UNIVERZITA PALACKÉHO
V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

Chemická analýza a konzervace antických a středověkých mincí

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Vojtěch Zemek
Studijní obor: Chemie
Vedoucí práce: RNDr. Lukáš Kučera, Ph.D.

Olomouc 2020

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Vojtěch Zemek
Název práce: Chemická analýza a konzervace antických a středověkých mincí
Typ práce: bakalářská
Pracoviště: Katedra analytické chemie
Vedoucí práce: RNDr. Lukáš Kučera, Ph. D.
Rok odevzdání práce: 2020
Anotace:

Bakalářská práce se zabývá jednotlivými způsoby čištění mincovního materiálu a metodami jeho analýzy. V praktické části byly aplikovány metody čištění na skupinu antických mincí (nespecifikovaná slitina mědi) a následně na skupinu raně novověkých mincí (slitina mědi-stříbra). Složení mince bylo určeno pomocí hydrostatického vážení, rentgenofluorescenční analýzy a obrazové analýzy mikroskopických snímků nábrusů mincí.

Klíčová slova: Rentgeno-fluorescenční spektrometrie, čištění mincí, hydrostatické vážení, Ramanova spektroskopie, obrazová analýza
Počet stran: 50
Počet příloh: 8
Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Author´s first name and surname: Vojtěch Zemek
Title: Chemical analysis and conservation of antical and medieval coins
Type of thesis: bachelor's
Department: Department of Analytical Chemistry
Supervisor: RNDr. Lukáš Kučera, Ph. D.
The year of submission: 2020
Annotation:

In this bachelor's thesis a different methods of cleaning of coins and techniques of its analysis were investigated. In the practical part of this thesis, a cleaning methods were applied to a group of ancient coins (unspecified copper alloy) and then to a group of coins from early modern period (copper-silver alloy). The composition of the coin was determined by hydrostatic weighing, X-ray fluorescence analysis and image analysis of microscopic images of the coin cross-sections.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, coin cleaning, hydrostatic weighing, Raman spectroscopy, image analysis
Number of pages: 50
Number of appendices: 8
Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 1. 6. 2020 .....

Podpis

Poděkování:

Touto cestou bych rád poděkoval RNDr. Lukáši Kučerovi Ph.D., bez jehož rad, připomínek a celkové ochoty, se kterou mě vedl jak v teoretické, tak v praktické části, by tato práce nevznikla v podobě, v jaké se nyní nachází. Dále bych chtěl poděkovat mým blízkým, kteří mě v celém studiu podporovali.

Obsah:

Obsah: 5

Seznam použitých zkratek: 7

1. Úvod 8

2. Teoretická část 9

2.1. Počátky výroby mincí z různých slitin 9

2.1.1. Získání a úprava hlavních kovů pro ražbu mincí 9

2.1.2. Raná technologie výroby mincí 10

2.2. Postupy čištění a konzervace mincovního materiálu 11

2.2.1. Měď 11

2.2.2. Stříbro 14

2.2.3. Zlato 16

2.2.4. Ostatní kovy 17

2.3. Chemické analýzy pro určení složení kovu 18

2.3.1. Nedestruktivní metody 18

2.3.1.1. Hydrostatické vážení 18

2.3.1.2. Optická a elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií 19

2.3.1.3. Metody využívající rentgenové záření 22

2.3.1.4. Spektroskopie rozptýlených a zpětně vyražených iontů 25

2.3.1.5. Neutronová aktivační analýza 26

2.3.1.6. Ramanova spektroskopie 26

2.3.2. Destruktivní metody 29

2.3.2.1. Zkouška přepalováním 29

2.3.2.2. Volumetrické stanovení 30

2.3.2.3. Hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací 31

2.3.2.4. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem 34
2.3.2.5. Spektroskopie laserem buzeného plasmatu 34
3. Praktická část 35
3.1. Materiál a chemikálie 35
3.2. Vzorky mincí 35
3.3. Postupy čištění aplikované na vybrané kusy antických a raně novověkých mincí 38
3.4. Hydrostatické vážení 38
3.5. Rentgenofluorescenční analýza 39
3.6. Ramanova spektroskopie 39
3.7. Obrazová analýza 40
4. Výsledky a diskuze 40
4.1. Hydrostatické vážení 40
4.2. Rentgenofluorescenční analýza 45
4.2.1. Antické mince 46
4.2.2. Mince z raného novověku 49
4.3. Ramanova spektroskopie 52
4.4. Obrazová analýza 55
5. Závěr 56
Seznam použité literatury: 58
Přílohy 63

Seznam použitých zkratek:

AAS – Atomová absorpční spektrometrie

BTA – Benzotriazol

EDRFA – Energiově disperzní rentgeno-fluorescenční analýza

EDS – Energiově disperzní spektrometrie

HS-LEIS – Vysoce-citlivostní spektroskopie rozptýlených iontů o nízké energii (High sensitivity low energy ion scaterring)

ICP – Indukčně vázané plasma (Inductively coupled plasma)

LA – Laserová ablace

LA-MS-ICP-MS – Hmotnostní spektroskopie s laserovou ablací a indukčně vázaným plasmatem ve spojení s multikolektorovým analyzátorem

LAMQS – Hmotnostní spektroskopie s laserovou ablací a kvadrupólovým analyzátorem

LEIS – Spektroskopie iontů o nízké energii (Low energy ion scaterring)

LIBS – Spektroskopie laserem buzeného plasmatu (Laser inducted breakdown spectroscopy)

OES – Optická emisní spektroskopie

PGAA – Aktivační analýza s využitím promptního gama záření (Prompt gamma activation analysis)

PIXE – Částicově indukovaná emise rentgenového záření (Particle inducted X-Ray emission)

RBS – Rutherfordova spektroskopie zpětně vyražených iontů (Rutherford backscattering spectroscopy)

RFA – Rentgenofluorescenční analýza

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

SEM-EDX – Skenovací elektronová mikroskopie spojená s energiově disperzní analýzou

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie

XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy)

1. Úvod

Jen málo předmětů ovlivnilo chod lidských dějin tak jako peníze. Peníze byly němým svědkem jak zdravého rozvoje civilizace, tak i válek, které nezřídka kdy kvůli nim vznikly. Během života peněz na zemi došlo k rozvoji jejich technologie výroby od poměrně jednoduchých postupů až po strojovou produkci, jaká je aplikovaná dnes. Staré mince byly mnohem rozmanitější a do jejich vzniku se v důsledku povahy tehdejší výroby výrazně projevili lidé, kteří je vyráběli. Tyto mince nám mohou dát cenné informace o genezi lidské civilizace. [1] Pro zachování dalším generacím je nutné volit postupy pro jejich vyčištění a zakonzervování, přičemž musí být zároveň ponechána hodnota, která je tvořena často stovkami až tisíci lety od jejich vzniku. Jak instituce, tak i soukromí sběratelé se ocitají v situacích, kdy je nutné najít vhodné způsoby pro čištění a konzervaci mincovního materiálu a zároveň optimální cestu pro analýzu těchto cenných předmětů. [2,3] Již v období starověku byly známy způsoby na analýzu mincí, resp. drahých kovů, jednalo se však o metody spíše empirické. [1] V současnosti je k dispozici celá řada cest, kterými je možné provést analýzu mincovního materiálu. Jedná se o způsoby jak nedestruktivní, které ale v mnoha případech poskytují pouze analýzu povrchu, tak i metody destruktivní, které mají za následek částečnou anebo i úplnou destrukci mince. Je však faktem, že některé z destruktivních metod dají za cenu pouze malé destrukce mince cenné informace. [3,4,5] Cílem této práce je najít vhodné postupy pro čištění mincí s ohledem na zachování jejich stavu a historické hodnoty. Dále budou zkoumány a porovnávány různé metody pro analýzu tohoto materiálu.

2. Teoretická část

2.1. Počátky výroby mincí z různých slitin

2.1.1. Získání a úprava hlavních kovů pro ražbu mincí

V dobách rané výroby mincí bylo pro jejich tvorbu používáno zejména tří kovů - zlata, stříbra a mědi, případně slitin mědi s cínem nebo zinkem. U starších mincí bylo přistupováno k produkci mincí z přírodní směsi kovů, jako bylo např. v případě ražeb z elektronu, tedy směsi zlata a stříbra. Slitiny poskytovaly lepší vlastnosti než čistý kov, jednalo je zejména o odolnost proti korozi a otěruvzdornost.[1,6] Římané byli první, kdo započal s výrobou mincí ze slitin na bázi mědi a zinku. Tato skupina slitin byla nazývána *Orichalcum*. Jednalo se o materiál podobný mosazi, nicméně obsahoval menší množství zinku, než je běžné u moderních mosazí. První mince z této slitiny měly jen malé množství nečistot, postupem času však jejich podíl, zejména cínu a olova, stoupal. Pro tyto slitiny je vhodnější používat spíše název zinkový bronz.[7] Zlato pro výrobu mince bylo možné použít v přírodní podobě, nicméně bylo taky zbavováno příměsí. Již roku 546 př. n. l. byly v Lýdijské říši raženy první mince ze zlata a ze stříbra. Ražbě těchto mincí předcházelo oddělení zlata od stříbra objevené kolem roku 560 př. n. l.[6] Jednou ze starověkých metod přečištění zlata je Cimentace. Jedná se o umístění zelené skalice, rozemletých cihel, chloridu sodného a kovu s přítomností zlata do pece, kde je tato směs zahřívána po dobu jeden a čtvrt dne (přibližně 30 hodin). Další možností je využití rtuti pro tvorbu amalgámu se zlatem. Rtuť je následně oddestilována a je získáno čisté zlato. Stejně jako zlato, i stříbro se vyskytuje v ryzí podobě. Pro získávání čistého stříbra z jeho rud byla používána metoda přepalování. V prvním kroku bylo získáno olovo s obsahem stříbra, dále pak došlo ke zkoncentrování stříbra zahříváním v peci, přičemž tekutý oxid olovnatý odtékal přepadem a zůstalo přítomno stříbro. Měď se vyskytovala omezeně v čisté podobě, nicméně po vytěžení ložisek bohatých na měď bylo nutno přistoupit k získávání mědi z jejích sloučenin. Nejvýznamnější zastoupení měly v tomto procesu sirné sloučeniny mědi. V prvním kroku byly tyto rudy praženy za vzniků oxidů, které byly následně zredukovány uhlím.[1]

2.1.2. Raná technologie výroby mincí

Mince byla ražena ze střížku (kruhového plíšku) kovu o předepsané ryzosti. Tento střížek byl v případě ražby zlatých keltských duhovek litý. V první fázi byly do důlků v hliněných formách odváženy kousky zlata. K těmto důlkům byl přiložen žhavý uhlík, ze kterého žár byl koncentrován pomocí dmuchavek do důlků se zlatem, čímž bylo docíleno roztavení zlata do podoby střížku. [1] Střížky pro starověké mince byly vyráběny kromě odlévání i odřezáním z tyčí nebo plechů. Odřezek pak byl rozkován do požadovaného tvaru. V případě bronzových střížků nebylo možné rozkování, proto byl použit buďto odlévaný střížek, anebo byl pouze odřezán z tyče či pásu. Před ražbou byly střížky umístěny do pece a zahřáty. [8] Ve středověku došlo po výrobě kovu o požadovaném složení k rozklepání odlitků pro výrobu mince kladivy na tenký plech, ze kterého byly získány čtverce, které byly buďto ořezány, anebo pomocí čtyřrázu rozklepány na přibližně kruhovitý střížek. Dále byly střížky zbaveny otřepů, zarovnány a zakaleny. Následně se u mincí ze slitiny stříbra a mědi mohlo přistoupit k bělení, při kterém byla pomocí vařící směsi chloridu sodného a kyseliny vinné odleptána povrchová vrstva mince bohatá na měď. Při leptání mince ze slitiny měď-stříbro organickými kyselinami, jako třeba octovou, činila svrchní vrstva bohatá na stříbro 20 – 100 mikrometrů. [1,9] Negativní stránkou tohoto procesu bylo snížení hmotnosti mince. Připravený střížek byl dále ražen, čímž došlo ke zkompaktnění porézní stříbrné vrstvy. V době starověku a středověku byla používána ruční ražba. Střížek byl umístěn na spodní razidlo, bylo přiloženo razidlo horní a jedním nebo více údery byla mince vyražena (Obr. 1). V římských dílnách na výrobu mincí dokázal dvoučlenný tým za minutu vyrazit 30, nebo i více kusů mincí. V případě brakteátů (mincí z velmi tenkého plechu) bylo možné razit jedním úderem i 2 až 3 mince naráz. [1,5,8]

Mince z méně cenných kovů byly někdy pokovovány drahými kovy, typicky stříbrem nebo zlatem. Tato technika byla využívána v antickém Římě. Metoda spočívala v nanesení amalgámu zlata nebo stříbra na povrch mince a následném zahřívání při teplotě 250 až 300 °C po dobu několika minut, přičemž došlo k odpaření rtuti. Metoda odstranění rtuti nebyla dokonalá, a je tedy možné i nyní pozorovat zbytky rtuti. [9,10]

Obr. 1 – Historické zobrazení ražby mincí, Chrám Sv. Barbory, Kutná Hora[1]

2.2. Postupy čištění a konzervace mincovního materiálu

2.2.1. Měď

Měď je měkký a tažný kov načervenalé barvy. V praxi bývají restaurovány často její slitiny, jako mosaz nebo bronz, případně její slitina se stříbrem a zlatem, kterou u některých mincí z velké části měď tvořila.[2,3]

Tento prvek se působením ovzduší pozvolna pokrývá produkty oxidace. Mezi složky atmosféry způsobující oxidaci mědi patří zejména kyslík, voda, oxidy síry a chloridy. Při působení atmosférického kyslíku dochází ke vzniku oxidu měďného hnědé barvy, za přítomnosti vody vzniká oxid měďnatý černé barvy. Pokud dojde k delšímu působení znečištěného vzduchu a vlhkosti, dochází dle povahy atmosféry ke změně barvy na zelenou, nazývanou měděnkou. Jedná se o směs různých sloučenin mědi, skládající se z uhličitanu, síranu, případně chloridu měďnatého. [2,3,11,12,13]

Vrstva zoxidovaného kovu je nazývána patina, která se u mědi dělí na ušlechtilou, složenou z velké části z oxidu měďného, a na neušlechtilou, která je porézní a je tvořena zejména uhličitanem měďnatým. [3] U slitin mědi se vyskytuje kromě patiny také jev zvaný „nemoc bronzu“. Jedná se o oxidaci, která představuje riziko po vyzvednutí předmětu z půdy.

Korozní vrstvu nejblíže zdravému jádru slitiny tvoří chlorid měďný, zvaný též nantokit. Při působení kyslíku z atmosféry spolu s vlhkostí dochází k jeho přeměně na bazické chloridy měďnaté, které mají větší objem. Tato změna má za následek rozpad slitiny, ze které je předmět vyroben. [2,14]

Pro zvolení vhodného způsobu čištění a konzervace mědi, stejně jako dalších kovů, je důležité pochopit přirozený vývoj koroze, respektive patiny povrchu. Proces vzniku patiny trvá mnoho let a špatným zásahem by mohlo dojít ke snížení hodnoty mince. [2,3] Po vyzvednutí předmětu z půdy je prováděna stabilizace spočívající v odstranění chloridů, které by mohly způsobit vznik nemoci bronzu. Pro vyluhování rozpustných chloridů může být použito destilované vody, je to však metoda málo účinná, zdlouhavá a vyžadující několikanásobnou výměnu lázně. Metodou účinnější je ponoření předmětu do 5 - 10% roztoku seskvikarbonátu sodného. Nejefektivnější metodou je elektrolytické čištění. Mince je umístěna na katodu a dána do elektrolytu, kde je vpuštěn elektrický proud. Dochází pak k reakcím (1) a (2).

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{+} + e^{-} \quad (1)$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-} \quad (2)$$

Na katodě je kov redukován. K anodě migrují záporně nabité složky koroze. V případě prohození elektrod dojde k oxidaci a poškození či zničení mince. U konzervace předmětů z mědi a jejich slitin jsou používány inhibitory koroze, základním z nich je benzotriazol (BTA). V praxi je předmět ponořen po dobu několika hodin až dnů do 3% roztoku BTA v methanolu nebo ethanolu. Závěrečná konzervace je prováděna laky či vosky obsahující přídavek BTA. [2,15] V dnešní době je používáno pro měď hlavně mechanické čištění.

Nejčastější způsoby, které jsou voleny v případě chemického čištění:

- Vodné roztoky Chelatonu III
- Alkalická Rochetská sůl skládající se z hydroxidu sodného a vinanu draselno-sodného ve vodě
- Roztok hydroxidu sodného ve vodě s přídavkem glycerínu, nazývaný též alkalický glycerín
- Vodný roztok polyfosforečnanu sodného
- Vodný roztok kyseliny citronové s případným přídavkem amoniaku
- Amoniaková lázeň
- Zředěná kyselina dusičná nebo sírová
- Olivový olej

Řešení v podobě zředěné kyseliny dusičné nebo sírové může být použito u tlustých vrstev oxidačních produktů. Avšak tyto minerální kyseliny, stejně jako amoniak, se neřadí mezi příliš šetrné metody. Oproti tomu neprosto nedestruktivní metodou je umístění mince do olivového oleje, avšak tato metoda je časově náročnější, jelikož trvá i několik měsíců. Jako minimální doba se pokládá jeden měsíc. [2,3,12]

Některé měděné mince bývaly pokoveny. Pokud je měď pokovená zlatem nebo stříbrem, bývají vrstvy těchto kovů často podkorodované. V těchto případech není pokovení v plném kontaktu se zdravým jádrem z mědi či její slitiny, ale jen částečně, případně po celém povrchu s korozními produkty. Chemické čištění zde může způsobovat problémy, jelikož zde hrozí odpadnutí pokovení. V praxi bývá často uchylováno ke kombinaci lokálního chemického čištění s čištěním mechanickým. [2,16]

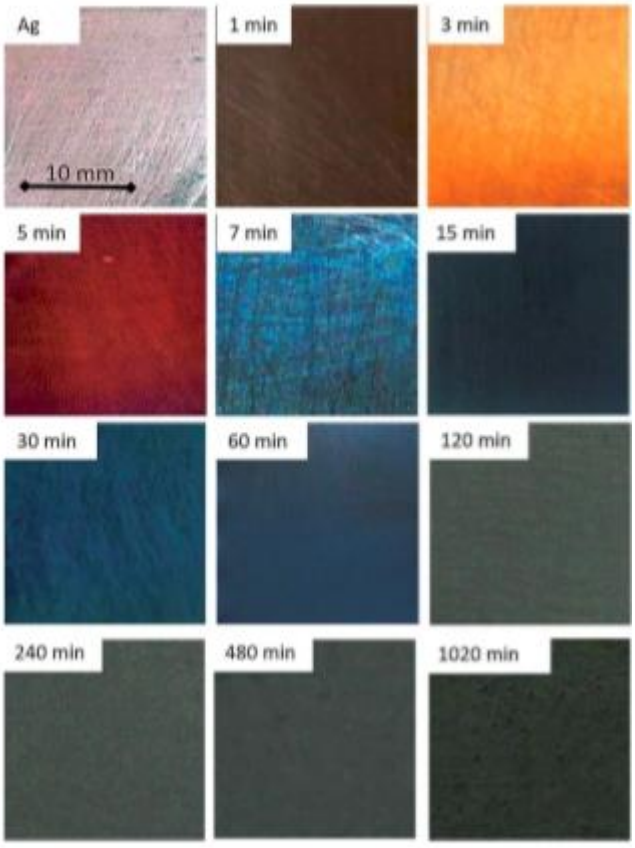
Pro napodobení patiny vzniklé přirozeným procesem je možné použít umělou patinaci. Jedná se o kontrolovanou korozi povrchu. Proces je kombinací chemického a mechanického zásahu. Důsledkem tohoto procesu je úbytek zdravého jádra předmětu, který však nedosahuje hodnot významně ovlivňujících plastiku mince. Uměle vytvořená patina je oproti přirozené patině poréznější a méně kompaktní. Její vrstva není s kovem tak dobře svázána jako u patiny vzniklé přirozeně. Činidla pro patinaci jsou kombinací několika látek, pomocí kterých je dosaženo ideální podoby získané patiny. Pro vznik hnědé patiny na mědi je používáno vodných roztoků polysulfidů, přičemž vznikne vrstva sulfidu mědi. K získání zelené patiny je možné využít dusičnan měďnatý, dále jsou použity přídavky chloridů. Barvu patiny je možné změnit pomocí příměsí solí jiných kovů. Pro rychlou tvorbu patiny i při krátkodobém

působení roztoku jsou přidávány oxidanty, případně komplexotvorná činidla, která podporují korozi mědi. Patinu je možné aplikovat na předmět pomocí více technik. Jedná se o nanesení roztoku činidla, patinaci ponorem do činidla, použití par a patinací za tepla, kterou je možné dosáhnout velkého množství odstínů.[2]

