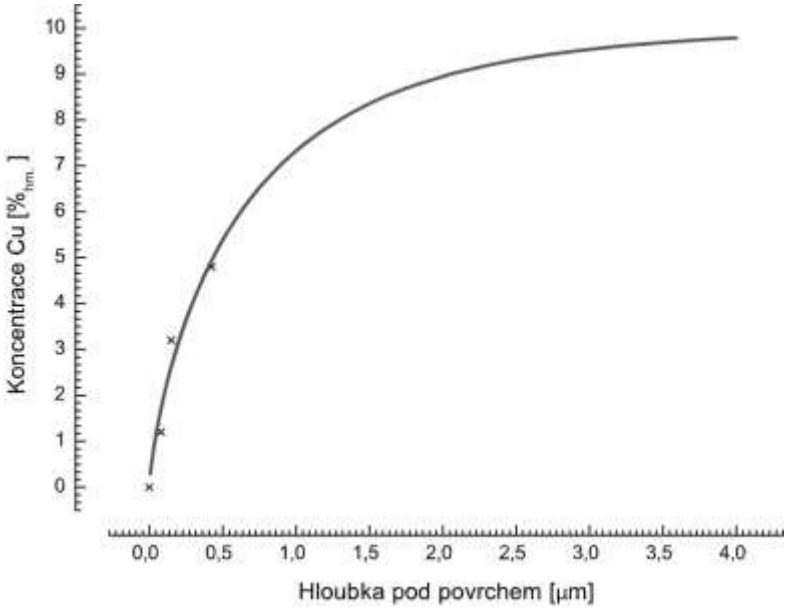
Jaký bude výsledek zkoušek - 10K?

- hydrostatická zkouška poměrně nezpochybnitelně poukáže na hustotu a tím i ryzost velmi blízkou odpovídající (nalezeno 913/1000, udáváno 900/1000)

- povrchové analýzy (RFA, XPS i EDS) ale ukazují výsledky obvykle nad 95 % zlata

- důvodem jsou jednak technologické postupy v mincovně (čištění střížků před ražbou v kyselině dusičné) a samozřejmě i ztráta méně ušlechtilého kovu (např. pot, nevhodné čištění)

- přepálením bude zjištěna ryzost odpovídající hydrostatickému stanovení



$$x_{Au}(\mu m) = \frac{0{,}1E_0^{1,5}}{\rho} = \frac{0{,}1 \cdot 30^{1,5}}{19{,}3} = 0{,}85$$

$$x_{Ag}(\mu m) = \frac{0{,}1E_0^{1,5}}{\rho} = \frac{0{,}1 \cdot 30^{1,5}}{10{,}49} = 1{,}57$$

$$x_{Pb}(\mu m) = \frac{0{,}1E_0^{1,5}}{\rho} = \frac{0{,}1 \cdot 30^{1,5}}{11{,}34} = 1{,}45$$

Jaký bude výsledek zkoušek - medaile?

Pozlacená (?) střelecká medaile 1893

Jaký bude výsledek zkoušek - medaile?

- na vyvýšených místech jsou patrné světlé plochy, podezření na pozlacení

- stříbrné medaile mají hmotnost cca 24 g (udáváno např. 23,79 g nebo 24,07 g), zkoumaný exemplář váží 13,05 g

- hustota zjištěná hydrostatickou zkouškou činí 15,38 $g \cdot cm^{-3}$ (pro srovnání ρ_{Au} = 19,3 $g \cdot cm^{-3}$, ρ_{Ag} = 10,49 $g \cdot cm^{-3}$ a ρ_{Cu} = 8,92 $g \cdot cm^{-3}$)

- pokud by se jednalo o slitinu Au-Cu, bude ryzost asi 800/1000, pokud se jedná o slitinu Au-Ag, ryzost bude výrazně nižší, asi 550/1000 - medaile není pozlacena