2.2.2. Stříbro

Stříbro je ušlechtilý kov, v dřívějších dobách hojně používaný pro ražbu mincí. Tento kov se vyznačuje velkou tvárností, je možné z něj vytepat velmi tenkou fólii. Často bývá použita jeho slitina s mědí. Díky přídavku mědi má tato slitina vyšší pevnost, tvrdost a otěruvzdornost. Při obsahu stříbra pod 40 % lze vizuálně poznat v barvě mince použití mědi. Tyto nominály pak mají i chemickou odolnost blízkou mědi. Při působení atmosféry je stříbro pokryto tenkou vrstvou oxidu stříbrného. Tato vrstva má v suchém prostředí ochranné účinky. Kromě toho mají mince ze stříbra tendenci reagovat se sloučeninami síry v atmosféře. Vzniká tak černě zbarvený sulfid stříbrný. Nejvýznamnějším původcem je sulfan, nicméně tento typ oxidace může být způsoben celou řadou látek, jako spaliny anebo vulkanizovaná guma. [2,3]

Sulfidové ionty napadají mince přednostně v oblasti povrchových defektů, anebo nehomogenností krystalické mřížky. Kromě toho reliéfy a matná místa na minci snižují její odolnost. Jako první povrch mince žloutne, pak hnědne, dále vzniká modrá vrstva o tloušťce 10 až 100 nanometrů. Sulfidická vrstva je pak při tloušťce přesahující sto nanometrovou hodnotu černá (Obr. 2). Mince leštěná, která je prostá těchto jevů, má odolnost vyšší. Při kontaminaci předmětu ze stříbra lidským potem, jako jsou např. otisky prstů, dochází ke vzniku chloridu stříbrného. [2]



Obr. 2 – Změna barvy povrchu u sterlingového stříbra (92,5 % Ag, 7,5 % Cu) při ponoření do 0,1M vodného roztoku sulfidu sodného, převzato z [17]

Pro předměty ze stříbra, u kterých došlo ke korozi pouze za vzniku oxidů a sulfidů stříbra, je vhodné i mechanické čištění pomocí uhličitanu vápenatého v podobě křídy. Při tomto postupu musí být křída prostá příměsí v podobě např. zrnek písku, které by mohly mít abrazivní účinky. Z křídy je s přispěním čpavkové vody utvořena kašovitá hmota, pomocí níž a kartáčku je možné minci vyčistit. [2]

Chemické čištění u stříbrných předmětů není preferováno a mělo by být používáno jen doplňkově tam, kde mechanické není možné použít. Pro chemické čištění stříbrných mincí je možné použít lázeň s kyselinou citronovou. Tento typ lázně je vhodný zvláště pro mince s vyšší ryzostí stříbra. Sulfid stříbrný, častá složka koroze, působí svým tmavým vzhledem rušivě a jeho odstranění roztokem kyseliny citronové není snadné. Pro tento případ je možné použít roztok manganistanu draselného. Dále bývá použit roztok Chelatonu 3, který odstraňuje též korozní produkty vzniklé z mědi. [2,3] Účinnou metodou čištění stříbrných předmětů je kyanidová lázeň. Čištění pomocí této lázně je rychlé, při delším působením však může být povrch poleptán. Nevýhodou je jedovatost solí kyseliny kyanovodíkové. [3]

Stejně jako u mědi, i u stříbra je použitelná lázeň s amoniakem. Způsobem čištění moderních mincí, kde není žádané zachování patiny, je čištění pomocí kašičky hydrogenuhličitanu sodného. [3]

Další z možností odstranění koroze stříbra je použití lázně z roztoku slabé kyseliny s přídavkem thiomočoviny a neiontogenního tenzidu, např. Tritonu X-100. Thiomočovina má funkci chelatačního činidla, které rozpustí vrstvu sulfidu stříbrného podle reakce (3). Jako slabých kyselin se používá např. kyselina fosforečná nebo kyselina mravenčí. Při použití této lázně dojde k odstranění korozních produktů po několika minutách působení. Podobný způsob odstranění korozních produktů představuje roztok složený z 8 % thiomočoviny, 5 % kyseliny chlorovodíkové a 0,5 % neiontogenního tenzidu. Pomocí tohoto roztoku lze odstranit korozivní produkty během několika desítek vteřin. [2,18]

Čištění pomocí kyselého roztoku thiomočoviny probíhá podle reakce[18]:

$$Ag_2S + 2H^+ + 2n[CS(NH_2)_2] \longrightarrow 2Ag[CS(NH_2)_2]_n^+ + H_2S \qquad (3)$$

Pro konzervaci stříbra je využíváno vylučování některých oxidů, které povrch stříbra pasivují (např. titaničitého, hlinitého, anebo hořečnatého). Pasivace je prováděna elektrolyticky v lázni ze síranu příslušného kovu. Pro finální konzervaci je použito nejčastěji laku, dalšími možnostmi jsou vosky a oleje, které ovšem brání přístupu vzduchu a tvorbě ušlechtilé patiny.[2]

2.2.3. Zlato

Zlato je měkký a tažný kov žluté barvy a vysokého lesku, stejně jako stříbro, i zlato je možné vytepat do velmi tenkých fólií. Oproti předchozím kovům je jeho odolnost vyšší. I přesto může dojít k situacím, při kterých je mince ze zlata chemicky poškozena. Jedním z problémů je vznik amalgámu při kontaktu se rtutí. Kromě toho reálně hrozí v domácích podmínkách reakce s přípravky na bázi volných halogenů. [2,3] Často používané slitiny zlata s mědí, případně se stříbrem mají odolnost nižší, nicméně i při obsahu 50 % zlata ve slitině, což odpovídá 18karátové slitině s mědí a 15,5karátové slitině se stříbrem, jsou stálé a chemicky poměrně odolné. [2]

Vzhledem k tomu, že velká část zlatých mincí není ražena z čistého zlata, ale je použita příměs mědi, případně jiných kovů, která zlepšuje některé vlastnosti mincí, může docházet ke vzniku červené rzi na mincích. Jedná se o vyloučený oxid měďný červenohnědé barvy. Vytváří skvrny, případně nitky. K odstranění projevů této koroze je možné použít roztok amoniaku. Na mincích ze slitiny zlata se může vyskytnout i koroze podobné barvy, která se však způsobena sulfidy mědi a stříbra. Tento typ oxidace je způsoben sloučeninami síry ve vzduchu. [3,19]

2.2.4. Ostatní kovy

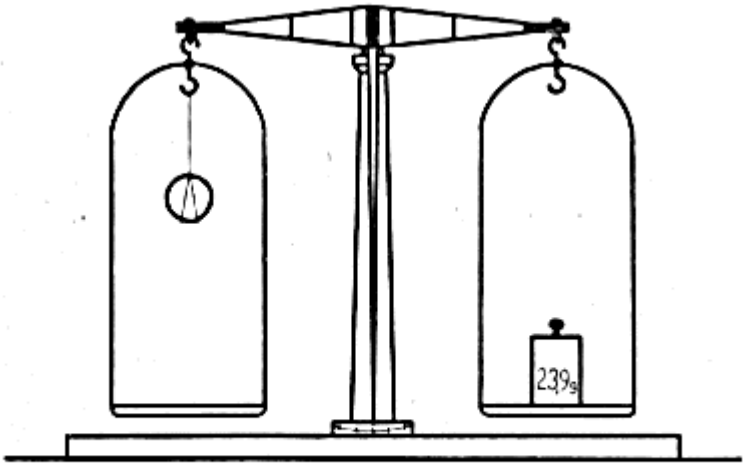
Kromě zlata, stříbra a mědi se vyskytují mince ražené z dalších kovů, jedná se zejména o mince modernější, které nejsou tak často objektem restaurování. Pro ražbu je ve větším množství používána ocel, hliník, nikl, zinek a olovo, které se vyskytuje u falz stříbrných mincí.[3]

2.3. Chemické analýzy pro určení složení kovu

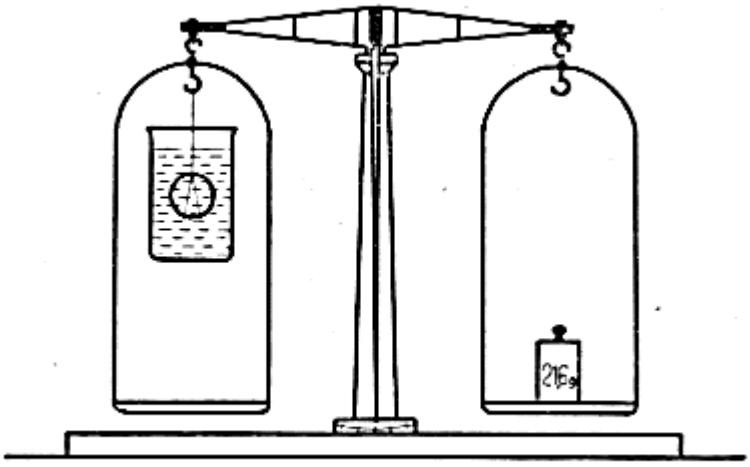
2.3.1. Nedestruktivní metody

2.3.1.1. Hydrostatické vážení

Hydrostatické vážení je metoda nedestruktivní a pro numismatiky snadno dostupná. Je založena na vážení mince na vzduchu a v roztoku. V praxi může být hydrostatické vážení provedeno na dvouramenných vahách. Mince je držena na tenkém silonovém vlasci a po zvážení na vzduchu je zvážena i ve vodě (Obr. 3).



Obr. č. 2 Vážení na vzduchu



Obr. č. 3 Vážení ve vodě

Obr. 3 – Hydrostatické vážení [3]

Následně je hustota vypočítána podle rovnice (4). Při této podobě vztahu je zanedbána korekce hustoty vody na teplotu a je počítáno s hustotou vody 1 g/cm^3, která platí při teplotě 4 °C. Dále není uvažována hmotnost vlasce, na kterém je mince držena.[3]

$$h = \frac{M_1}{M_1 - M_2}, \tag{4}$$

kde:

M_1 = Hmotnost mince na vzduchu

M_2 = Hmotnost mince ve vodě

V případě mince ze slitiny stříbra a mědi se vyskytuje ve stříbře i olovo (doprovází stříbro v rudách), které má vyšší hustotu než stříbro a může naopak zkreslovat výsledky analýzy ve smyslu vyššího obsahu stříbra, než je obsah skutečný. Dále v případě mincí, u kterých dojde k vymytí mědi, vzniknou dutiny, které způsobí naměřenou nižší hustotu, než je skutečná. Je možné pozorovat jev, kdy se do těchto dutinek po vyplavené mědi kapalina postupně dostává a dochází ke změně hustoty. V důsledku toho se zjištěné hodnoty mohou výrazně lišit od skutečných až tak, že budou mimo oblast hustot slitiny stříbra s mědí. Možné je však zastoupení vyplavené mědi dopočítat. Problém s dutinami na povrchu měřené mince může být utlumen použitím tekutiny s nižším povrchovým napětím než má voda, jako je například tetrachlormethan. [5,20]

2.3.1.2. Optická a elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií

Mikroskop pomocí soustavy čoček poskytuje zvětšený obraz zkoumaného objektu. Mikroskopy lze dělit na optické a elektronové. Rozlišení optického mikroskopu je značně sníženo difrakcí. Oproti němu používá elektronový mikroskop jako zdroj elektrony. Jelikož elektronový mikroskop pracuje při menší vlnové délce, projevují se negativní účinky difrakce až při mnohem menších rozměrech zkoumaných objektů. Elektronovou mikroskopii je možné rozdělit na skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) a transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). SEM funguje na principu detekce elektronů z interakce primárních elektronů s povrchem vzorku, zatímco TEM detekuje elektrony vzorkem prošlé. TEM je hůře aplikovatelná vzhledem k potřebě velmi tenkých vzorků. TEM se vyznačuje větším

rozlišením, nicméně poskytuje jen dvourozměrný obraz, zatímco SEM dává obraz trojrozměrný. [21]

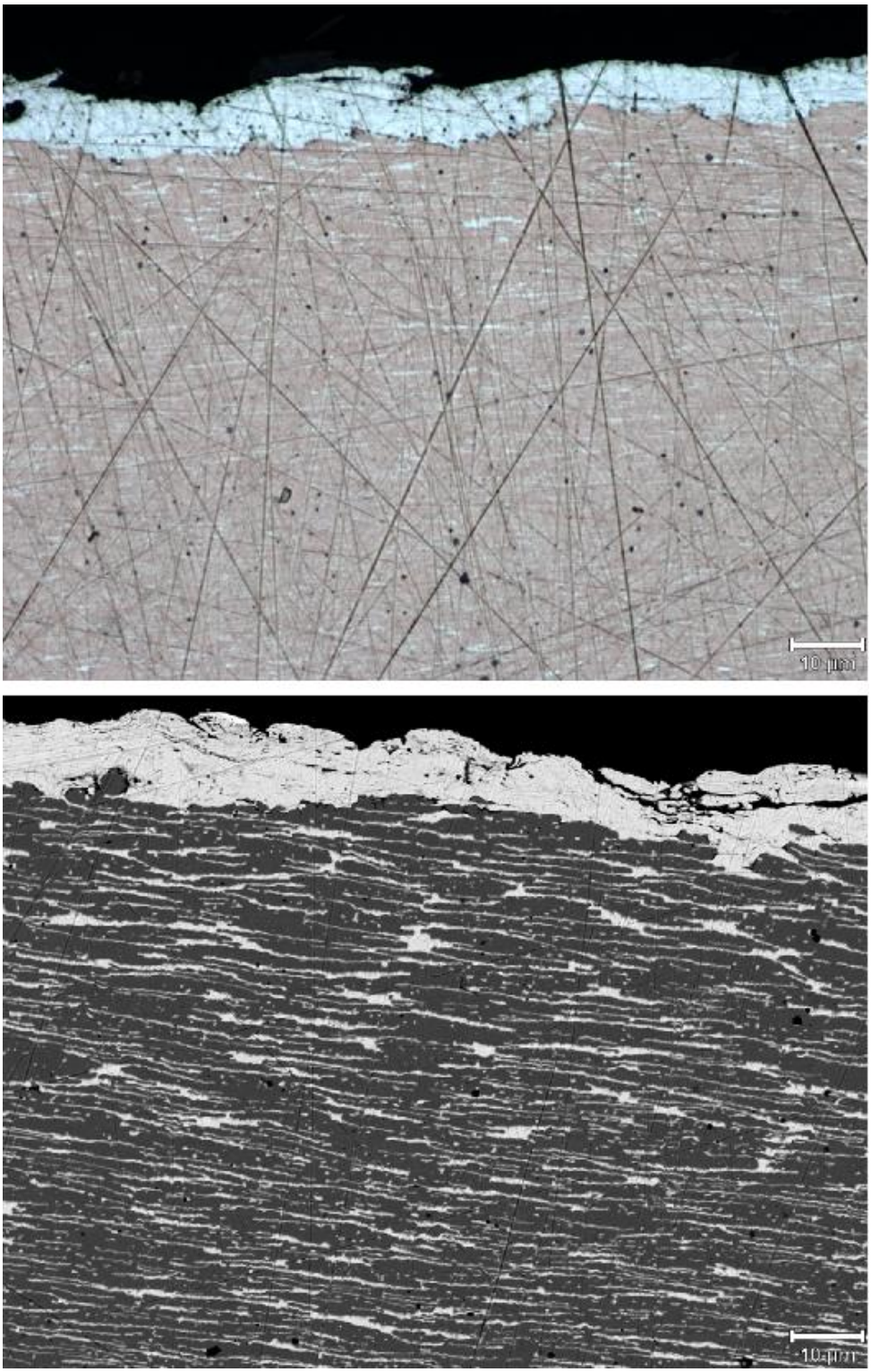
Dopad elektronu může mít za následek vyražení dalšího elektronu a při následném zaplnění jiným elektronem dojde k emisi rentgenového záření. Tohoto jevu využívá energiově disperzivní spektroskopie (EDS), která bývá s elektronovou mikroskopií často spojena. Při této konfiguraci je možné pomocí SEM získat detailní morfologické informace a prostřednictvím EDS chemickou analýzu povrchu. [22,23]

Při analýze mince ze slitiny stříbra a mědi ražené v roce 2006, která měla ryzost stříbra 925/1000, byly pozorovány skenovací elektronovou mikroskopií při zvětšení 100× jak zóny bohaté na měď, tak i na stříbro. Zjištěna byla přítomnost útvarů - teček na povrchu mince. Vyšší zvětšení, 2000× až 50000× určilo jako původce vzniku většiny útvarů výrobní proces mince. Metodou EDS zjištěné složení okolí teček se nelišilo od složení okolí, nicméně jedna ze zjištěných teček vykazovala velké zastoupení kyslíku a křemíku, což mohlo poukazovat na přítomnost oxidu křemičitého, který se mohl do mince dostat. Dále bylo na předmětné minci zjištěno, že jak na povrchu mědi, tak i stříbra, dochází k adsorpci kyslíku a oxidu uhličitého. Rozložení těchto prvků na povrchu mince je homogenní, což je v kontrastu s nerovnoměrným rozložením mědi a stříbra. Obsah kyslíku může být navýšen interakcí vlhkosti s adsorbovaným kyslíkem prostřednictvím hydroxylových skupin. [23]

Při elektronové mikroskopii zpětně odražených elektronů aplikované na antickou minci ze slitiny mědi, cínu, olova a antimonu o složení 84,8 – 85,4 hm. % Cu, 3,3 – 6,1 hm. % Sn, 4,7 – 6,4 hm. % Pb a 2,6 – 2,9 hm. % Sb byly identifikovány dvě vrstvy korozních produktů, z nichž horní měla tloušťku 25 – 35 mikrometrů a spodní pak 20 – 25 mikronů.[24] V případě mincí ze slitiny obsahující zinek dovoluje elektronová mikroskopie postihnout proces odzinkování z mince. U římských mincí z přelomu letopočtu, které byly vyrobeny ze slitiny orichalcum, bylo zjištěno odstranění zinku do hloubky 1,2 mm. [25]

Snímky jak z elektronové skenovací, tak i optické mikroskopie je možné využít pro stanovení složení kovu podle zastoupení oblastí slitiny bohatých na měď a na stříbro, případně jiné slitiny. Tato metoda může být díky dostupnosti optických mikroskopů snáze dostupná pro sběratele. V případě slitiny Ag-Cu počítáme s faktem, že oblast mědi obsahuje 3,5 % Ag, a fáze bohatá na stříbro obsahuje 4,6 % mědi. Pomocí zastoupení tmavých a světlých pixelů ve snímku lze stanovit obsah složek slitiny (Obr. 4). V důsledku technologie bělení aplikované na minci se však zjištěné hodnoty mohou lišit od skutečného zastoupení

stříbra v minci, jelikož vrchní vrstva stříbra obsahuje více. Při znalosti rozměrů, tloušťky a tloušťky povrchové vrstvy bohaté na stříbro, je možné skutečný obsah zjistit přesněji.[5]



Obr. 4 – Řez mince ze slitiny Ag-Cu pod mikroskopem (nahoře) a jeho úprava pro analýzu pomocí zastoupení tmavých a světlých pixelů (dole)[5], použito se souhlasem autora

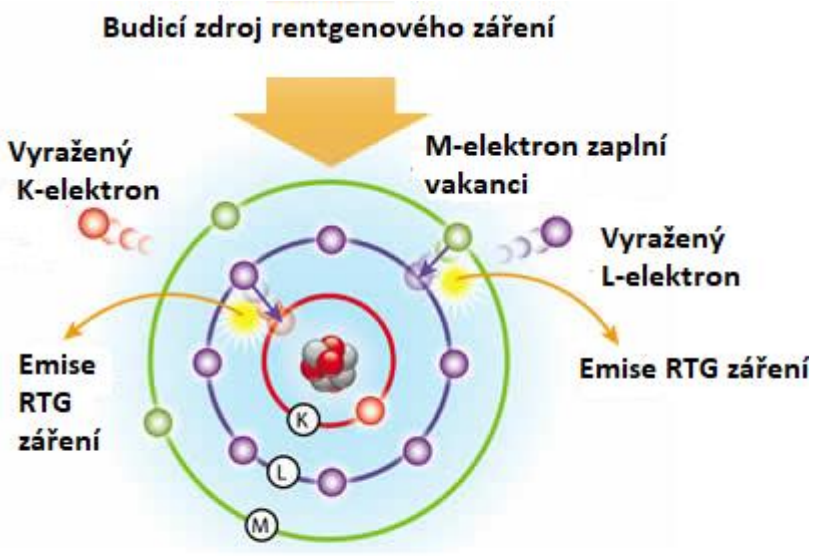
2.3.1.3. Metody využívající rentgenové záření

Techniky využívající rentgenové záření mohou zkoumat patinu a vrstvy blízko povrchu mince, aniž by došlo k destrukci numismatického materiálu. Vzhledem k jejich poměrně malé pronikavosti do jádra mince však nedají informace o celém složení mince. Mezi používané metody k analýze numismatického materiálu patří rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFA), spektroskopie částicově indukované emise rentgenového záření (PIXE) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). [4,5,9,26]

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie měří energii elektronů, které jsou z atomu prostřednictvím fotoelektrického jevu emitovány. Pomocí charakteristických vazebných energií je možné stanovit prvky ve zkoumaném vzorku. Kromě fotoelektrických elektronů jsou emitovány taky elektrony Augerovy, jejichž energie není závislá na zdroji budicího záření. V případě Augerova jevu dochází k zaplnění díry po elektronu z vnitřní hladiny elektronem z hladiny vnější, přičemž dojde k emisi Augerova elektronu, jehož kinetická energie odpovídá diferenci mezi energií počátečního iontu a dvojnásobně nabitého iontu na konci procesu. Jako budicí zdroj je obvykle využíváno nízkoenergetické rentgenové záření. Tyto fotony urazí v pevných materiálech dráhu v řádu 1 až 10 mikrometrů a tedy se jedná o metodu, kterou je možné měřit pouze povrch zkoumaného materiálu. [27]

Další technikou používající rentgenové záření je rentgenová fluorescenční spektrometrie. U této metody je vzorek ozářen rentgenovým zářením, které způsobí ionizaci atomu, tento stav je nestabilní a vzniklá díra bude zaplněna elektronem z vyšší slupky. Při tom dojde k vyzáření fotonů o energii, která odpovídá diferenci mezi jednotlivými energetickými hladinami elektronů. Energie těchto fotonů je charakteristická pro jednotlivé prvky, čímž lze získat kvalitativní a kvantitativní informace o vzorku. Možné jsou přechody jak mezi hladinami vedlejšími, tedy např. z hladiny L do hladiny K, nazývané též K_α, tak i přechody mezi hladinami vzdálenějšími, tedy např. z hladiny M do hladiny K, které se nazývají K_β. Tyto čáry je možné rozdělit na několik menších čar, které jsou označovány písmenem, tedy např. $K_{\alpha1}$, $K_{\alpha2}$. Jen z části vakancí, které vzniknou ionizací rentgenovým zářením, vznikne při jejich zaplnění elektronem fluorescence (Obr. 5). Spolu s fluorescencí se vyskytuje konkurenční proces, kterým je tvorba Augerových elektronů, které ale taky poskytují analytické informace. Účinnost fluorescence je charakterizována fluorescenčním výtěžkem, který je definovaný jako poměr počtu fluorescencí emitovaných fotonů vůči počtu počátečních vakancí. Výtěžek fluorescence je závislý na protonovém čísle a pro lehké prvky je velmi malý. Z tohoto důvodu metoda RFA poskytuje pro jejich analýzu pouze nízkou

citlivost. Rentgenové záření pronikne do hloubky desítek mikrometrů, což je více než u skenovací elektronové mikroskopie, nicméně i při průniku do této hloubky mohou být výsledky zkresleny povrchovým obohacením kovu mince, např. při procesu „bělení“ mince. [5,28,29]



Obr. 5 – Rentgenová fluorescence[30]

Metodu RFA lze použít pro kvalitativní analýzu mince před použitím destruktivních metod. V případě mince, u které je domněnka, že by mohla být ze slitiny orichalcum, je pro potvrzení, či vyvrácení vhodné použít metodu RFA pro dokázání přítomnosti zinku, jelikož RFA je metoda nedestruktivní. Nicméně u mincí, kde došlo k odstranění zinku ve velké míře, může být mince považována za minci ze slitiny, kde je měď obsažena ve vyšším množství než v orichalcu. Analýza povrchu mincí z orichalca ukázala jako hlavní složky slitiny měď a zinek spolu s železem, olovem a cínem. Dále byly přítomny chloridové ionty a v důsledku porozity horní korozní vrstvy byla u mincí zaznamenána přítomnost exogenních prvků z půdy, konkrétně Ca, S, Si, Al, P a Mn. [25,31]

Rentgenofluorescenční analýza s porovnávacím měřením pomocí atomové absorpční spektrometrie provedená na souboru 313 peruánských jedno a dvoucentových mincí z období mezi lety 1950 a 1965 ražených ze slitiny zinku a mědi, poukázala na snižování obsahu mědi ve slitině. Dekretem z ledna 1950 bylo ustanoveno složení slitiny 95 hm. % zinku a 5 hm. % mědi s přípustnou odchylkou ± 2 %. Byly zaznamenány dvě období minima obsahu mědi. Přestože důvody snížení obsahu mědi nejsou známé, období jeho výskytu odpovídala dvěma

událostem, které by mohly složení slitiny ovlivnit - finanční krizi z let 1953 až 1954, která vznikla po korejské válce v prvním případě, zatímco druhý, významnější pokles se vyskytl v letech 1957 až 1959 a překrýval se s ekonomickou recesí v USA. V tomto období byl obsah mědi ve slitině téměř nulový. Při porovnání s destruktivními měřeními 13 mincí provedenými AAS vykazovaly výsledky z RFA velký soulad s výsledky získanými pomocí AAS (R^2 více než 0,98). Vzorky mincí byly po dobu 30 minut čištěny ultrazvukovou lázní obsahující vodu s pH neutrálním anionickým detergentem, opláchnuty vodou a umístěny do ultrazvukové lázně s ethanolem. Metodou RFA bylo zjištěno, že se poměr zinku a mědi před a po vyčištění u většiny mincí neměnil, což poukazuje na použitelnost tohoto procesu pro očištění mince před její analýzou. [32]

K analýze mincovního materiálu je možné použít i částicově indukovanou emisi rentgenového záření (PIXE). Tato metoda využívá faktu, že při bombardování atomů nabitými těžkými částicemi, jejichž energie se pohybuje v řádu MeV, dojde k vyražení elektronu. Při zaplnění mezery po tomto elektronu dochází ke vzniku charakteristického rentgenového záření, anebo emisi Augerova elektronu. Pro bombardování jsou obvykle používány protony, anebo α částice. Kromě vzniku charakteristického rentgenového záření pro jednotlivé prvky, dochází též ke vzniku kontinuálního spektra brzdného rentgenového záření, a γ záření, které je součástí šumu. Metoda PIXE je vhodná pro analýzu stopových množství, jelikož je zde mnohem menší míra šumu než při bombardování elektrony. Maximální dosažitelná hloubka při analýze metodou PIXE je přibližně 100 mikrometrů. Hlubší analýza není praktická, částice o energii nad 5 MeV mají za následek aktivaci mědi a vzorek musí být izolován po dobu, než klesne radioaktivita. [9,33]

U římských denárů ražených mezi lety 136 př. n. l. a lety 240 n. l. bylo metodou PIXE pozorováno, stejně jako v případě RFA, že obsah mědi ve slitině se stříbrem byl mezi lety 136 př. n. l. a 30 n. l. nízký. Vzhledem k hloubce průniku protonů bylo možné určit, že na mince byla aplikována technika leptání povrchu organickou kyselinou. Obsah mědi u této skupiny mincí stoupal a dosáhnul okolo roku 200 n. l. maximální hodnoty, která činila 38 % při použití protonů o energii 3,4 MeV, resp. 47 % u energie 7 MeV. Hloubka průniku protonů o energii 3,4 MeV byla okolo 50 mikrometrů, pokud byl použit proton o energii 7 MeV, činila tato hloubka 140 mikrometrů. V porovnání s rentgenofluorescenční analýzou o energii 40 keV se jednalo o hodnoty nižší než hodnota zjištěná při RFA, která činila 57 %. Dle autorů článku byl vyšší zjištěný obsah mědi při RFA patrně v důsledku většího průniku metody do vzorku a tedy menšího vlivu vrstvy obohacené o stříbro.[9]

2.3.1.4. Spektroskopie rozptýlených a zpětně vyražených iontů

Na pozadí metod využívajících rozptýlené a zpětně vyražené ionty stojí interakce iontů o energiích pohybujících je od 1 keV do více než 10 MeV se vzorkem. Coulombické potenciály ostřelovaného vzorku a ostřelujících iontů způsobí, že tyto ionty budou rozptýleny. Metody založené na tomto efektu je možné dělit podle energie na 3 hlavní kategorie - spektroskopii rozptýlených iontů o nízké energii (LEIS), spektroskopii iontů o střední energii a spektroskopie iontů o vysoké energii, nazvanou též Rutherfordovu spektroskopii zpětně vyražených iontů (RBS). Metoda využívající ionty o nízké energii je vhodná pro analýzu povrchu, jelikož je zde hloubka penetrace 3 až 5 atomových vrstev. Středně energetická metoda využívá energii typicky 100 až 200 keV a je možné pomocí ní zkoumat strukturu vzorku. Metoda Rutherfordovy spektroskopie zpětně vyražených iontů používá ionty o energii typicky 2 až 3 MeV a je vhodná pro studium vícevrstvých vzorků do hloubky nanometr až mikrometr. [34,35] Spektroskopie rozptýlených iontů o nízké energii je schopna poskytnout elementární složení, nicméně nedá informace o fázích obsažených v minci. Přestože je tato metoda někdy považována za destruktivní, při současných technologiích lze její destruktivnost snížit na velmi nízkou úroveň. [26]

Vlastnosti RBS jsou patrné při porovnání s PIXE. U skupiny mincí z 16. století bylo pomocí RBS zjištěno, že je povrchová vrstva obohacena o stříbro (80,5 % stříbra), která měla tloušťku 3,5 mikronu. Jádro mince mělo obsah stříbra 42,1 %. Po jemném vyleštění mince bylo v povrchové vrstvě o tloušťce 2 μm stanoveno 86 % stříbra, přičemž jádro mělo stejný obsah stříbra jako v předchozím případě. Po aplikaci hrubého obroušení mince byl stanoven obsah stříbra v jádru na 39,8 %. Analýza mince metodou PIXE při použití protonů o energii 3 MeV vykazovala obsah stříbra 73 %. Po jemném leštění byl tento obsah 64 %, po hrubém obroušení činila jeho hodnota pouhých 39,6 %. V prvních dvou případech se jedná o hodnoty výrazně vyšší, než je skutečné složení mince. Oproti tomu metoda RBS aplikovaná na též vzorek poskytla podrobnější informace a bylo tedy možné pozorovat složení i tloušťku povrchové vrstvy. [36]

2.3.1.5. Neutronová aktivační analýza

Metoda neutronové aktivační analýzy využívá faktu, že při ozáření jader některých prvků neutrony dojde k absorpci neutronu a radioaktivní přeměně na izotop s vyšším protonovým číslem. Při této přeměně dochází k emisi charakteristického gama záření, které pak může být analyticky využito. Variantou neutronové aktivační analýzy je metoda, která využívá promptní záření, které je emitováno ihned při zachycení neutronu. Pro tyto metody může být jako zdroj neutronů použit reaktor. PGAA umožňuje provést nedestruktivní analýzu celé mince a řeší tím problém zkreslení obohacením povrchových vrstev o některé kovy. Nicméně u některých prvků (např. cín) je možné pozorovat horší citlivost detekce, a výsledky měření mohou být tedy zkresleny. Takže je v tomto případě vhodné provést spolu s PGAA i analýzu jinou metodu, jako třeba RFA. [37,38]

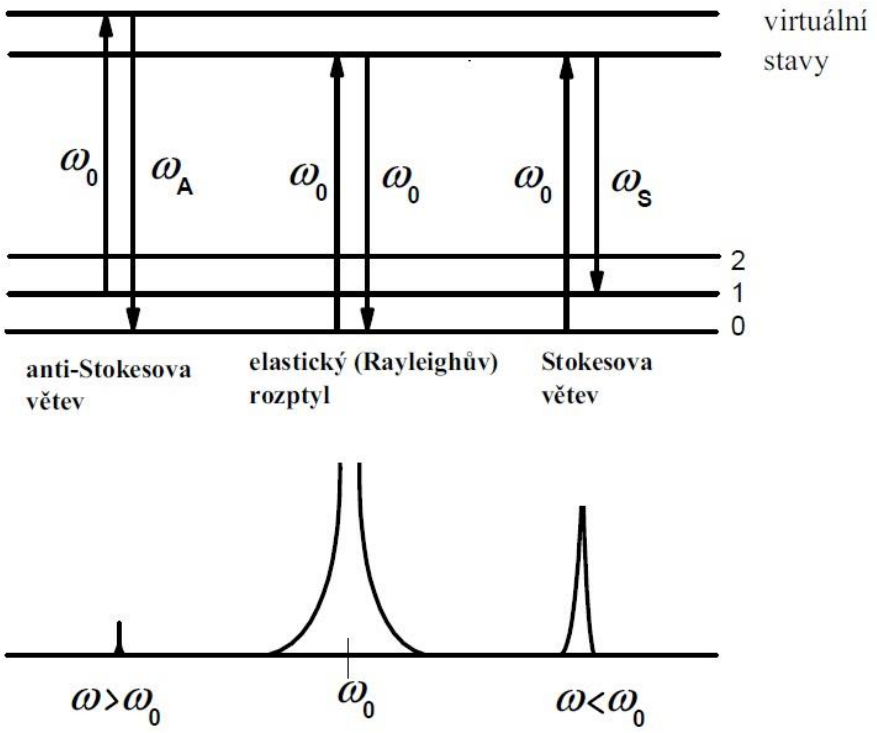
U antických drachem ražených na severu Itálie v období mezi 4. a 1. stoletím př. n. l byla metodou PGAA pozorována devalvace měny. Zatímco starší ražby obsahovaly 94 % stříbra, u novějších tento obsah činil pouze 50 %. Spolu se zhoršenou kvalitou mincovního kovu byl patrný i až 45% úbytek hmotnosti mincí. [37]

V porovnání s SEM-EDX je patrná možnost hloubkové analýzy mincovního materiálu na příkladu římských denárů z let 119 až 194 n. l. U souboru mincí byl metodou PGAA zjištěn poměr Cu/Ag od 0,29 do 0,50, zatímco SEM-EDX, která analyzuje vzorek jen do hloubky v řádu jednotek mikrometrů, stanovila tento poměr na 0,028 až 0,061. Kombinací těchto metod tedy bylo možné pozorovat obohacení povrchové vrstvy o stříbro z důvodu vymytí mědi. [39]

2.3.1.6. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda založená na Ramanově jevu - neelastickém rozptylu fotonů. Vzorek je ozářen monochromatickým zářením - laserem, přičemž dojde k elastickému a v malé míře též neelastickému rozptylu fotonů. Elastický rozptyl, u kterého se nemění frekvence, se nazývá Rayleighův rozptyl. U neelastického rozptylu se nemění frekvence a je nazýván rozptylem Ramanovým. Pokud je vlnová délka rozptýlených fotonů vyšší než počátečního záření, jsou tyto linie nazývány Stokesovy, v případě nižší vlnové délky než má zdroj, jsou linie nazývány Anti – Stokesovy (Obr. 6). U Stokesových liní dochází

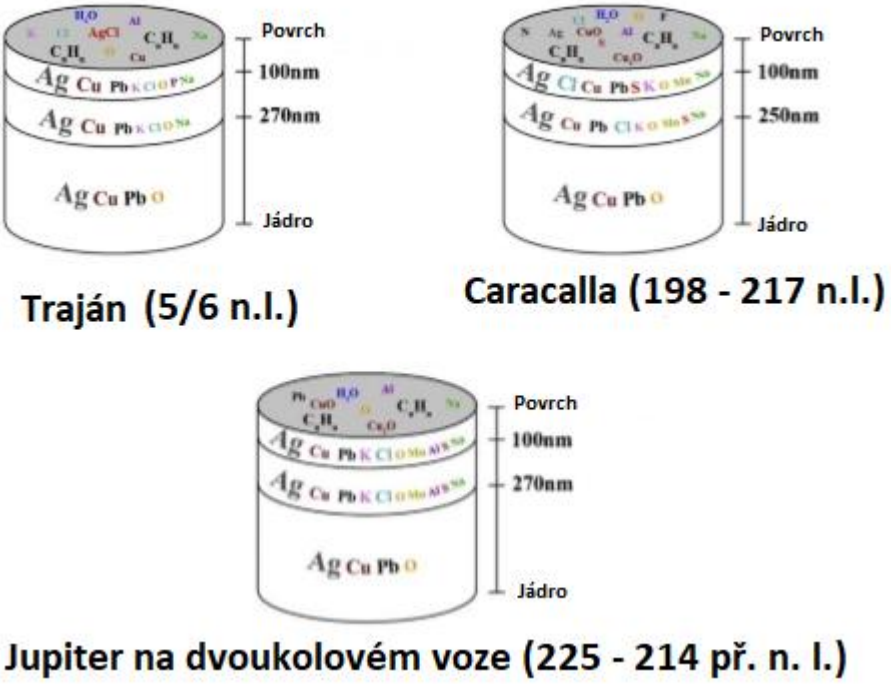
k interferenci s fluorescencí, proto je v případě fluoreskujících vzorků prováděno měření při Anti-Stokesových liniích. [40]



Obr. 6 – Schéma Ramanova jevu[41]

Při studii povrchových vrstev několika římských mincí s odhadovaným obsahem stříbra 45 % (císař Gordianus III), 55 – 60 % (císař Caracalla), 85 % (císař Traján) a 2 × 97 – 99 % (Jupiter na dvoukolovém voze a Fénická mince), kterou provedl J. Keturakis a kol., byly pomocí metod spektroskopie LEIS o vysoké citlivosti (HS-LEIS), XPS a Ramanovy spektroskopie zkoumány vrstvy mince v hloubce 0,3 až 1000 nm. (Obr. 7). Technika Ramanovy spektroskopie byla použita pro zkoumání hloubky do 1000 nm. Zaznamenány byly u všech mincí s výjimkou mince s nejnižším obsahem stříbra pásy nacházející se okolo 229 cm^{-1}. Tyto pásy odpovídaly chloridu stříbrnému, nicméně ve dvou případech k nim byly přidruženy široké pásy hydratovaného oxidu měďného. Jejich šířka vznikla v důsledku nedokonalé krystalizace oxidu měďného mající za následkem vznik více fází. Na minci s nejnižším obsahem stříbra byl pozorován pás o vlnočtu okolo 580 cm^{-1}. Podle různých zdrojů mohl být tento pás způsoben buďto hydroxidem měďnatým, anebo oxidem stříbrným. Kromě složek obsahujících kovy byly pozorovány intenzivní pásy s vlnočty 1347, 1447 a 1580 cm^{-1}, které odpovídají jednoduchým a dvojným vazbám u aromatických uhlovodíků, které byly naadsorbovány na povrch mince v důsledku kontaktu s těmito sloučeninami během

manipulace a taky při vystavení okolní atmosféře tyto sloučeniny obsahující. Oproti Ramanově spektroskopii byla metoda HS-LEIS použita pro hloubku od 0,3 nm po 250 nm. Pomocí této metody bylo zjištěno větší množství prvků než při použití elektronové spektroskopie. XPS byla použita pro získání informace o patině v horní vrstvě (tloušťka 1 až 3 nm), kde byly zjištěny píky odpovídající mimo jiné sodíku, mědi, stříbru, kyslíku, uhlíku, chloru a síře. Tyto píky mohly pocházet z uhlovodíků na povrchu mince, oxidů a chloridů. Při čerstvém rozlomení jedné z mincí, kdy byla vystavena okolí jen krátkou dobu, šlo zaznamenat přítomnost uhlovodíků i v lomu mince. Je zjevné, že uhlovodíky byly za krátkou dobu na vzduchu naadsorbovány, jelikož je nepravděpodobné, že by se vyskytovaly v jádru mince. [26]



Obr. 7 – Vrstvy mince zjištěné pomocí kombinace Ramanovy spektroskopie, XPS a LEIS[26]