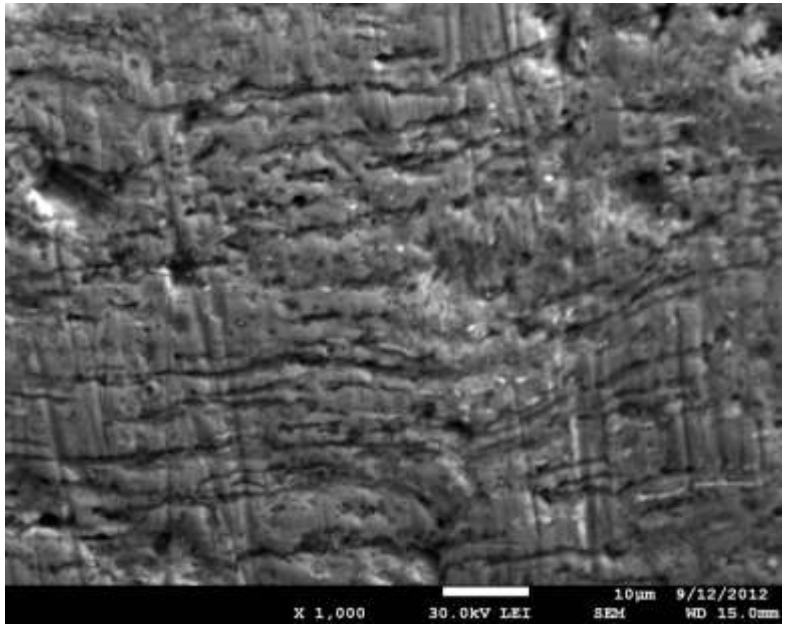
Jaký bude výsledek zkoušek - falzum tříkrejcaru? 1/2

Falzum tříkrejcaru Leopolda I. (1657-1705)

Jaký bude výsledek zkoušek - falzum tříkrejcaru? 2/2

- výsledek hydrostatického stanovení je ve výborné shodě se stanovením složení pomocí EDS analýzy (5 - 9 %)

- na hraně získán nedestruktivně snímek struktury slitiny (SEM)



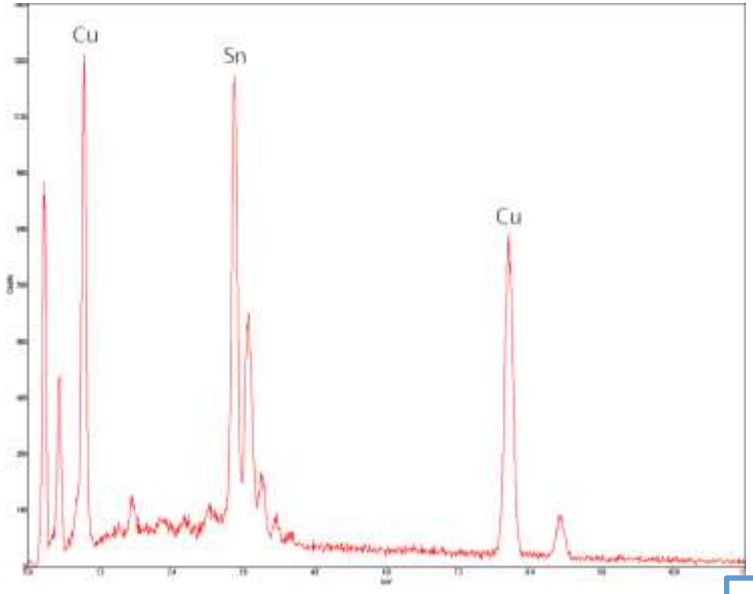
Jaký bude výsledek zkoušek - falzum helmového groše? 1/2

Falzum míšeňského helmového groše

Jaký bude výsledek zkoušek - falzum helmového groše? 2/2

- výsledky jednoznačně poukazují na pocínování falza

- mince je zatím předmětem dalších studií
- bude proveden pokus o odhalení způsobu pocínování:
  - žárové cínování
  - amalgamační technika
  - bezproudé pocínování
- podrobněji viz <7>



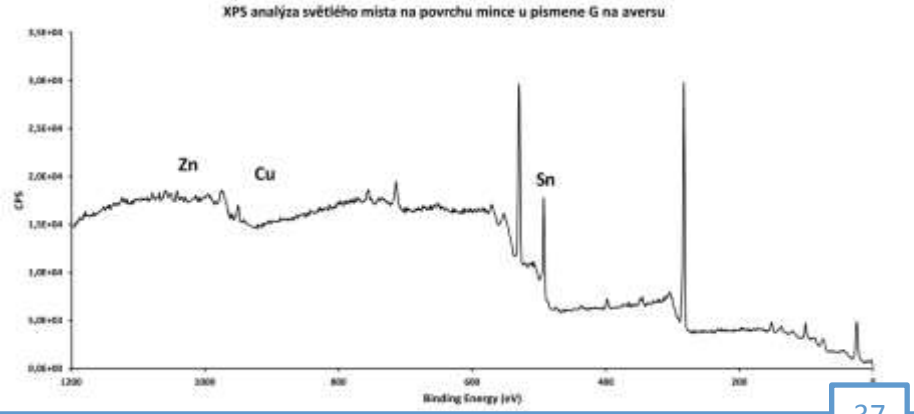
Jaký bude výsledek zkoušek - falzum denáru?

Falzum denáru Rudolfa II. (1576-1612), raženého podle vzoru Ung. 810a, Husz. 1058 (raženo v letech 1577 - 1579)

Jaký bude výsledek zkoušek - falzum denáru?