2.3.2. Destruktivní metody

2.3.2.1. Zkouška přepalováním

Zkouška přepalováním umožňuje stanovit ušlechtilé kovy, jako stříbro a zlato. Jedná se o metodu, která má počátky již ve starověku. Tato metoda je v případě zlata ideální pro aplikaci na vzorky s jeho obsahem mezi 33 a 92 %, přičemž se jedná o jednu z nejlevnějších metod pro jeho stanovení. Přesnost může dosáhnout hodnot až 0,04 %. V první fázi je vzorek rozemlet, následně je k němu přidané tavidlo (Na_2CO_3, SiO_2, PbO, $Na_2B_4O_7$, CaF_2), které, pokud je vzorek těžko tavitelný, ho umožní roztavit. Nyní je vzorek spolu s dusičnanem draselným taven, přičemž stříbro a zlato spolu s olovem zůstane na dně nádoby (Obr. 8). Vzniklý knoflík z těchto kovů je následně podroben kapelkové zkoušce. Slitina olova bohatého na stříbro je umístěna do kapelek - malých nádob pro absorpci oxidu olova, vyplněných např. kostěným popelem - a zahřívána, přičemž většina olova je zoxidována a získá se stříbro, které obsahuje příměs olova v množství okolo 0,5 %. Oxid olova zůstane vpitý do kostěného popela. Následně je provedeno oddělení zlata od stříbra. Ke vzniklé směsi ušlechtilých kovů je přidána kyselina dusičná, vzorek je povařen, nezreagovaná kyselina dusičná je odstraněna, je přidána kyselina chlorovodíková, vzorek zahříván, a pak kyselina odčerpána pryč. Tyto kroky jsou provedeny postupně, aby se zabránilo vzniku lučavky královské, která by rozpustila zlato. Následně je vzorek zahřán na 900 °C, přičemž dojde k odstranění chloridu a dusičnanu stříbrného a získá se čisté zlato. [1,42-44]

Obr. 8 – Tavení vzorku, převzato z [42]

2.3.2.2. Volumetrické stanovení

Pro stanovení stříbra v minci je používána také zpětná titrace podle Volharda. Jako odměrný roztok je používán roztok thiokyanatanu. Reakce probíhá podle rovnice (4).

$$Ag^{+}_{(aq)} + SCN^{-}_{(aq)} \longrightarrow AgSCN_{(s)} \quad (4)$$

Přebytek thiokyanatanových iontů reaguje s železitými ionty (indikátor $NH_4Fe(SO_4)_2 \times 12\ H_2O$) za vzniku tmavě červeného komplexu podle rovnice (5). [5,45,46]

$$Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^{-}_{(aq)} \longrightarrow Fe[SCN]^{2+}_{(aq)} \quad (5)$$

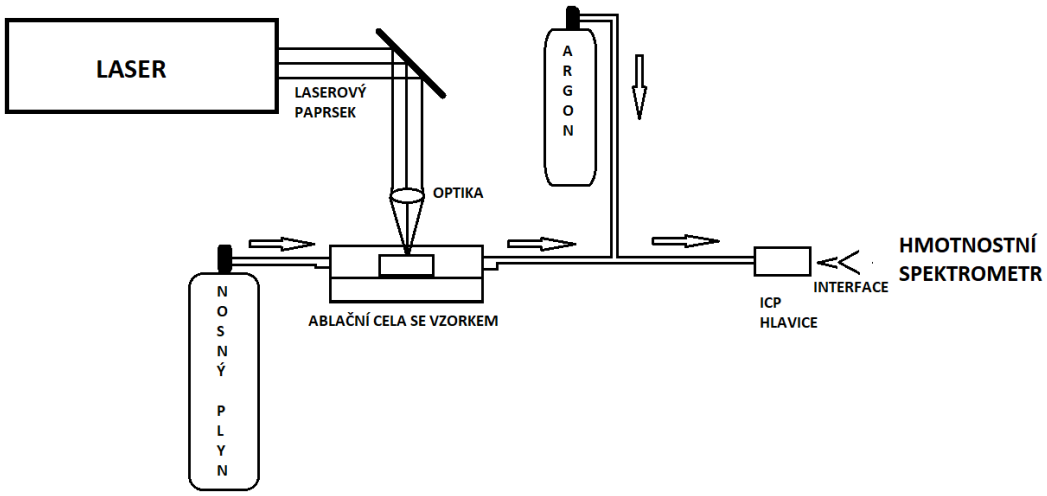
Kučera a kol. prováděli studii využití různých metod pro analýzu širokého stříbrného feniku raženého ve 40. letech 12. století. Technikou Volhardovy metody byl zjištěn obsah stříbra v minci 56,24 %. Při vyjití z předpokladu, že je mince ražena z binární slitiny s mědí, byl obsah mědi dopočítán na 43,76 %. Tento výsledek je však odlišný od původní ryzosti mince. V důsledku koroze došlo ke snížení obsahu mědi v minci. Stejně tak tato metoda určí obsah stříbra v celém objemu mince, a nereflektuje vyšší obsah stříbra v povrchové vrstvě. S výsledky z Volhardovy metody je možné porovnat výstupy z nedestruktivních metod. Pomocí RFA byl stanoven obsah stříbra 51,79 % a obsah mědi 43,93 %, přestože jde o hodnoty podobné těm z volumetrie, lze usuzovat, že se jedná pouze o náhodnou shodu. RFA má jen malou hloubku průniku a její výsledky mohou v důsledku těchto vrstev obohacení stříbrem být dost zkresleny. Při hydrostatickém vážení byl zjištěný obsah stříbra při úvaze binární slitiny s mědí stanoven na 24,9 ± 2,2 hm. % stříbra, poměrně výrazně nižší než u Volharda. Částečně destruktivně provedenou analýzou pomocí optické mikroskopie bylo zjištěno průměrně 30 až 35 % stříbra ve slitině, což odpovídá originální ryzosti mince v době ražby. [5]

V mnoha ohledech podobnou analýzu realizovali Richtera a kolektiv (2011). Předmětem zkoumání byla skupina moravských denárů fenikového typu (typologické zařazení Cach 973) ze 70. let 13. století, které pocházely ze společného nálezu. Jednalo se o mince, které byly koupeny na trhu a pravděpodobně čištěny nálezcem některou z často prováděných metod – např. lázeň kyseliny citronové nebo Chelatonu III. Kromě titrace podle Volharda byly prováděny též i RFA, EDS a hydrostatické vážení. Volhardovou metodou bylo na deseti mincích stanoveno rozmezí hodnot 82,7 až 94,8 % stříbra s průměrnou hodnotou 91,4 %. Pomocí EDS zjištěné hodnoty je pohybovaly mezi 86,1 % až 94,2 % stříbra, přičemž

průměrná ryzost byla 92,33 %. V rentgenofluorescenčním měření se vyskytovaly výsledky mezi 92,6 % a 95,1 % s průměrnou hodnotou 93,84 % stříbra. Tyto hodnoty byly blízké těm z destruktivních analýz. Hydrostatické vážení v případě tohoto souboru mincí dalo hodnoty výrazně nižší, ve většině případů mimo interval slitiny mědi se stříbrem v důsledku dutin vzniklých po vyplavení mědi. Při kombinaci metod Volhardovy titrace a hydrostatického vážení autoři odhadli aktuální ryzost mince na 71,9, resp. 73,3 % se zřetelným větším množstvím oxidačních produktů. Při porovnání s literaturou použitou autory, kde byla použita metoda přepalování k analýze mincí stejného typu a zjištěná ryzost mince činila 70 %, vykazují zjištěné výsledky dobrý soulad. Ačkoliv Volhardova titrace a hydrostatické vážení patří mezi metody snadno realizovatelné, dokáží v kombinaci dát výsledky blízké očekávané ryzosti. [20]

2.3.2.3. Hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací

Využití hmotnostní spektrometrie pro analýzu mincovního materiálu zažilo v posledních letech rozmach. Metoda separuje ionty na základě poměru hmota ku náboji (m/z). V prvním kroku jsou ze vzorku vytvořeny ionty nacházející se v plynném skupenství. Pro ionizaci kovů z mince je přistupováno k technice indukčně vázaného plazmatu (ICP) spojeného s laserovou ablací (LA) (Obr. 9). Laserová ablace způsobí při vhodně zvolené energii a šířce laserového svazku jen malou destrukci zkoumaného předmětu a bývá proto řazena mezi mikroinvazivní metody. Při této metodě je prostřednictvím laserových pulsů dosaženo ablace vzorku a část zkoumaného materiálu, která podlehla ablaci, je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je pomocí radiofrekvenčního magnetického pole udržováno plasma o teplotě 5000 až 10000 K, ve kterém je s efektivitou blížící 100 % do prvního stupně ionizována většina prvků. Další možnou ionizační technikou pro analýzu kovů je termální ionizace. Pokud je přistoupeno k termální ionizaci, je vzorek umístěn do elektricky zahřívané kyvety, kde dojde k vypaření a ionizaci. Ionty jsou následně převedeny do hmotnostního analyzátoru, kde jsou pomocí charakteristických poměrů hmotnosti a náboje separovány. Při spojení s nedestruktivními metodami, jako je energiově disperzní rentgenová fluorescenční analýza (EDRFA) a skenovací elektronová mikroskopie, je hmotnostní spektrometrie vhodná pro studium povrchových oxidačních vrstev mince. [47-49]



Obr. 9 – Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií [50]

Hmotnostní spektrometrie nalézá využití při fingerprintingu předmětů s obsahem olova, mezi které patří i antické mince. Podle olova, které je v mincích často přítomno jako příměs a jehož izotopické složení se liší podle místa, kde bylo vytěženo, lze zjistit původ kovu, ze kterého byla mince ražena. Klasická metoda určení poměrů izotopů olova ve vzorku využívá termální ionizaci s magnetickým sektorovým analyzátorem. Její přesnost je přibližně ±1 % a vyžaduje mikrogramová množství vzorku. Pro přesnější analýzu je možné využít multikolektorovou metodu s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s magnetickým sektorovým analyzátorem (LA-MC-ICP-MS), u které přesnost činí řádově ±0,01 % a vyžaduje nanogramová množství vzorku. Metodou LA-MC-ICP-MS bylo podle zastoupení izotopů olova u 12 ze 14 zkoumaných římských denárů možné jednoznačně určit, zdali pocházely z mincovny v Římě, anebo z Laodiceje, zbylé dvě mince z Laodiceje byly chemicky odlišné od zmiňovaných dvou skupin mincí, a z pohledu zastoupení izotopů olova tvořily další kategorii. Metoda využití laserové ablace ve spojení s kvadrupólovým analyzátorem poskytuje při použití levnějšího kvadrupólového analyzátoru přesnost blížící se hodnotě ±0,1 %. I pomocí této instrumentace, která je levnější než magnetický sektorový analyzátor, bylo možné u římských bronzových mincí zjistit možný původ kovu. U mincí ražených v Římě bylo podle analyzovaných poměrů $^{208}Pb/^{206}Pb$ a $^{207}Pb/^{206}Pb$ v příměsi olova zjištěno, že minerály pro získání mědi jako chalkopyrit, mohly pocházet z Toskánska. Minerály, ze kterých byl získán kov pro mince z Laodiceje, mohly pocházet z dolů z oblasti dnešní severozápadní Sýrie. Využití laserové ablace je oproti termální ionizaci rychlejší a

méně náročné na úpravu mince obsahující olovo. Značnou výhodou je menší poškození vzorku, než je v případě termální ionizace. [47,51]

Pomocí poměrů izotopů olova zjištěných metodou LAMQS byla u skupiny bronzových egyptských mincí pocházejících z Alexandrie a Antinopolis posílena teorie o existenci mincovny v Antinopolis. Poměr izotopů $^{208}Pb/^{206}Pb$ činil u mincí v Alexandrii 2,05-2,15, zatímco u mincí z Antinopolis 1,95-2,00. Tyto hodnoty jsou v dobrém souladu s hodnotami z dolů poblíž Alexandrie, kde tento poměr činí 2,11 a z dolů poblíž Antinopolis s poměrem 1,97. Při analýze patiny pomocí MQS zkresluje výsledky kromě nízkého rozlišení kvadrupólového analyzátoru i velké množství interferujících iontů tvořených ze složek patiny. Což je dáno tím, že při izotopické analýze olova se vyskytují hydridy se vzorcem PbH_x, kde x = 1 až 4, ale ve velkých koncentracích se mohou vyskytovat také sloučeniny mědi se vzorci Cu_3NH_x, Cu_3SH_x a Cu_3ClH_x, které mohou s ionty olova interferovat a zkreslovat analýzu. [52]

Mimo analýzy izotopů olova může při analýze stříbrných mincí pomoci i analýza poměru izotopů $^{107}Ag/^{109}Ag$. Hodnota tohoto poměru při uvažování průměrného zastoupení stříbra činí 1,076. U autentické tetradrachmy z doby 470 – 466 př. n. l. byla metodou LAMQS naměřená hodnota 1,19 až 1,22, zatímco pro kopii byla zjištěna hodnota 1,072, což poukazuje na jiný původ použitého stříbra. Metoda laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií je dále vhodná pro studium tloušťky vrstvy kovu nasycené kyslíkem. Tato cesta může poskytnout cenné informace při rozlišování falz od originálních mincí starých stovky a tisíce let. Hloubka saturace změřená pomocí LAMQS se u moderních stříbrných mincí ražených před přibližně 50 lety pohybuje v řádu desítek mikronů, v případě velmi starých mincí ze stříbra má tato vrstva tloušťku 100 a více mikrometrů, u starověkých mincí ze 4. století př. n. l. činila naměřená hodnota 200 až 250 mikronů. [48,53]

2.3.2.4. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem

Atomová emisní spektrometrie využívá emise záření, které vzniká při návratu z excitovaného stavu (např. pomocí ICP) na nižší energetickou hladinu. Vlnová délka tohoto záření je pro jednotlivé prvky charakteristická. Podle intenzity jednotlivých vlnových délek je určeno složení vzorku. Atomovou emisní spektroskopií s indukčně vázaným plasmatem aplikovanou na byzantské mince ražené mezi lety 970 a 1085 byl zjištěn obsah mědi 91,7 ± 3,5 % pro povrch a 95,9 ± 3,1 % pro vnitřní část mince. Jedná se tedy o hodnoty nepříliš odlišné. Dále bylo zjištěno, že v mincích bylo přítomno olovo jen v malém množství (vždy méně než 1,5 %), stejně tak množství cínu bylo nedetekovatelné či nekvantifikovatelné, z čehož se dá usuzovat, že nebylo úmyslem vyrábět bronz či podobnou slitinu.[31,54]

2.3.2.5. Spektroskopie laserem buzeného plasmatu

Variantou optické emisní spektrometrie, kterou je možné snáze využít pro analýzu mincí a jiných předmětů historické hodnoty je spektroskopie laserem buzeného plasmatu (LIBS). U této metody je využíváno laseru pro ablaci a jako budicího zdroje. Přestože využití laserové ablace ve spojení s metodou OES anebo pro kvalitativní a kvantitativní elementární analýzu látek nacházejících se v pevném skupenství bylo zkoumáno záhy po sestrojení laseru v roce 1960, trvalo dalších více než 20 let vývoje k dosažení dostatečné citlivosti pro analýzu stopových prvků u OES. Tato metoda je označována jako mikroinvazivní, jelikož hmotnost materiálu mince, který podlehne v jednom pulsu ablaci, se pohybuje v řádu desítek nanogramů. U sasánovské mince ražené ze stříbra byla metodou LIBS měřena tloušťka povrchové vrstvy rtuti. Při analýze v šesti bodech na povrchu mince se tloušťka této vrstvy pohybovala mezi jednotkami a desítkami mikrometrů. Při porovnání se dvěma nezávislými měřeními řezů mince pomocí μ-RFA vykazovaly výsledky LIBS dobrý soulad s rentgenofluorescenčními měřeními. Analýzou bronzových postříbřených bronzových římských mincí s obsahem stříbra metodou LIBS s průměrnou hloubkou pulsu 500 nm a počtem pulsů 120, byl stanoven obsah mědi v povrchových vrstvách mince na 83 až 90 %. Přičemž byl v období mezi lety 286 a 383 pozorován úbytek zastoupení stříbra.[55 – 57]

3. Praktická část

3.1. Materiál a chemikálie

Olivový olej (Elmar, Kréta, Řecko), destilovaná voda, Chelaton III, p. a. (Penta, Česká republika), amoniak, vodný roztok, p. a. (Lachner, Česká republika), hydroxid sodný, kyselina citronová bezvodá p. a. (oba Penta, Česká republika), thiomočovina, p. a. (Lachema, Česká republika), pryskyřice Spofacryl (SpofaDental a.s., Česká republika).

3.2. Vzorky mincí

K dispozici bylo 100 kusů římských mincí z blíže nespecifikované slitiny obsahující měď. Mince byly očíslovány, změřeny a zváženy na vahách s přesností na 4 desetinná místa (Příloha 1). Z těchto mincí bylo pro zastoupení všech velikostí a stavů zachovalostí vybráno pro čištění a analýzy 21 kusů (Tab. I). Mimo římských mincí bylo pro analýzu vybráno 16 kusů ranně novověkých mincí. Dle dostupné literatury byly mince identifikovány jako švédské mince - Solidus - ze slitiny mědi a stříbra (obsah stříbra dle literatury přibližně 10 %) [58]. Rozměry a hmotnosti jsou uvedeny v Tab. II.

Tab. I – Vybrané římské mince pro další analýzy

Číslo mince	**Rozměry (mm)**	**Hmotnost (g)**
30	15,0 × 15,9 × 1,6	1,8636
41	16,3 × 17,9 × 1,7	2,4419
43	15,4 × 17,5 × 1,0	1,4983
44	15,5 × 15,5 × 1,1	1,2172
46	15,6 × 17,4 × 1,6	1,5606
51	17,1 × 18,1 × 1,7	2,0890
56	16,4 × 18,0 × 1,3	1,7245
60	15,2 × 16,3 × 1,6	1,4528
63	17,3 × 18,0 × 1,6	2,4153
65	16,4 × 16,7 × 1,5	2,0194
67	17,4 × 18,2 × 1,3	2,4508
68	17,4 × 18,3 × 1,6	2,3404
70	16,4 × 17,2 × 1,7	2,5036
72	15,4 × 16,8 × 1,4	1,8085
73	15,3 × 16,4 × 1,7	1,9658
75	16,8 × 18,2 × 1,6	2,3941
77	16,7 × 18,0 × 1,6	2,4668
79	17,0 × 18,3 × 1,5	2,3171
81	16,8 × 18,7 × 1,8	1,5401
84	16,1 × 18,2 × 1,7	2,2199
89	21,3 × 23,0 × 1,7	3,6486

Tab. II – Mince z raného novověku

Číslo mince	**Rozměry (mm)**	**Hmotnost (g)**
1	15,0 × 15,7 × 0,3	0,50127
2	14,0 × 15,0 × 0,6	0,78975
3	15,8 × 15,8 × 0,1	0,44009
4	15,2 × 14,7 × 0,2	0,34807
5	15,7 × 15,7 × 0,2	0,64159
6	15,1 × 15,1 × 0,2	0,47142
7	15,5 × 15,5 × 0,2	0,54823
8	16,1 × 16,1 × 0,3	0,38030
9	15,5 × 15,5 × 0,1	0,37721
10	15,7 × 15,7 × 0,2	0,53187
11	18,7 × 18,7 × 0,2	0,95274
12	16,3 × 16,3 × 0,3	0,74141
13	16,1 × 16,1 × 0,3	0,56938
14	14,1 × 15,2 × 0,1	0,37768
15	15,5 × 16 × 0,4	0,56638
16	14,7 × 14,7 × 0,2	0,47525

3.3. Postupy čištění aplikované na vybrané kusy antických a raně novověkých mincí

Patnáct kusů antických mincí bylo umístěno po třech kusech do lázní z destilované vody, 10% kyseliny citronové, 2,5% amoniaku, 0,1M hydroxidu sodného a směsi chelatonu a amoniaku (150 g Chelatonu III a 50 ml 25% roztoku amoniaku v litru vody). Po 20 hodinách byly mince vytáhnuty, opláchnuty v destilované vodě a vloženy do nových roztoků. Tento postup se opakoval po dobu šesti dnů. Mince ve vodní lázni byly čištěny po dobu 120 dní. Speciálním případem byla lázeň z olivového oleje, kde byly mince uloženy po dobu 97 dnů. Množství oleje použitého v lázni pro jednu minci činilo 10 ml. Na zbylé tři mince byla nanesena epoxidová pryskyřice a po jejím vytvrzení byla sejmuta.

V případě mincí z raného novověku, které byly tvořeny ze slitiny stříbra a mědi, byly voleny z části odlišné lázně. Byla použita destilovaná voda, lázeň z Chelatonu III (150 g této sloučeniny v 1 litru vody), 25% vodný roztok amoniaku a 10% roztok kyseliny citronové, pátá lázeň byla volena s ohledem na obsah stříbra v minci, a její složení bylo výrazně odlišné oproti lázním aplikovaným na starověké mince, jednalo se o roztok thiomočoviny, jehož použití je navrhnuto např. v [2]. Použit byl 8% roztok thiomočoviny ve vodě. Do každé lázně, která byla v objemu 10 ml, byly vloženy 3 mince. Vzhledem k intenzivnímu působení na mince byly u roztoku thiomočoviny a amoniaku voleny kratší doby čištění, 25 minut u thiomočoviny a jednu minutu v amoniaku. Lázně z Chelatonu III a kyseliny citronové působily na mince po dobu 24 hodin, přičemž roztoky byly dvakrát měněny, lázeň z destilované vody byla z důvodu nízkého znečištění aplikována pouze po dobu 9 dnů.

3.4. Hydrostatické vážení

Mince byly váženy na vahách s přesností na 5 desetinných míst. K hydrostatickému vážení byla použita destilovaná voda. Teplota v místnosti činila 26 °C. Mince byly váženy na vahách PRLTA14 (MERA-WAG, Polsko) zavěšeny nití na háčku. Poté byly mince ponořeny do 150ml kádinky s vodou umístěné na plastové podložce vytištěné na 3D tiskárně a byla zaznamenána jejich váha. Jako standard byla použita pamětní stokoruna s vyobrazením Stalina z roku 1949 s ryzostí stříbra 500/1000[59]. U ní byl hydrostatickým vážením zjištěn

obsah stříbra 495/1000 (tj. chyba měření 1 %). Vyhodnocení výsledků bylo pomocí programu R s kódem uvedeným v příloze 3, vycházejícím z [20].[20,60]

3.5. Rentgenofluorescenční analýza

Po čištění byla provedena rentgenofluorescenční analýza. K elementární analýze byl použit energiově disperzní rentgenově-fluorescenční spektrometr Vanta (Olympus, MA, USA). Parametry měření: analytický mód, rozsah excitační energie 8 – 40 keV, doba měření 40 s, křemíkový driftový detektor. K analýze došlo na averzech i reverzech zkoumaných mincí. Před samotným čištěním nebylo v případě antických mincí měření provedeno z důvodu silných vrstev nečistot a získaná data by byla velmi zkreslena. Další krokem byla příprava nábrusů. Pomocí mikrovrtačky Micromot 50E (PROXXON, Lucembursko) s řeznými kotouči 20808 o rozměru 0,8 × 22 (PROXXON) byl odříznut kousek mince a zalit pryskyřicí Spofacryl (SpofaDental a.s., Česká republika). Na připravených nábrusech byla provedena RFA analýza s kolimátorem 3 mm. Po vyleštění smirkovými papíry a leštící pastou se zrnitostí 2 a otřením acetonem byla dále provedena obrazová analýza a Ramanova spektroskopie.

3.6. Ramanova spektroskopie

Pro Ramanovu spektroskopii byl použit přístroj DXR2 (Thermo scientific, MA, USA), umožňujícím 1D („line scan“) nebo 2D zobrazení povrchu. Parametry měření byly: laser 785 nm, energie laseru 5 mW, počet expozic 16, doba jedné expozice 2 sekundy, šířka clony 50 μm, zvětšení mikroskopu 10x. Pro Ramanovu spektroskopii byly použity dvě mince, jedna ze souboru antických ražeb (č. 60) a jedna ze souboru raně novověkých mincí (č. 1).

3.7. Obrazová analýza

K obrazové analýze byl použit mikroskop, který je součástí Ramanova spektroskopu. Vzhledem k tomu, že se u mnoha mincí při leštění nepodařilo dosáhnout rovné plochy, obrazy vytvořené mikroskopem, které bylo možné využít, byly pouze u mincí 1, 5, 7, 10 a 15. Snímky byly dále převedeny v programu Adobe Photoshop do šedých odstínů a pomocí programu ImageJ byla provedena analýza bílých, šedých a černých pixelů. Bílé plochy reprezentovaly stříbro, šedé měď a černé rýhy po broušení [61].

4. Výsledky a diskuze

4.1. Hydrostatické vážení

Při dalších diskusích bylo uvažováno, že se jedná o antické mince, kde převládají prvky měď, cín a olovo. Hustota mědi je 8,96 g/cm^3, cínu 7,26 g/cm^3 a olova 11,30 g/cm^3[62]. Do tohoto rozmezí se vešlo 16 z 21 mincí, zbylých 5 mělo vždy menší hustotu. Dále je zřejmé, že nedočištěný nános korozních produktů a zeminy na mincích ovlivnil hodnoty zjištěné při hydrostatickém vážení. Lze se domnívat, že nejvíce zastoupeným kovem v mincích je měď, případně jsou z ní mince raženy a ostatní prvky jsou jen nečistoty. Zjištěné hustoty antických mincí pomocí hydrostatického vážení jsou uvedeny v Tab. III.

Při pohledu na mince z chelatonové lázně je vidět, že první mince je zbavena vrstev korozních produktů, zatímco druhá jich má poměrně málo a třetí nejvíce. Tento stav mincí po čištění koresponduje s naměřenými hustotami, kde první mince má vyšší hustotu než samotná měď (10,48 g/cm^3) a lze usuzovat, že je v ní vyšší obsah olova. Podle obrázku pod mikroskopem nevykazuje tato mince porézní povrch. Následující dvě mince mají nižší hustotu (8,15 a 7,19 g/cm^3), přičemž poslední mince se pohybuje pod hranicí cínu, který má hustotu 7,26 g/cm^3 [62]. V důsledku velkých vrstev nečistot a korozních produktů by zde bylo obtížné odhadovat složení mincí.

Vzorky z lázně na bázi kyseliny citronové se pohybovaly přibližně v polovině rozmezí hustot mezi mědí a cínem. Tato skupina mincí vykazovala jen malé množství korozních produktů a teoreticky by zde bylo zastoupení cínu, podobné zastoupení mědi. Pravděpodobněji se však jeví situace, že jsou v minci dutinky, ve kterých dochází k uzavření

vzduchu a tím je měřená hustota nižší než ta skutečná. Hustotu by však zvýšilo olovo, které je pravděpodobně na povrchu (viz výsledky RFA).

Dvě mince z následující amoniakové lázně, vykazovaly hustotu v daném rozmezí, konkrétně při dolní hranici. Dle fotky je zřejmé, že na všech mincích jsou vrstvy nečistot, které měření bohužel zkreslují.

První mince z vodní lázně (46) má dle pohledu jen málo nečistot na povrchu, což se ovšem nedá říct o dalších dvou mincích (60 a 72). Výsledky jsou s tímto v souladu, nicméně i přesto, že množství nečistot je u první mince podle pohledu malé, její hustota je při kalkulaci se třemi kovy tak nízká, že by většinu jejího složení tvořil cín, což se jeví jako nepravděpodobné a je zjevné, že v kontextu souboru mincí je hustota nižší v důsledku přítomnosti nečistot ve velkém množství, díky čemuž se do nepravidelného povrchu zachytávají bublinky vody.

Mince z lázně z olivového oleje (75 a 79) měly hustotu vyšší než cín, mince č. 84 ji však měla nižší. Při pohledu byly na všech mincích nečistoty, pokud by byly prosté těchto nečistot a měly stejné hustoty, obsah cínu by u mincí 75 a 79 byl vysoký, nebo by byly v minci dutiny či povrchové nerovnosti a u č. 84 by výsledek naznačoval přítomnost těchto faktorů.

Další z lázní byla lázeň hydroxidová, bohužel na všech mincích z této lázně zůstaly nečistoty a hustota mincí byla poměrně nízká a je tedy obtížné odhadnout složení kovu.

U mincí, na které došlo k aplikaci epoxidové pryskyřice, byla jen malá část čištěna a tento fakt je nutné při výsledném úsudku uvažovat. U mince č. 41 byla hustota blízká mědi, avšak zbylé dvě (68 a 89), patrně kvůli nečistotám, které se na nich dle pohledu vyskytovaly ve větší míře než u č. 41, měly hustoty podobné, jako má čistý cín.

U skupiny starověkých mincí můžeme říct, že jejich nečistoty výsledky hodně ovlivnily. Jen několik mincí – převážně z chelatonové lázně a lázně z kyseliny citronové, bylo vyčištěno tak, že nánosy zeminy, případně korozních produktů, nebyly velké a je možné očekávat hustoty blízké skutečným hustotám slitiny, vyskytují se však dutinky, které výsledek ovlivňují. Přesto však hustoty mincí jsou v průměru z celého souboru nejvyšší. Vzhledem k tomu, že se nejedná o čistou slitinu cínu a mědi, případně jinou binární slitinu, určení dle hydrostatické zkoušky by bylo jen obtížné, přesto však dokáže říct, za předpokladu, že by mince byla bez nečistot, zdali je velké zastoupení cínu, který má nejnižší hustotu, případně olova, které leží na opačném konci.

Tab. III - Naměřené hustoty antických mincí při hydrostatickém vážení, zvýrazněny jsou hodnoty v rozmezí mezi hustotami cínu a olova

Číslo mince a typ použité metody čištění	**Hustota (g/cm^3)**
43 (Chelatonová lázeň)	**10,4842**
63 (Chelatonová lázeň)	**8,1453**
73 (Chelatonová lázeň)	7,1879
30 (Lázeň z kys. citronové)	**8,0352**
51 (Lázeň z kys. citronové)	**8,0800**
65 (Lázeň z kys. citronové)	**8,3952**
67 (Amoniaková lázeň)	6,9777
70 (Amoniaková lázeň)	**7,9966**
77 (Amoniaková lázeň)	**7,8262**
46 (Voda)	**7,7341**
60 (Voda)	6,6157
72 (Voda)	**7,2986**
75 (Olivový olej)	**7,8353**
79 (Olivový olej)	**7,9912**
84 (Olivový olej)	7,1401
44 (Lázeň z hydroxidu sodného)	**7,8405**
56 (Lázeň z hydroxidu sodného)	6,9705
81 (Lázeň z hydroxidu sodného)	**7,7257**
41 (Epoxidová pryskyřice)	**8,3034**
68 (Epoxidová pryskyřice)	**7,2650**
89 (Epoxidová pryskyřice)	**7,3722**

Z 16 raně novověkých mincí analyzovaných touto metodou mělo pouhých 6 mincí hustotu nacházející se mezi hustotami mědi (8,96 g/cm^3) a stříbra (10,50 g/cm^3)[62]. Dle [58] se jedná o mince s 10% obsahem stříbra, čemuž by odpovídala hustota, která by měla ležet poblíž mědi. Při referenčních mincích z vodní lázně se vyskytoval značný rozptyl (7,85 – 11,03), což poukazuje na velkou odlišnost dalších vzorků. Mince z chelatonové lázně měly poměrně nízkou hustotu oproti lázni z kyseliny citronové, stejně tak mince, na která byla aplikována thiomočovinová lázeň, měly hustotu vyšší než u lázně z chelatonu. Extrémním případem byly mince z amoniakové lázně, které měly všechny značně vysokou hustotu, která

byla daleko mimo rozsah. Ačkoliv zde byl velký rozdíl hustot mezi první a poslední mincí, mikroskopický obraz jejich povrchu se výrazně nelišil, což je v kontrastu s antickými mincemi, u kterých byly na extrémních případech patrné rozdíly. Mince č. 11 se výrazně lišila hmotností i vzhledem, jednalo se pravděpodobně o jiný nominál, než mince předchozí. Na tento případ nebyla aplikována žádná čisticí lázeň. Hustota této mince byla nižší než mědi. Ačkoliv se nacházela mimo očekávaný rozsah, nelišila se od něj výrazně.

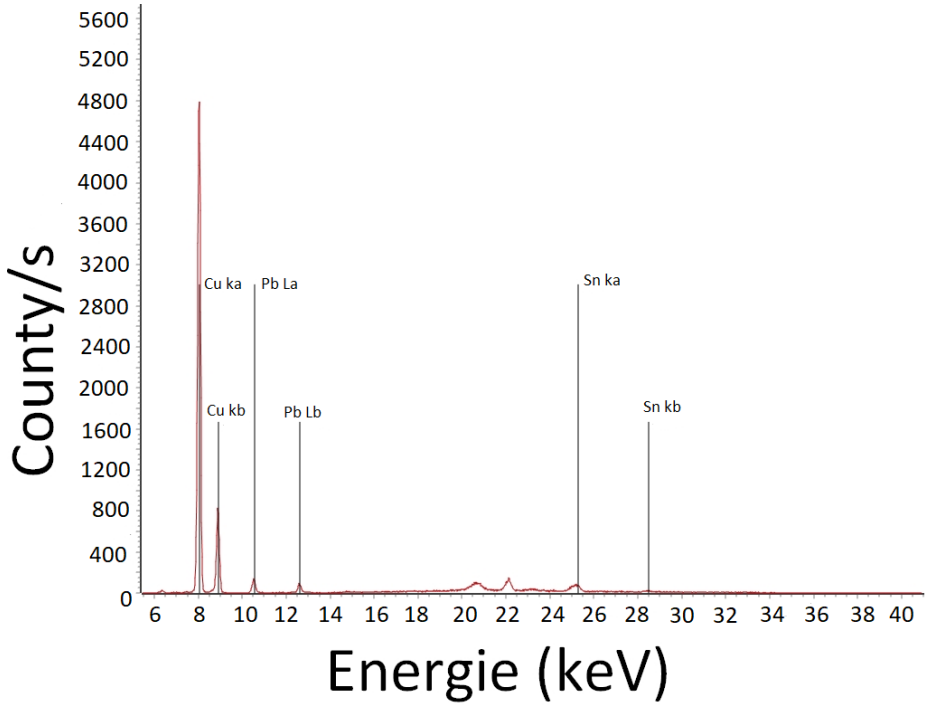
Vzhledem k tomu, že mince jsou raženy pravděpodobně ze slitiny mědi a stříbra, množství korozních produktů je dle pohledu menší než u dříve zkoumaných antických mincí, lze vypočítat složení u mincí, které se v rozmezí těchto hodnot nacházejí. Vypočítaný obsah stříbra se pohyboval mezi 4,66 a 99,90 %. Mince s hustotami nižšími než má měď nebo poblíž mědi, mohly mít nižší naměřenou hodnotu v důsledku zachytávání bublinek v pórech mince nebo v korozních produktech. Vyšší hustoty u mincí mohou být způsobeny kontaminací kovem o vyšší hustotě, což se ale při dalších analýzách pomocí RFA nepotvrdilo. Paradoxní je, že mince č. 16, u které byla naměřena nejvyšší hustota, vykazovala na povrchu dutinky, do kterých se mohl zachytávat vzduch (Příloha 2). Případy extrémně vysokých hustot u mincí z amoniakové lázně se nepodařilo spojit s ostatními faktory.

Tab. IV – Naměřené hodnoty hustot u hydrostatického vážení raně novověkých mincí a vypočítaný teoretický obsah stříbra.

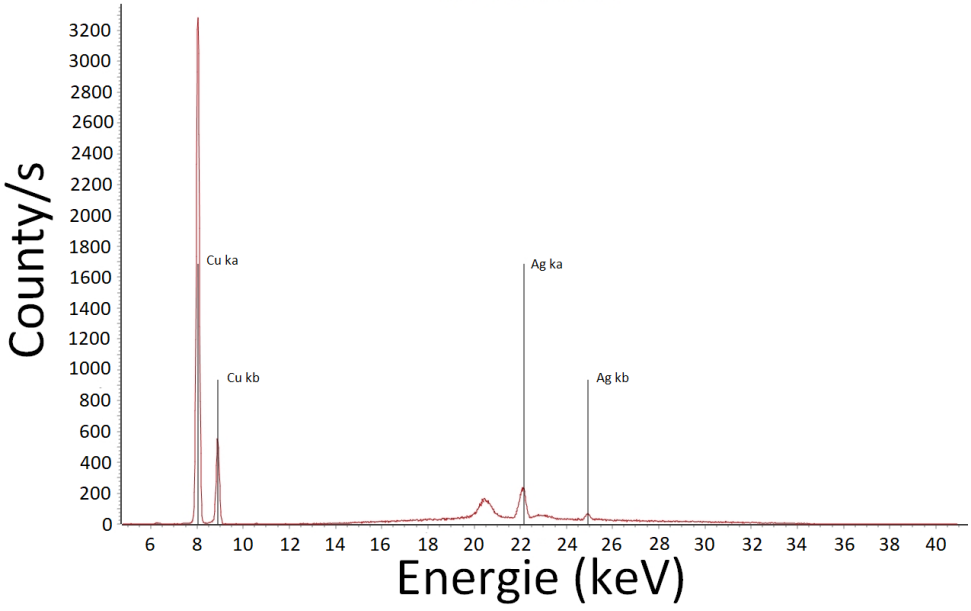
Číslo mince a typ použité metody čištění	**Hustota (g/cm^3)**	**Obsah stříbra (%)**
1 (Voda)	7,8486	
2 Voda)	**9,7651**	**60,01**
3 (Voda)	11,0293	
4 (Chelatonová lázeň)	10,9463	
5 (Chelatonová lázeň)	**9,6250**	**51,28**
6 (Chelatonová lázeň)	**10,4797**	**99,90**
7 (Lázeň z kys. citronové)	**9,6530**	**53,04**
8 (Lázeň z kys. citronové)	15,4010	
9 (Lázeň z kys. citronové)	13,3930	
10 (Lázeň z thiomočoviny)	**8,9696**	**4,66**
11 (nečištěna)	8,3344	
12 (Lázeň z thiomočoviny)	**10,4553**	**92,87**
13 (Lázeň z thiomočoviny)	14,0563	
14 (25% amoniaková lázeň)	18,2504	
15 (25% amoniaková lázeň)	17,2324	
16 (25% amoniaková lázeň)	19,1854	

4.2. Rentgenofluorescenční analýza

Z RFA spekter byly u antických mincí vybrány pouze prvky Cu, Sn a Pb a na základě intenzit jednotlivých prvků bylo vypočítáno jejich relativní zastoupení (Obr. 10). U raně novověkých mincí bylo stejnou metodou stanoveno zastoupení Ag a Cu (Obr. 11).



Obr. 10 – Vzorové spektrum antické mince – č. 81



Obr. 11 – Vzorové spektrum raně novověké mince – č. 1

4.2.1. Antické mince

Tab. V – Mince z roztoku Chelatonu III

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
43	99,54	0,12	0,34	99,55	0,13	0,32	100,00	0,00	0,00
63	97,86	1,19	0,95	95,08	3,05	1,87	95,71	0,00	4,29
73	91,41	2,08	6,51	88,95	2,40	8,65	96,36	1,45	2,19

Při pohledu na povrch mince č 43 se jevilo, že bude velké zastoupení mědi na povrchu, toto očekávání se RFA analýzou potvrdilo. Při řezu byl u mincí 43 a 63 obsah olova vyšší než na povrchu, což poukazuje, že tento kov byl z povrchu nějakým způsobem odstraněn (v průběhu čištění či korozí v místě uložení). Hypotéza z hydrostatického vážení, že v minci č. 63 bude větší zastoupení olova, byla zde potvrzena. Spolu se stejnorodým povrchem bez nečistot měl tento faktor za následek vyšší naměřenou hustotu mince. Z RFA spekter též vyplývá neměřitelné zastoupení cínu v řezu, zatímco na povrchu je, byť malé. U mince č. 73 byl cín v řezu detekován.

Tab. VI – Lázeň z roztoku kyseliny citronové

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
30	62,11	0,25	37,64	40,46	0,27	59,27	65,79	0,00	34,21
51	99,36	0,15	0,49	98,89	0,17	0,94	98,08	0,00	1,82
65	93,79	0,18	6,03	94,26	0,17	5,57	82,07	0,00	17,93

I u mincí z lázně z kyseliny citronové se projevilo vysoké zastoupení mědi na povrchu, zatímco uvnitř bylo méně. Bílé zbarvení u mince č. 30 (Příloha 4) je zřejmě způsobeno sloučeninami olova. Tato hypotéza byla potvrzena i u mince č. 65, kde strana barvy mědi měla zastoupení olova 6,03 % a „ostrůvek“, který měl bílo-šedé zbarvení, vykazoval u RFA analýzy obsah 26,39 % olova.

Tab. VII – Lázeň z roztoku amoniaku

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
67	90,00	2,47	7,53	91,82	1,55	6,63	96,27	0,00	3,73
70	48,60	1,51	49,89	45,33	1,70	52,97	90,06	0,00	9,94
77	87,34	2,39	10,27	89,89	2,66	7,46	86,84	0,00	13,16

U mincí č. 67 a 70, na které byla aplikována lázeň z amoniaku, je pravděpodobné, že měď byla vyleptána a zůstalo olovo. Zatímco u mince č. 70 byl v řezu obsah olova necelých 10 %, na povrchu tato hodnota činila téměř 50 %, více než v případě mědi. Stejně tak u mince č. 67 byl obsah olova, byť málo, vyšší. Zajímavý trend vykazuje cín, na povrchu všech mincí je v nějakém množství detekován, nicméně uvnitř bylo jeho množství neměřitelné.