- pomocí XPS analýzy jednoznačně prokázáno pocínování (a vyloučeno postříbření)

- podrobněji viz <7>



Jaký bude výsledek zkoušek - falzum 20-ti krejcaru? 1/2

Falzum 20-ti krejcaru z roku 1870

Jaký bude výsledek zkoušek - falzum 20-ti krejcaru? 2/2

- podařilo se prokázat pouze složení jádra padělku (65 % Cu a 35 % Zn, tedy mosaz)

- na povrchu se nepodařilo detekovat žádné stopy Ag ani Sn - nelze spolehlivě rozhodnout, jaká byla povrchová úprava falza, aby imitovala vzhled stříbrného 20-ti krejcaru

Jaký bude výsledek zkoušek - pražský groš?

Pražský groš Václava IV. (1378-1419)

Jaký bude výsledek zkoušek - pražský groš?

- mince v podobném stavu téměř nemá smysl analyzovat

- obsahují řadu defektů často již od výroby, jsou hluboce poškozeny korozí a z výsledků nelze činit spolehlivé závěry
- obsah drahého kovu bývá značně nadhodnocen, povrch (i přes svůj vzhled) obsahuje vysokou koncentraci stříbra
- lze však alespoň odhadnout (na základě výsledků a srovnání) interval, v němž se původní ryzost spolehlivě nacházela

Jaký bude výsledek zkoušek - šestikrejcar?

6 krejcar 1848, (A) Vídeň, revoluce 1848-1849

Jaký bude výsledek zkoušek - šestikrejcar?

- problematika spolehlivé analýzy se dotýká i mincí mnohem pozdějších

- podobným způsobem porušené mince lze alespoň částečně nedestruktivně zkoumat a odhalit technologické chyby či nekalé praktiky probíhající v mincovnách

Uvažuji-li o analýze mince...

- ... 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
- ... 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
- ... pokud uvedené nejsem schopen zajistit, mělo by být čištění svěřeno odbornému pracovišti, které je vhodně vybaveno

Odpovědi

- Je spoleh na starší i současné údaje v literatuře?
  Ne vždy, závisí na stavu mince a způsobu interpretace, zcela jistě není spoleh na zkoušky črtem, zpochybnitelné jsou i zkoušky přepálením, stejně tak RFA apod.
- Má vůbec smysl mince analyzovat?
  Určitě ano, ale je třeba k analýzám přistupovat kriticky a nesnažit se za každou cenu odpovědět tam, kde výsledek není jednoznačný.
- Koho oslovit (a koho ne)?
  Nejlépe pracoviště, která již s analýzami mincí mají zkušenosti (publikační). Orientační zkoušky u klenotníka jsou většinou bezcenné (RFA).
- Jakou analýzu zvolit?
  Vyplyne z možností osloveného pracoviště a z diskuse nad konkrétním numismatickým materiálem.
- Jak financovat provedení analýzy?
  Instituce mohou formou hospodářské smlouvy (HS), je-li numismatický materiál a jeho analýza publikačně atraktivní, lze se domluvit na spoluautorství.
- Jak interpretovat získané výsledky?
  Vždy v úzké součinnosti s pracovištěm, které analýzy provádělo. Jednostranné chápání výsledků analýz vede často k zásadním omylům.
- Jak a kde výsledky analýzy publikovat?
  Vždy s uvedením všech podmínek a detailů (včetně typu přístroje a jeho nastavení). Pro vědecká pracoviště má smysl publikace minimálně v recenzovaném periodiku (Folia Numismatica, Numismatické listy).

Využité 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. 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.
4. Cihlář, Jan - Richtera, Lukáš. Pražské groše Jana Lucemburského s rubním rozdělovacím znaménkem pětilistou 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.
5. Richtera, Lukáš - Zmrzlý, Martin - Videman, Jan - Grossmannová, Dagmar - Kučera, Lukáš. Moravské denáry fenikového typu Přemysla Otakara II. z nálezu Třebíč-Borovina (II) a jejich analýza. Folia Numismatica, Brno: Moravské zemské muzeum, roč. 25, č. 1, 2011, s. 3-17. ISSN 0862-1195.

6. RICHTERA, Lukáš - ZMRZLÝ, Martin - WASSERBAUER, Jaromír - KALINA, Lukáš. Červené skvrny na zlatých mincích a možnost jejich alternativního šetrného čištění. Odesláno do NL.
7. RICHTERA, Lukáš - KALINA, Lukáš. XPS analýza dobového falza uherského denáru Rudolfa II. Odesláno do FN.

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

Konec prezentace, děkuji za pozornost.

oliver@centrum.cz