Tab. VIII – Lázeň z vody

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
46	90,65	0,72	8,63	88,16	0,88	10,96	92,94	0,00	7,06
60	78,90	3,55	17,55	90,94	3,38	5,68	99,01	0,00	0,99
72	80,35	1,47	18,18	71,94	2,11	25,95	91,34	0,00	8,66

Lázeň z vody byla použita jako referenční. Výsledky mincí se poměrně výrazně liší, u všech se vyskytuje vyšší obsah olova na povrchu. U mincí i z této lázně je na povrchu množství cínu, byť malé, zatímco v řezu není. Analýza řezu mince č. 60, která měla při hydrostatickém vážení nízkou hustotu, ukázala jen malé množství olova. Spolu s heterogenním povrchem bylo způsobeno, že naměřená hustota byla nízká. Výsledky mohou být též ovlivněny zeminou, ve které byly mince pravděpodobně více než 1500 let, a při úvahách o efektu čistících lázní je třeba s nimi počítat.

Tab. IX – Olivový olej

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
75	83,68	0,43	15,89	90,38	0,41	9,21	90,89	0,00	9,11
79	91,92	2,11	5,97	97,08	0,75	2,17	100	0,00	0,00
84	81,98	0,83	17,19	82,25	0,94	16,81	89,74	0,00	10,26

Z výsledků RFA analýzy se jeví, že na povrchu mince je vyšší obsah olova. Extrémní případ byla mince č. 79, kde uvnitř nebylo naměřeno žádných jiných prvků než mědi. Tak, jako v předchozích lázních, i zde bylo v řezu neměřitelné množství cínu a na povrchu bylo tohoto kovu málo.

Tab. X – Lázeň z roztoku hydroxidu sodného

Číslo mince	Averz po čištění			Reverz po čištění			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
44	48,16	0,84	51,00	53,65	0,75	45,70	72,12	0,00	27,88
56	92,70	2,30	5,00	93,58	2,13	4,29	96,63	0,00	3,37
81	88,15	2,85	9,00	93,34	1,50	5,16	94,82	1,79	3,39

Naměřená data z bazické lázně z hydroxidu sodného mají podobný trend jako ta z lázně amoniakové. U všech mincí byl vyšší obsah olova na povrchu nežli uvnitř. Nejvýrazněji v případě mince č. 51, kde olovo činilo více než polovinu signálu RFA v přepočtu na 3 stanovované kovy.

Tab. XI – Mince, na které byla aplikována epoxidová pryskyřice

Číslo mince	Strana s pryskyřicí			Strana bez pryskyřice			Řez mince po čištění		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
41	64,70	7,08	28,22	52,92	13,44	33,64	85,58	0,00	14,42
68	83,22	0,19	16,59	86,83	0,39	12,78	54,39	0,00	45,61
89	93,40	0,76	5,84	87,98	1,49	10,53	94,63	0,75	4,62

U mincí, na které byla aplikována pryskyřice, byl na straně s pryskyřicí patrný nižší obsah cínu. Ostatní prvky nevykazují nějaké významné směřování. Zajímavý je případ mince č. 68, kde je na povrchu jak s pryskyřicí, tak bez pryskyřice, výrazně nižší zastoupení olova než v řezu.

RFA analýza poukázala na velký rozptyl hodnot mezi jednotlivými mincemi, avšak jednotlivé lázně vykazovaly podobné trendy. Zatímco u chelatonové lázně došlo k vyplavení olova za zůstatku mědi, lázně z amoniaku a hydroxidu sodného vyplavily měď, zatímco zůstalo přítomné velké množství olova. Zajímavý je případ cínu. Pouze u tří kusů mincí bylo v řezu měřitelné množství cínu, avšak malé. Oproti tomu na povrchu všechny mince vykazovaly určitý obsah cínu. Vzhledem k tomu, že tento jev byl patrný i u mincí z referenční lázně a mincí, na které byla aplikována epoxidová pryskyřice, je zjevné, že cín byl patrně vyplaven z mincí v určité míře během uložení mincí v půdě.

4.2.2. Mince z raného novověku

Tab. XII – Mince z vodní lázně před a po aplikaci

Číslo mince	**Averz před čištěním**		**Reverz před čištěním**		**Averz po čištění**		**Reverz po čištění**		**Řez mince po čištění**	
	Cu	**Ag**	**Cu**	**Ag**	**Cu**	**Ag**	**Cu**	**Ag**	**Cu**	**Ag**
1	94,32	5,68	93,95	6,05	94,39	5,61	94,46	5,54	92,85	7,15
2	99,68	0,32	99,69	0,31	99,70	0,30	99,73	0,27	98,90	1,1
3	89,38	10,62	89,37	10,63	89,92	10,08	90,29	9,71	81,91	18,09

Již u mincí z vodní lázně je možné pozorovat velký rozdíl hodnot zastoupení kovů mezi mincemi. Jedná se zejména o č. 2 a 3. Při řezu bylo zjištěno, že mince č. 2 má obsah stříbra pouhých 1,1 %, zatímco mince č. 3 ho má 18,1 %. Při porovnání vzhledu mincí a opisů je zjevné, že se jedná o stejné nominály, avšak je možné, že roky ražby jsou jiné, identifikovat se je ale nepodařilo. Podle literatury by tyto mince měly mít obsah 10 % [58]. Toto zastoupení u mince č. 3 souhlasí, budeme-li uvažovat povrchovou analýzu, v případě řezu je nicméně rozdíl značný. Je možné, že vyšší obsah je právě jiným rokem ražby.

Tab. XIII – Mince z Chelatonové lázně

Číslo mince	Averz před čištěním		Reverz před čištěním		Averz po čištění		Reverz po čištění		Řez mince po čištění	
	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag
4	95,35	4,65	94,86	5,14	94,74	5,26	95,10	4,90	92,56	7,44
5	92,71	7,29	92,68	7,32	93,03	6,97	93,29	6,71	90,45	9,55
6	94,22	5,78	94,79	5,21	92,94	7,06	94,45	5,55	94,49	5,51

U mincí z chelatonové lázně byly výsledky podobné, jako u vodní lázně, a dobře korespondují s předpokládaným obsahem stříbra 10 %. Mince č. 6 má uvnitř nižší obsah stříbra než na povrchu.

Tab. XIV – Mince z lázně z kyseliny citronové

Číslo mince	Averz před čištěním		Reverz před čištěním		Averz po čištění		Reverz po čištění		Řez mince po čištění	
	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag
7	94,95	5,05	95,07	4,93	94,56	5,44	94,99	5,01	94,19	5,81
8	94,49	5,51	95,65	4,35	93,62	6,38	95,14	4,86	94,68	5,32
9	94,10	5,90	94,08	5,92	93,76	6,24	93,96	6,04	91,31	8,69

U všech mincí, na které byla aplikována lázeň z kyseliny citronové, můžeme pozorovat mírné zvýšení zastoupení stříbra na jejich povrchu. Tato změna je nejvýznamnější u averzu mince č. 8., kde činí 0,87 %. Přestože jsou tyto hodnoty nízké, je zde patrný tento trend u všech mincí a lze se oprávněné domnívat, že zde kyselina citronová měla efekt v odstranění mědi, či oxidačních produktů ji obsahujících. Pokud by se jednalo jen o korozní produkty, vlastní mince by nebyla poškozena a došlo by jen k částečnému nebo úplnému odstranění patiny. Proces čištění kyselinou citronovou může v menší míře simulovat proces „bělení“ mincí, kde cíleně docházelo k odstranění mědi z povrchu mincí za účelem vytvoření vrstvy bohaté na stříbro. Ačkoliv zde obsah stříbra na povrchu stoupl, stále je nižší než u vnitřní části mince.

Tab. XV – Mince z lázně z thiomočoviny

Číslo mince	Averz před čištěním		Reverz před čištěním		Averz po čištění		Reverz po čištění		Řez mince po čištění	
	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag
10	94,32	5,68	93,51	6,49	94,25	5,75	96,55	3,45	92,24	7,76
12	95,50	4,50	95,57	4,43	95,62	4,38	95,56	4,44	94,43	5,57
13	94,64	5,36	94,37	5,63	94,60	5,40	94,31	5,69	93,30	6,70

Zastoupení stříbra u mincí z thiomočovinové lázně se výrazně nezměnilo, kromě mince č. 10 kde na reverzu bylo přibližně o polovinu menší. Nezdá se, že by tato změna byla způsobená použitou lázní, možné však je, že povrch mince byl nestejnorodý a při každém měření byla zkoumána část, která se v zastoupení mědi významně lišila. U mince č. 10 byla navíc hodnota v jednotkách procent blízká té, která byla změřena při hydrostatickém vážení.

Tab. XVI – Mince z amoniakové lázně

Číslo mince	Averz před čištěním		Reverz před čištěním		Averz po čištění		Reverz po čištění		Řez mince po čištění	
	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag
14	94,17	5,83	94,73	5,27	94,34	5,66	94,83	5,17	90,86	9,14
15	95,09	4,91	95,12	4,88	95,25	4,75	95,22	4,78	95,41	4,59
16	93,74	6,26	94,35	5,65	93,69	6,31	94,44	5,66	93,85	6,15

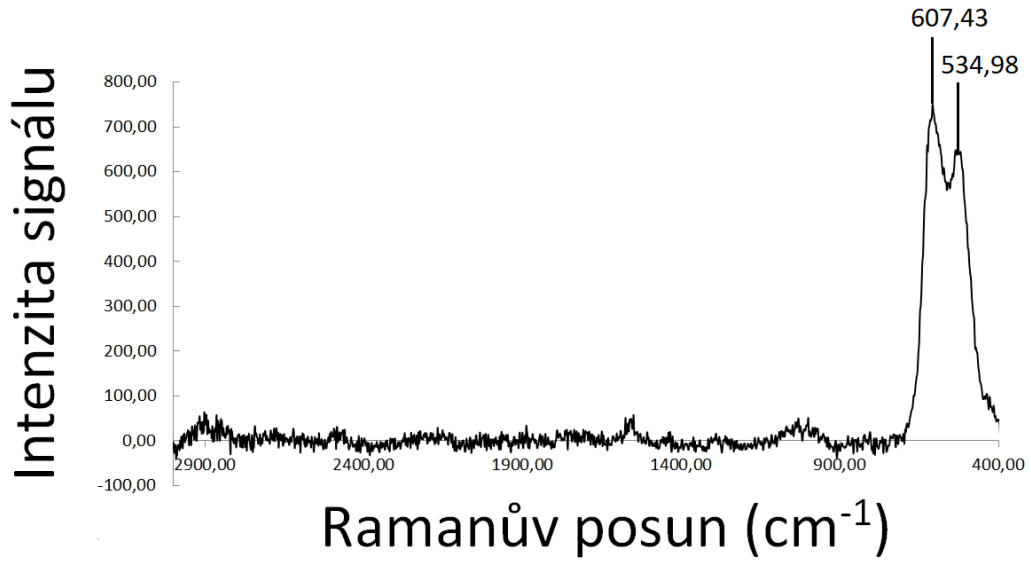
V případě amoniakové lázně se hodnoty na povrchu a uvnitř mince výrazně nelišily, vyšší obsah stříbra uvnitř je patrný pouze u mince č. 14, zatímco v případě zbylých je přibližně stejný, jako na povrchu.

Již lázně z vody poukázaly na značnou heterogenitu materiálu a mince 2 a 3 jsou výrazně odlišné. Atypický obsah stříbra v řezu byl zjištěn u mince č. 2 (1,1 %), přičemž u všech ostatních mincí bylo zastoupení stříbra někdy i výrazně přes 4,5 %. U většiny analyzovaných stříbrných mincí byl vyšší obsah stříbra uvnitř než na povrchu. Tento fakt hovoří proti možnosti aplikace bělení na tento mincovní materiál. Nabízí se teorie, že nižší obsah stříbra může být v důsledku korozních produktů mědi, které se dostaly na povrch a měření zkreslily ve prospěch mědi. Jediná mírná změna povrchu ve všech případech lázně byla patrná u kyseliny citronové, kde došlo k vyplavení mědi a zvýšení stříbra na povrchu.

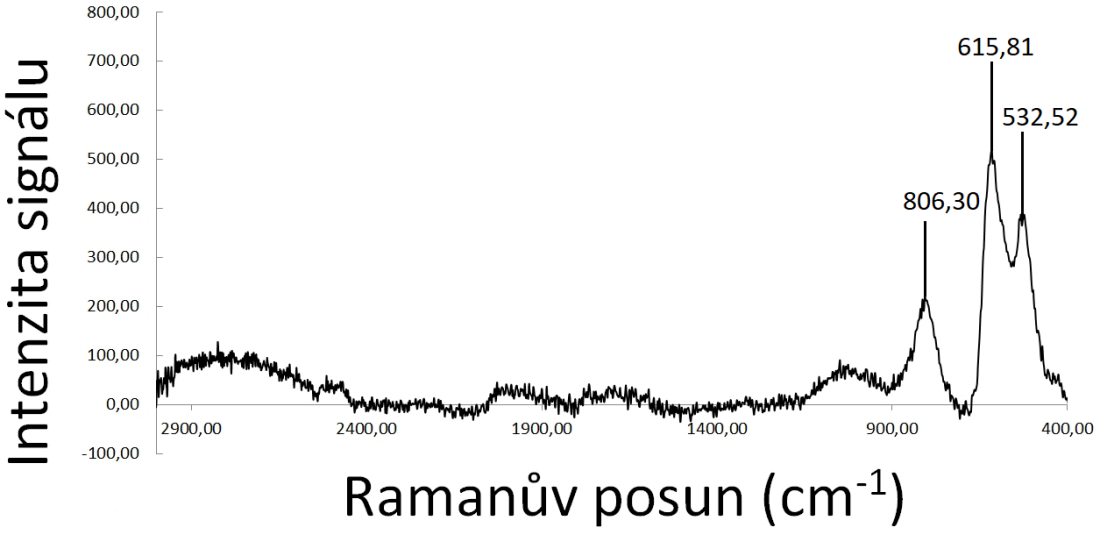
Tento proces je podobný bělení mincí, avšak v případě této lázně se projevil v mnohem menší intenzitě. Těžko reprodukovatelné výsledky u ostatních mincí mohly být způsobeny krátkou zvolenou dobou působení lázně, anebo jejich malou čisticí schopností.

4.3. Ramanova spektroskopie

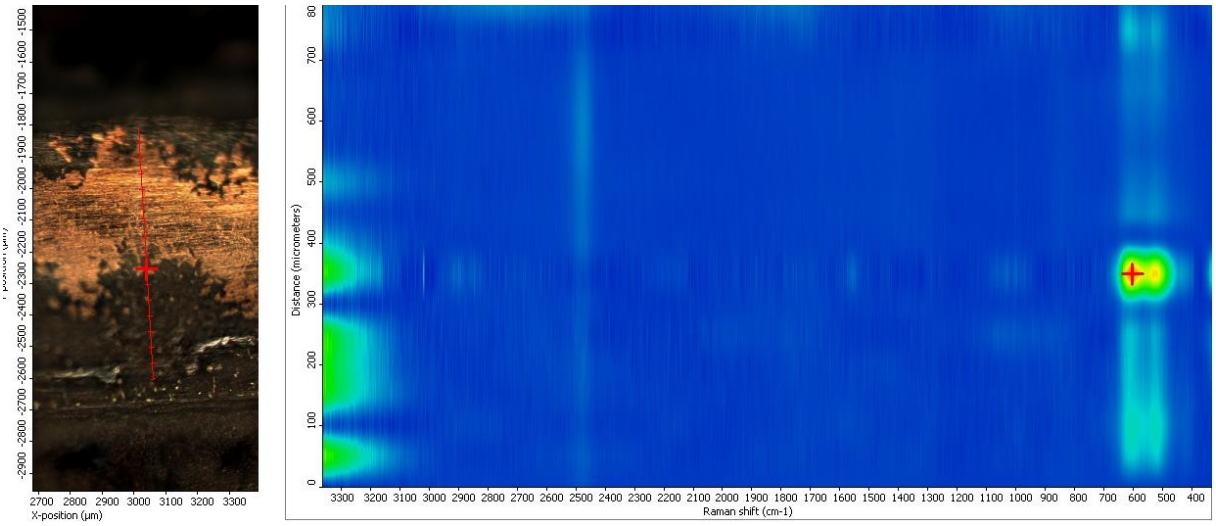
U antické mince byly identifikovány pásy s posunem okolo 535 a 607 cm^{-1} (Obr. 12). Raně novověká mince vykazovala ještě pás s hodnotou 806,3 cm^{-1} (Obr. 13). Intenzita signálu byla v části patiny poblíž jádra mince (Obr. 14 a 15). Cakir D. (2017) identifikovala ve svých vzorcích signály s hodnotou 530 a 620 cm^{-1} jako oxid měďný [63]. Pás s hodnotou 806,3 cm^{-1} se nepodařilo blíže identifikovat. Nicméně se může jednat o vibraci skupiny C-H jež pochází z použité pryskyřice [64]. Při porovnání s analýzou antických mincí z [26] nebyl ve spektru detekován signál poukazující na chlorid stříbrný (229 cm^{-1}).



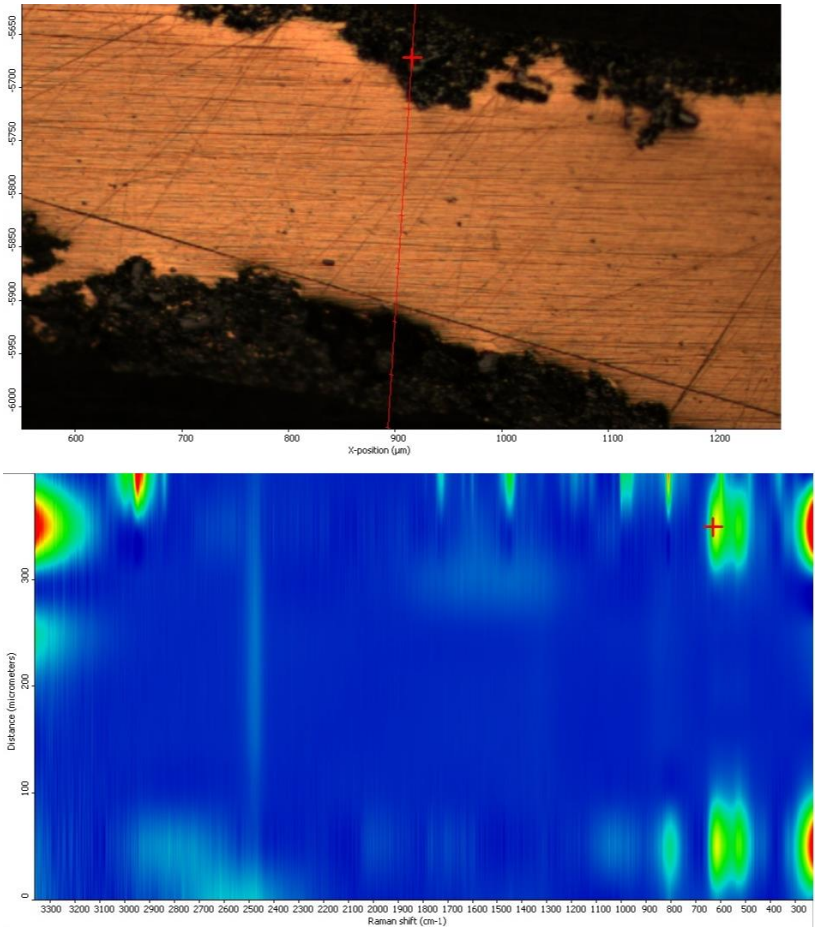
Obr. 12 – Spektrum antické mince



Obr. 13 – Spektrum raně novověké mince



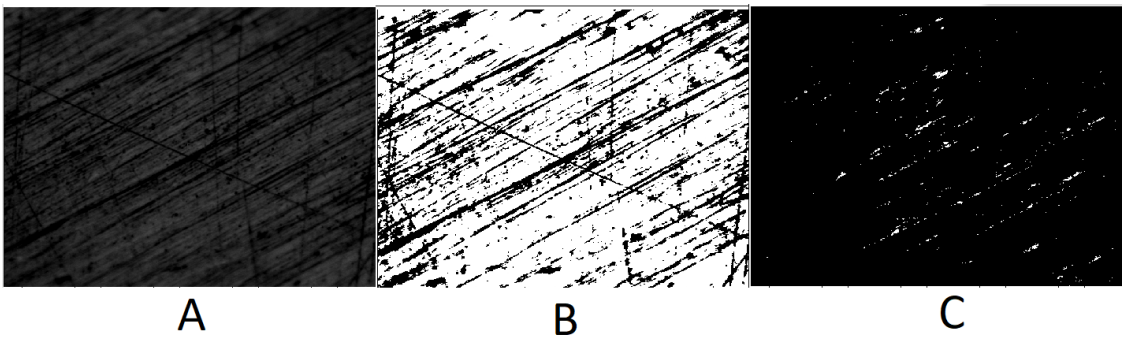
Obr. 14 – Mikroskopický snímek nábrusu antické mince č. 60 s vyznačenou linií měření (nalevo), 2D graf zobrazující intenzitu signálu v jednotlivých bodech měření (napravo)



Obr. 15 – Mikroskopický snímek nábrusu raně novověké mince č. 1 s vyznačenou linií měření (nahoře), 2D graf zobrazující intenzitu signálu v jednotlivých bodech měření (dole)

4.4. Obrazová analýza

Metoda byla aplikována pouze na raně novověké mince složené z mědi a stříbra, kde bylo podle zastoupení pixelů určeno složení mince (Obr. 16). U mince č. 1 byl stanoven obsah stříbra 9,7 %, mince č. 5 6,6 %, mince č. 7 6,3 %, mince č. 10 8,2 % a mince č. 15 měla zastoupení stříbra 5,4 %. U všech mincí se jedná o řádově podobné hodnoty jako u RFA. Při započítání faktu, že fáze bohatá na stříbro obsahuje určité množství mědi a fáze bohatá na měď má v sobě i stříbro (4,6 Cu, resp. 3,5 % Ag) [5], byl vzhledem k převaze fáze s mědí a podobnému zastoupení druhých prvků v jednotlivých fázích obsah stříbra v minci vyšší. V případě mince č. 1 se jedná o hodnotu 12,41 % Ag, mince č. 5 9,57 % Ag, mince č. 7 9,29 % Ag, mince č. 10 11,04 % Ag a u mince č. 15 činil obsah Ag 8,46 % (všechno v/v). Tyto hodnoty jsou v souladu s ryzostí popisovanou v odborné literatuře (přibližně 10 %) [58].



Obr. 16 – Ukázka obrazové analýzy na minci č. 1, A – snímek převedený do odstínů šedi, B – selekce škrábanců (černá barva), které jsou eliminovány v dalším měření, C – změření zastoupení bílých oblastí, které reprezentují stříbro

5. Závěr

V teoretické části této práce byla rozebrána výroba mincí, možnosti jejich čištění a konzervace a zejména metody chemických analýz pro určení složení kovu. Praktická část zahrnovala aplikaci některých čisticích a konzervačních metod na antické a raně novověké mince a jejich analýzu pomocí hydrostatického vážení, RFA, Ramanovy spektroskopie a zastoupení pixelů na mikroskopickém snímku. Byla provedena hydrostatická vážení celých mincí a RFA povrchu mince a jejího řezu. Ramanova spektroskopie a mikroskopická analýza byla aplikována na řez mince.

Paradoxně u mincí antických, které byly vyzvednuty z půdy a ještě se zbytky zeminy byly dány do čisticích roztoků, přičemž po jejich vyčištění byla na povrchu stále patrná rezidua půdy a korozních produktů, dávalo hydrostatické vážení hodnoty blízké hodnotám očekávaným. Oproti tomu raně novověké mince, které dle pohledu nevykazovaly množství nečistot o velkém objemu, podle hydrostatického vážení byly hustoty výrazně odlišné. Hustoty pod očekávaným rozmezím by mohly být vysvětleny pomocí dutinek v minci a vrstev korozních produktů, nicméně většina mincí měla tyto hodnoty někdy i výrazně vyšší.

Rentgenofluorescenční analýza antických mincí umožnila vyčlenit u různých lázní opakující se změny zastoupení jednotlivých prvků a pomohla načrtnout působení jednotlivých lázní na mince. V případě raně novověkých ražeb bylo zjištěno, že v případě referenční vodní lázně se hodnoty zastoupení stříbra vyskytovaly ve velkém rozmezí, což se ukázalo jako vhodné při diskuzi ostatních lázní. U ostatních lázní byl významnější trend patrný pouze u lázně z kyseliny citronové, kde bylo patrné zvýšení obsahu stříbra na povrchu v porovnání s nečištěnou mincí. U žádné ze stříbrných mincí nebyly zaznamenány důkazy o výrazném bělení mince, což bylo také potvrzeno pomocí mikroskopie na nábrusech mincí.

Výsledky obrazové analýzy snímků z mikroskopie poskytly hodnoty obsahu stříbra poměrně blízko těm z RFA. Vzhledem k nízkému obsahu stříbra u analyzovaných mincí se a rozpuštění jeho velké části, se vyskytuje jen malé množství oblastí, které reprezentují fázi bohatou na stříbro. Oproti analýze aplikované na stříbrný fenik (L. Kučera, 2018) bylo množství zjištěné množství stříbra vyšší než u paralelně provedené RFA [5].

U všech antických mincí, na které byly aplikovány jednotlivé lázně, bylo možné pozorovat změny na struktuře mincí. V případě lázně z olivového oleje a aplikace epoxidové pryskyřice však byly tyto změny poměrně malé. V případě raně novověkých mincí ražených

ze slitiny mědi a stříbra byla pouze v případě lázně z kyseliny citronové patrná změna zastoupení prvků u všech mincí. Ostatní lázně mohly z důvodu příliš krátkého působení anebo slabšího čisticího účinku mít menší dopad, než kdyby byly použity delší dobu.

Ramanova spektroskopie poskytla informace o složkách patiny na mincích. Těchto složek však bylo s ohledem na stáří a zejména pobyt v zemině u antických mincí málo, prakticky pouze oxid měďný. Překvapivý byl závěr z analýzy novějších mincí ze slitiny stříbra s mědí, kde těchto složek bylo identifikováno více.

Závěrem lze tedy konstatovat, že jednotlivé čisticí lázně měly na materiál mince rozdílný vliv, některé dosti destruktivní. Hydrostatické vážení dalo paradoxně přesnější výsledky u antických ražeb s patrnými nánosy zeminy a korozních produktů než u raně novověkých mincí, které dle pohledu tyto nánosy ve velké míře neměly. RFA analýza poukázala na značné rozdílnosti v antických mincích, jednalo se zjevně několik skupin nominálů. Oproti tomu raně novověké exempláře byly identifikovány jako švédské mince Solidus. I u referenčních kusů z vodní lázně byly patrné velké rozdíly v obsahu stříbra. Výsledky RFA analýzy raně novověkých mincí daly mírně nižší obsahy stříbra (průměrně okolo 7 %), než 10 % uvedených v literatuře (B. Beckhoff, 2007)[58]. Obrazová analýza poskytla vyšší množství stříbra, než bylo zjištěno u RFA, které je však v souladu s ryzostí uváděnou v odborné literatuře. Pomocí Ramanovy spektroskopie byly identifikovány píky náležící oxidu měďnému, který se vyskytoval v oblasti patiny.

Seznam použité literatury:

[1] J. Hána, Technické aspekty vývoje středoevropského mincovnictví do konce 19. století, Vlastivědné muzeum dr. Hostaše v Klatovech, Klatovy, 2007.

[2] J. Benešová a kol., Konzervování a restaurování kovů, Technické muzeum v Brně, Brno, 2011.

[3] J. Bukvič, Čištění a konzervace mincí, Česká numismatická společnost, pobočka v Hradci Králové, 1992.

[4]https://www.richtera.cz/numismatics/literature/chemie_ve_sluzbach_prezentace.pdf, staženo 11. 5. 2020.

[5] L. Kučera, L. Richtera, M. Zmrzlý, M. Jarošová, P. Kučerová, P. Bednář, Determination of the Fineness of Medieval Coins – Evaluation of Methods in the Case Study of a Medieval Pfennig, Archaeometry 60 (2018) 325-341.

[6] https://taxfreegold.co.uk/goldcoinsbriefhistory.html, staženo 23. 1. 2020

[7] E. R. Caley, Orichalcum and related ancient alloys, ANS, New York, 1964

[8] http://www.classicalcoins.com/page103.html, staženo 23. 1. 2019

[9] K. Manukyan, C. Fasano, A. Majumdar, G. F. Peaslee, M. Raddell, E. Stech, M. Wiescher, Surface Manipulation techniques of Roman denarii, Appl. Surf. Sci. 493 (2019) 818-828

[10] G. M. Ingo, E. Angelini, T. De Caro, G. Bultrini, Combined use of surface and micro-analytical techniques for study of ancient coins, Appl. Phys. A 79 (2004) 171-176.

[11] V. Ustohal, Kovy a slitiny, Moravské zemské museum, Brno, 1992.

[12] https://www.tipsbulletin.com/how-to-clean-coins/, staženo 23. 8. 2019.

[13] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure, and composition of natural patinas on copper, Corros. Sci. 48, (2006), 2480-2509.

[14] N. Komínková, Vývoj konzervátorských a restaurátorských metod železných a měděných předmětů, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno 2017.

[15] J. A. M. Salgado, J. U. Chavarín, D. M. Cruz, Observation of Corrosion Oxide Products, Reduction in Metallic Samples by Means of Digital Image Correlation, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 1107-1117.

[16] S. La Niece, P. Craddock, Metal plating & patination, Cultural, technical & historical developments, Butterwort–Heinemann, 1993.

[17] I. Tissot, O. C. Monteiro, M. A. Barreiros, V. Corregidor, J. Correia, M. F. Guerra, Corrosion of silver Alloys in sulphide enviroments: a multianalytical approach for surface characterization, RSC Adv. 6 (2016) 51856-51863.

[18] T. Palomar, B. R. Barat, E. García, E. Cano, A comparative study of cleaning methods for tarnished silver, JCH 17 (2017) 20-26.

[19] M. Griesser, R. Traum, K. E. Mayerhofer, K. Piplits, R. Denk, H. Winter, Brown spot corrosion on historic gold coins and medals. Surf. Eng. 21 (2005) 385-392.

[20] L. Richtera, M. Zmrzlý, J. Videman, D. Grossmannová, L. Kučera, Moravské denáry fenikového typu Přemysla Otakara II z nálezu Třebíč-Borovina (II) a jejich analýza, Folia Numismatica 25 (2011) 1-17.

[21] K. Akhtar, S. B. Khan, S. A. Khan, A. M. Asiri, Scanning electron microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, v knize: Sharma, Surender Kumar (ed.), Handbook of Materials Characterization, Springer Internationnal Publishing, 2018, str. 113-145.

[22] A. V. Girao, G. Caputo, M. C. Ferro, Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Compr. Anal. Chem. 75 (2017) 153-168.

[23] Z. J. Papp, I. Kovács, Surface analysis of modern Silver coin: SEM/EDS measurements, Rev. Roum. Chim. 58 (2013) 65-67.

[24] L. He, J. Liang, X. Zhao, B. Jiang, Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China, Microchem. J. 99 (2011) 203-212.

[25] M. Di Fazio, A. C. Felici, F. Catalli, C. De Vito, Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B. C.), Sci. Rep. 9 (2019) 12668.

[26] Ch. J. Keturakis, B. Notis, A. Blenheim, A. C. Miller, R. Pafchek, M. R. Notis, I. E. Wachs, Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface techniques, Appl. Surf. Sci. 376 (2016) 241-251.

[27] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992

[28] P. Brouwer, Theory of XRF – Getting acquainted with principles, PANalytical B.V. Almelo 2010

[29] O. Mestek, Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru, Pracovní text pro Podzemní výukové středisko Josef, Ústav analytické chemie VŠCHT, Praha 2010

[30] https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php, staženo 16. 4. 2020

[31] M. Crosera, E. Baracchini, E. Prenesti, A. Giacomello, B. Callegher, P. Oliveri, G. Adami, Elemental characterization of surface and bulk of coper based coins of Byzantine-period by means of spectroscopic techniques, Microchem. J. 147 (2019) 422-428.

[32] L. Ortega-San-Martin, M. K. Sarango-Ramírez, B. C. Galaretta, Modern coin debasement discovered by portable X-Ray fluorescence and Atomic absorption spectroscopy in Peruvian cent coins (1950 – 1965), X-Ray Spectrom. 48 (2019) 21-28.

[33] K. Ishii, PIXE and Its Application to Elemental Analysis, Quantum Beam Sci. 3 (2019) 12.

[34] http://neutron.ujf.cas.cz/cs/lnam/item/77-rbs, staženo 27. 1. 2020.

[35]https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/ionscattering/, staženo 4. 2. 2020.

[36] L. Beck, E. Alloin, C. Berthier, S. Réveillon, V. Costa, Silver surface enrichment controlled by simultaneous RBS for reliable PIXE analysis of ancient coins, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B. 266 (2008) 2320-2324.

[37] J. Corsi, A. Re, Zs. Kasztovszky, L. Szentmiklósi, M. Torbágyi, A. Agostino, D. Angelici, S. Allegretti, Composition analysis of a historical collection of Cisalpine Gaul's coins kept at Hungarian national museum, J. Anal. Atom. Spectrom. 30 (2015) 730-737.

[38] R. M. Lindstrom, Prompt-Gamma Activation Analysis, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 98 (1993) 127-133.

[39] Zs. Kasztovszky, E. Panczyk, W. Fedorowicz, Zs. Révay, Comparative archaeometrical study of Roman silver coins by prompt gamma activation analysis and SEM-EDX, J. Radioanal. Nucl. Chem. 265 (2005) 193-199.

[40] G. S. Bumbrah, R. M. Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected application for the characterization of drugs of abuse, EJFSAT 6 (2016) 209 – 215.

[41]https://www.optixs.cz/aplikace-53/spektroskopie-145/ramanova-spektroskopie-198, staženo 17. 4. 2020.

[42] B. Wiyantoko, quantitative analysis of gold concentrate using fire assay by gravimetry and spectrophotometry method, IJPAM 118, 24 (2018) 1-19.

[43] M. Rodrigues, F. Cappa, M. Schreiner, P. Ferloni, Further metallurgical analyses on silver coins of Trajan (AD 98–117), J. Anal. At. Spectrom. 26 (2011) 984-991.

[44] M. M. Torres, N. Thomas, T. Rehren, A. Mongiatti, Some problems and potentials of the study of cupellation remains: the case of post-medieval Montbéliard, France, Archéosciences 32 (2008) 59-70.

[45] http://www.chemteach.ac.nz/investigations/chloride_volhard.shtml, staženo 25. 11. 2019.

[46]https://www.canterbury.ac.nz/media/documents/science-outreach/chloride_volhard.pdf, staženo 22. 4. 2020.

[47] L. Torrisi, A. Italiano, A. Torrisi, Ancient bronze coins from Mediterranean basin: LAMQS potenciality for lead isotopes comparative analysis with former mineral, Appl. Surf. Sci. 387 (2016) 529-538.

[48] M. Cutroneo, L. Torrisi, F. Caridi, R. Sayed, C. Gentile, G. Mondio, T. Serafino, E. D. Castrizio, Silver/oxygen depth profile in coins by using laser ablation, mass quadrupole spectrometer and X-ray fluorescence, Appl. Surf. Sci. 272 (2013) 25-29.

[49] E. de Hoffmann, V. Stroobant, Mass Spectrometry – Principles and Applications, třetí edice, John Wiley and sons, Chichester, 2007.

[50] M. Jarošová, P. Sulovský, D. Milde, Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, Chem. Listy 110 (2016) 769-778.

[51] M. Ponting, J. A. Evans, V. Pashley, Fingerprinting of Roman Mints using Laser Ablation MC-ICP-MS Lead Isotope Analysis, Archaeometry 45 (2003) 591-597.

[52] L. Torrisi, F. Caridi, L. Giuffrida, A. Torrisi, G. Mondio, T. Serafino, M. Caltabiano, E. D. Castrizio, E. Paniz, A. Salici, LAMQS analysis applied to ancient Egyptian bronze coins, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 268 (2010) 1657-1664.

[53] L. Torrisi, G. Mondio, A. M. Mezzasalma, D. Margarone, F. Caridi, T. Serafino, A. Torrisi, Laser and electron beams physical analyses applied to comparison between two silver tetradrahm greek coins, Eur. Phys. J. D. 54 (2009) 225-232.

[54] S. Ghosh, V. L. Prasanna, B. Sowjanya, P. Srivani, M. Alagaraja, D. Banji, Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy: A Review, Asian J. Pharm. Ana. 3 (2013) 24-33.

[55] D. Günther, B. Hattendorf, Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, Trend. Anal. Chem. 24 (2005) 255-265.

[56] R. Gaudiuso, K. Uhlir, M. Greisser, Micro-invasive depth profile analysis by laser-inducted breakdown spectroscopy (LIBS): The case of mercury layers on Sasanian coins, J. Anal. At. Spectrom. 34 (2019) 2261-2272.

[57] M. Orlić Bachler, M. Bišćan, Z. Kregar, I. Jelovica Badovinac, J. Dobrinić, S. Milošević, Analysis of antique bronze coins by Laser Inducted Breakdown spectroscopy and multivariate analysis, Spectrochim. Acta B 123 (2016) 163-170.

[58] B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H.Wolff, Hanbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer Science and Business media, 2007.

[59] https://www.zlatakorunacz.cz/eshop/j-v-stalin-100kcs-1949, staženo 25. 5. 2020.

[60] R Core Team (2017). R: A language and environment for ## statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, ## Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/.

[61] W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, https://imagej.nih.gov/ij/, 1997-2018.

[62] https://www.engineersedge.com/materials/densities_of_metals_and_elements_table_13976.htm, staženo 22. 4. 2020.

[63] D. Cakir. Enhanced Raman signatures on copper based-materials. Other [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2017. English. NNT: 2017MONTS066. tel-01944233.

[64] Q. Ding, L. Hang, L. Ma, Controlled synthesis of Cu nanoparticle arrays with surface enhanced Raman scattering effect performance, RSC Adv. 8 (2018) 1753-1757.

Přílohy

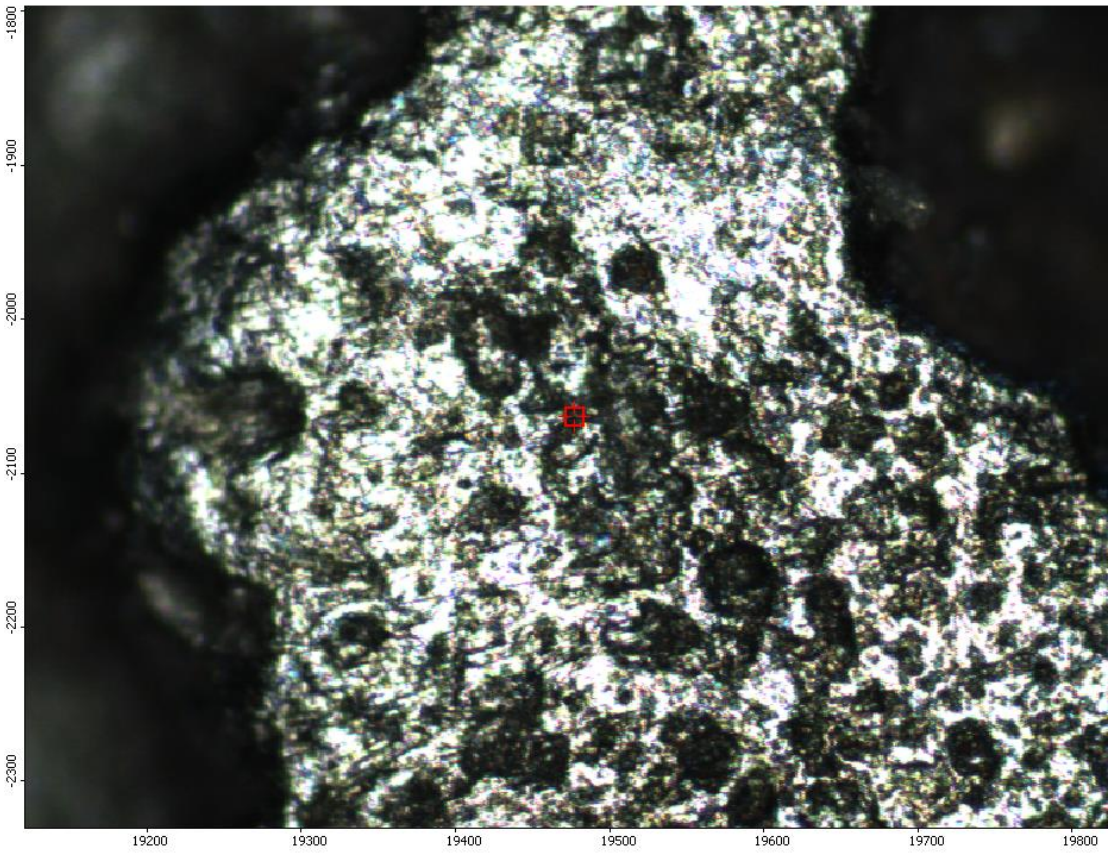
Příloha 1a – Antické mince č. 1 až 50

Číslo mince	Rozměry (mm)	Hmotnost (g)	Číslo mince	Rozměry (mm)	Hmotnost (g)
1	10,6 × 10,6 × 2,0	1,4065	26	13,8 × 15,3 × 1,2	1,3852
2	10,3 × 10,3 × 2,5	1,6090	27	14,1 × 14,2 × 0,6	0,8838
3	11,2 × 12,4 × 1,6	0,7699	28	12,6 × 14,2 × 0,7	0,8702
4	10,5 × 11,3 × 0,8	0,7469	29	14,3 × 15,1 × 1,3	1,5041
5	11,7 × 11,7 × 0,7	0,9365	30	15,0 × 15,9 × 1,6	1,8636
6	11,7 × 12,9 × 1,2	0,9816	31	14,6 × 15,2 × 0,8	0,9204
7	12,1 × 13,2 × 0,5	0,4780	32	16,2 × 16,5 × 1,3	1,9251
8	13,2 × 13,6 × 0,5	0,5290	33	14,3 × 15,6 × 1,2	0,9216
9	12,3 × 12,5 × 1,5	1,3796	34	14,2 × 15,6 × 1,6	1,4081
10	13,1 × 14,8 × 0,8	0,9154	35	15,3 × 16,5 × 1,0	1,8755
11	13,3 × 14,3 × 1,1	0,9018	36	17,0 × 18,3 × 2,8	2,6412
12	12,3 × 13,3 × 1,5	1,1748	37	15,6 × 16,2 × 1,3	1,3390
13	13,6 × 14,2 × 1,7	1,7331	38	15,2 × 16,5 × 0,7	1,2083
14	12,6 × 14,0 × 1,0	0,7870	39	15,2 × 17,3 × 0,8	1,0341
15	14,7 × 14,7 ×1,3	1,2136	40	15,1 × 15,6 × 1,2	1,1175
16	13,1 × 13,1 × 1,3	1,1314	41	16,3 × 17,9 × 1,7	2,4419
17	12,7 × 13,3 × 1,5	1,3235	42	15,0 × 15,8 × 1,7	1,7352
18	14,4 × 14,4 ×2,0	1,6395	43	15,4 × 17,5 × 1,0	1,4983
19	13,9 × 14,6 × 1,6	1,4156	44	15,5 × 15,5 × 1,1	1,2172
20	13,2 × 13,5 × 1,7	1,6175	45	15,7 × 16,1 × 1,3	1,7512
21	13,0 × 13,6 × 2,1	1,6554	46	15,6 × 17,4 × 1,6	1,5606
22	13,0 × 12,6 × 1,8	1,6367	47	14,5 × 15,7 × 1,2	1,3575
23	13,6 × 15,5 × 1,3	1,1386	48	14,4 × 16,5 × 0,6	0,9938
24	13,8 × 14,7 × 1,2	1,0555	49	14,5 × 16,1 × 1,8	1,7067
25	14,3 × 15,1 × 1,5	1,7190	50	16,4 × 16,4 × 0,6	1,5975

Příloha 1b – Mince 51 až 100

Číslo mince	Rozměry (mm)	Hmotnost (g)	Číslo mince	Rozměry (mm)	Hmotnost (g)
51	17,1 × 18,1 × 1,7	2,0890	76	15,6 × 17,6 × 1,6	1,6168
52	15,2 × 16,1 × 1,9	2,0066	77	16,7 × 18 × 1,6	2,4668
53	14,7 × 18,1 × 1,7	2,1115	78	17,4 × 17,7 × 0,8	1,9516
54	18,0 × 18,6 × 1,2	1,8652	79	17,0 × 18,3 × 1,5	2,3171
55	17,4 × 18,0 × 2,0	2,7055	80	16,2 × 17,0 × 1,8	3,2709
56	16,4 × 18,0 × 1,3	1,7245	81	16,8 × 18,7 × 1,8	1,5401
57	15,9 × 17,3 × 1,3	1,7273	82	18,4 × 19,0 × 1,6	2,6340
58	17,0 × 18,9 × 1,8	2,3995	83	17,8 × 19,0 × 1,6	2,5289
59	15,4 × 15,7 × 1,2	1,3327	84	16,1 × 18,2 × 1,7	2,2199
60	15,2 × 16,3 × 1,6	1,4528	85	16,4 × 17,8 × 1,7	2,0367
61	14,6 × 16,3 × 0,8	1,6636	86	17,1 × 17,6 × 0,8	1,9155
62	15,8 × 16,7 × 1,5	1,6002	87	17,7 × 18,6 × 2,5	4,5897
63	17,3 × 18,0 × 1,6	2,4153	88	19,6 × 20,3 × 3,0	4,2199
64	16,0 × 17,3 × 1,6	2,0359	89	21,3 × 23,0 × 1,7	3,6486
65	16,4 × 16,7 × 1,5	2,0194	90	20,1 × 21,6 × 1,7	3,3169
66	15,4 × 17,8 × N/A	1,7482	91	17,0 × 21,2 × 1,7	3,0155
67	17,4 × 18,2 × 1,3	2,4508	92	21,3 × 22,1 × 3,1	6,8083
68	17,4 × 18,3 × 1,6	2,3404	93	16,6 × 18,6 × 2,3	3,1396
69	17,3 × 18,5 × 1,7	2,7974	94	17,1 × 20,0 × 1,7	2,5108
70	16,4 × 17,2 × 1,7	2,5036	95	18,0 × 22,0 × 2,0	3,0119
71	17,2 × 18,0 × 1,5	2,4511	96	19,7 × 20,4 × 2,2	3,9252
72	15,4 × 16,8 × 1,4	1,8085	97	19,3 × 19,5 × 1,8	2,9265
73	15,3 × 16,4 × 1,7	1,9658	98	18,8 × 20,4 × 1,8	3,7710
74	15,5 × 16,8 × 1,6	2,0181	99	18,6 × 19,0 × 2,3	4,5450
75	16,8 × 18,2 × 1,6	2,3941	100	18,7 × 21,0 × 2,2	4,4061

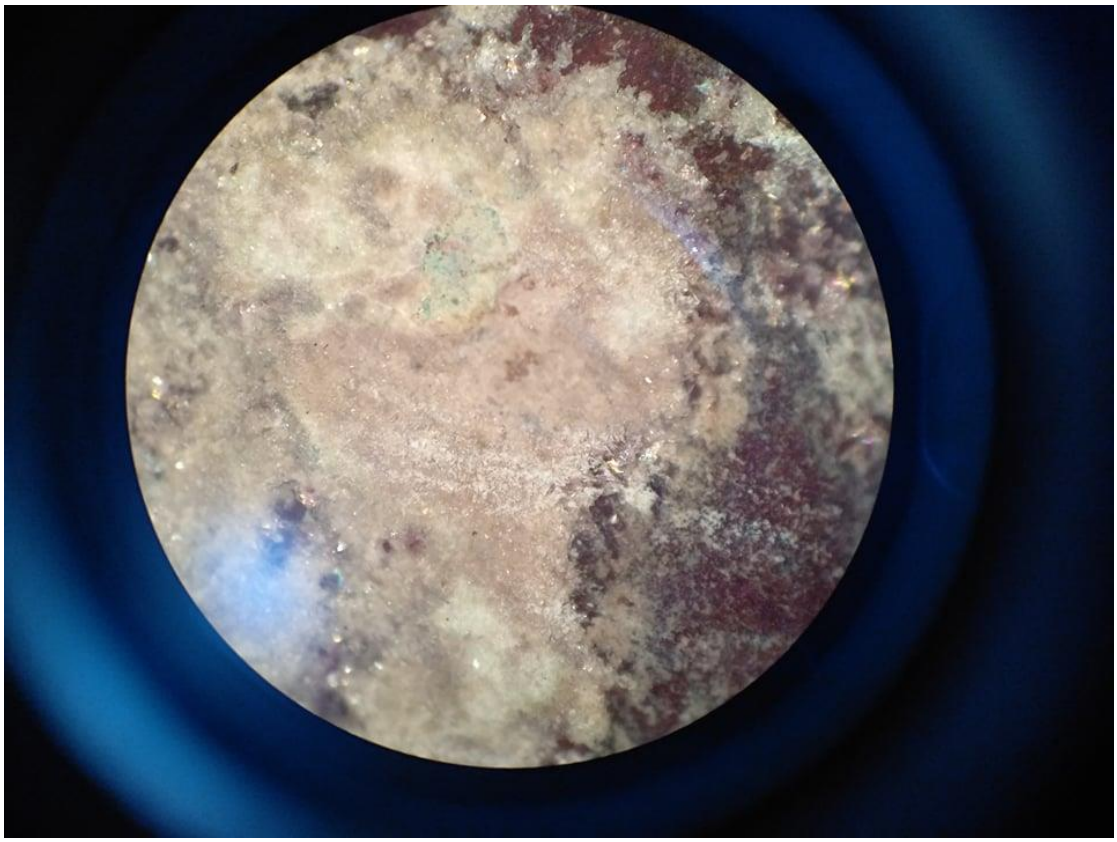
Příloha 2 – Raně novověká mince č. 16 (100násobné zvětšení)



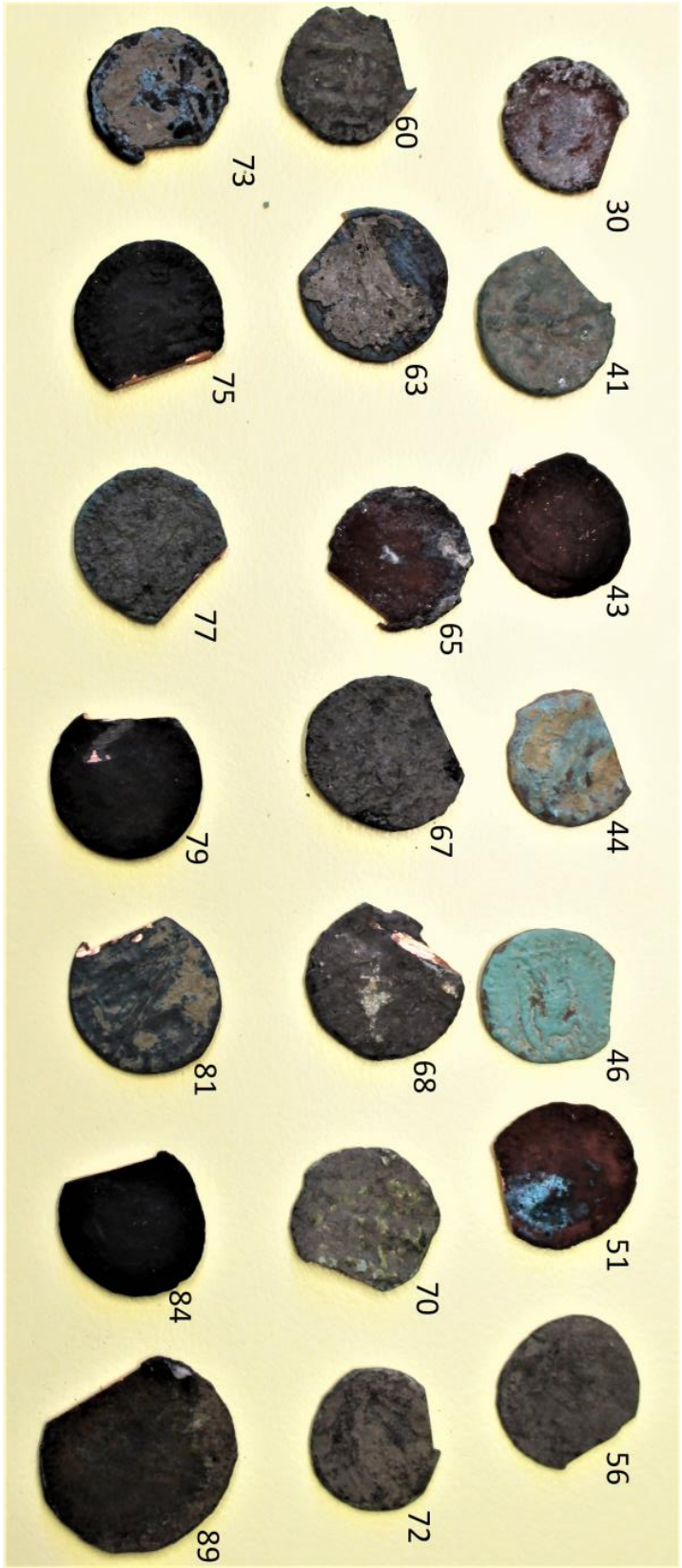
Příloha 3 – Kód pro výpočet složení slitiny Ag-Cu pomocí programu R

```
### Hydrostaticke vazeni ####

#vstupní hodnoty pro výpočet
m <- #vaha na vzduchu v gramech
m.rozp <- #vaha v rozpoustedle v gramech
hust.rozp <- 998.205 #hustota (kg/m3) při 20°C
hust.vzduchu <- 0.01197 #hustota (g/cm3)vzduchu
k <- 0.3698/10000 #opravny koeficient vyjadrujici nelinearnost hustoty slitiny Ag-Cu
hust.Cu <- 8.920 #hustota mědi g/cm3
t <-  #teplota ve stupních celsia

#korekce hustoty vody na teplotu
hust.rozp.cor1 <- hust.rozp/(1+0.0002*(t-20))

#výpočet hustoty materiálu
hust.vzorku <- ((hust.rozp.cor1*0.001)*m)/(m-m.rozp)

#výpočet vycházející z kvadratické rovnice pro výpočet
# teoretické hustoty Ag-Cu slitiny - viz článek Borovina

hmot.zlomek <- (-0.012002+sqrt(abs(0.012002^2
-4*k*(hust.Cu-hust.vzorku))))/(2*k)
hmot.zlomek
```

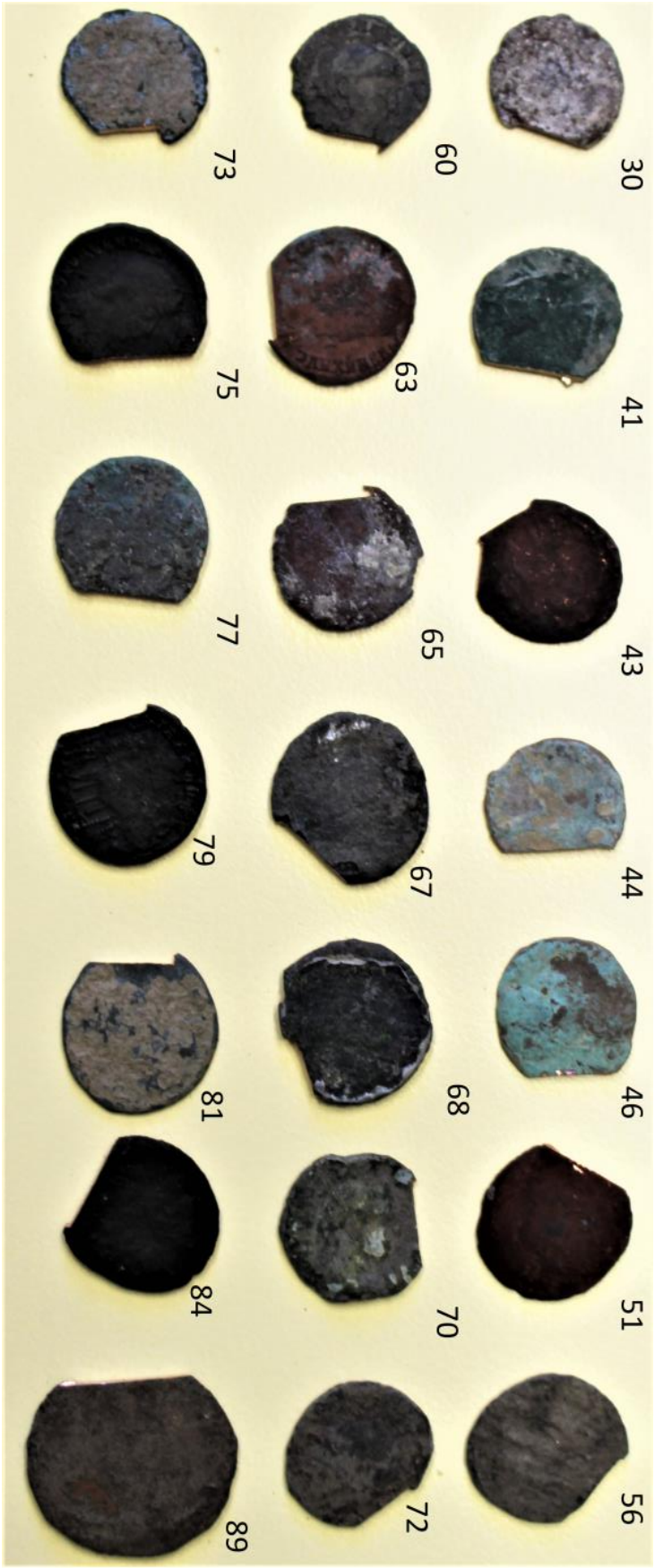
Příloha 4 – Mince č. 30 pod mikroskopem s bílými oblastmi se sloučeninami olova (50násobné zvětšení)



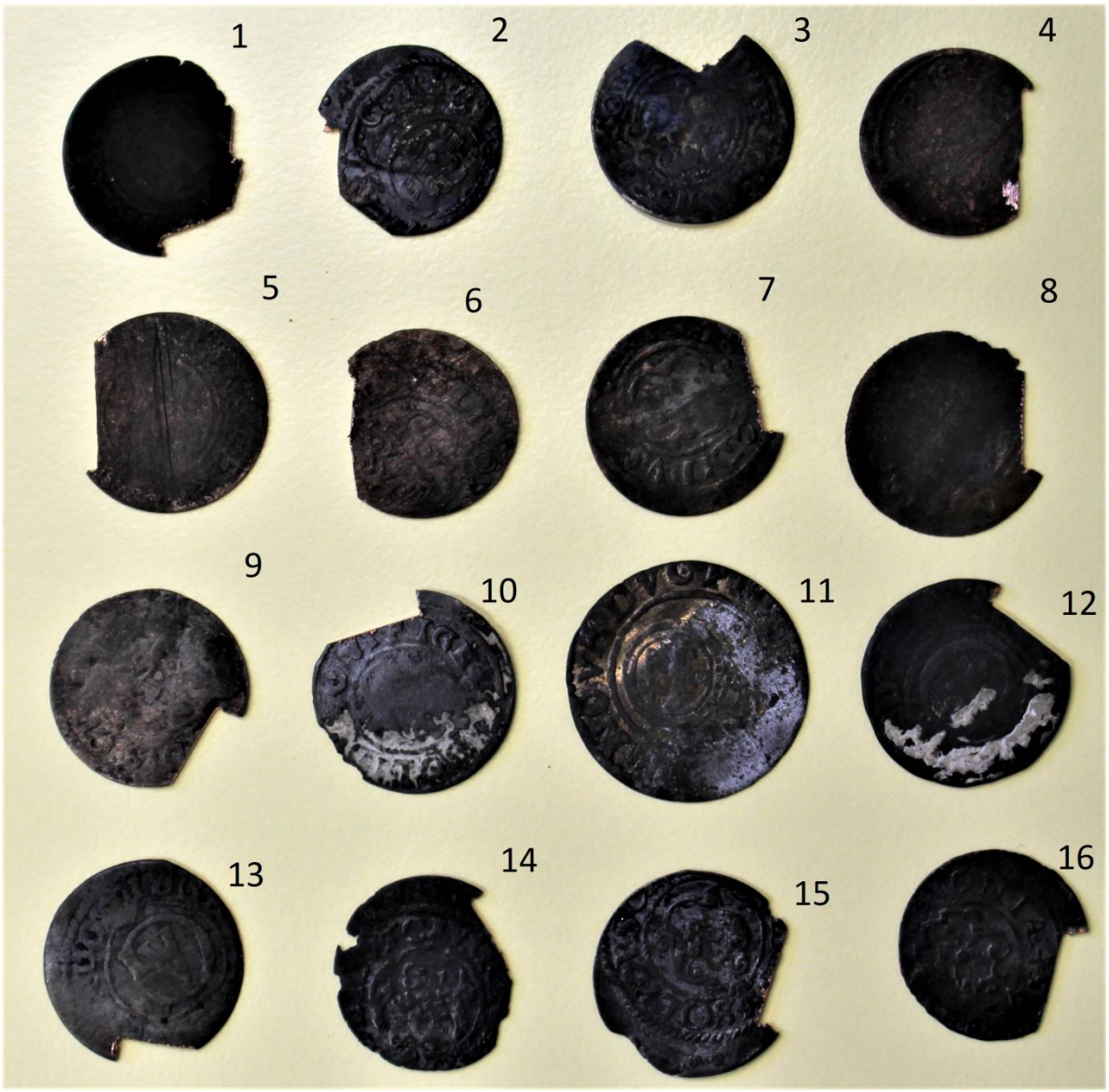
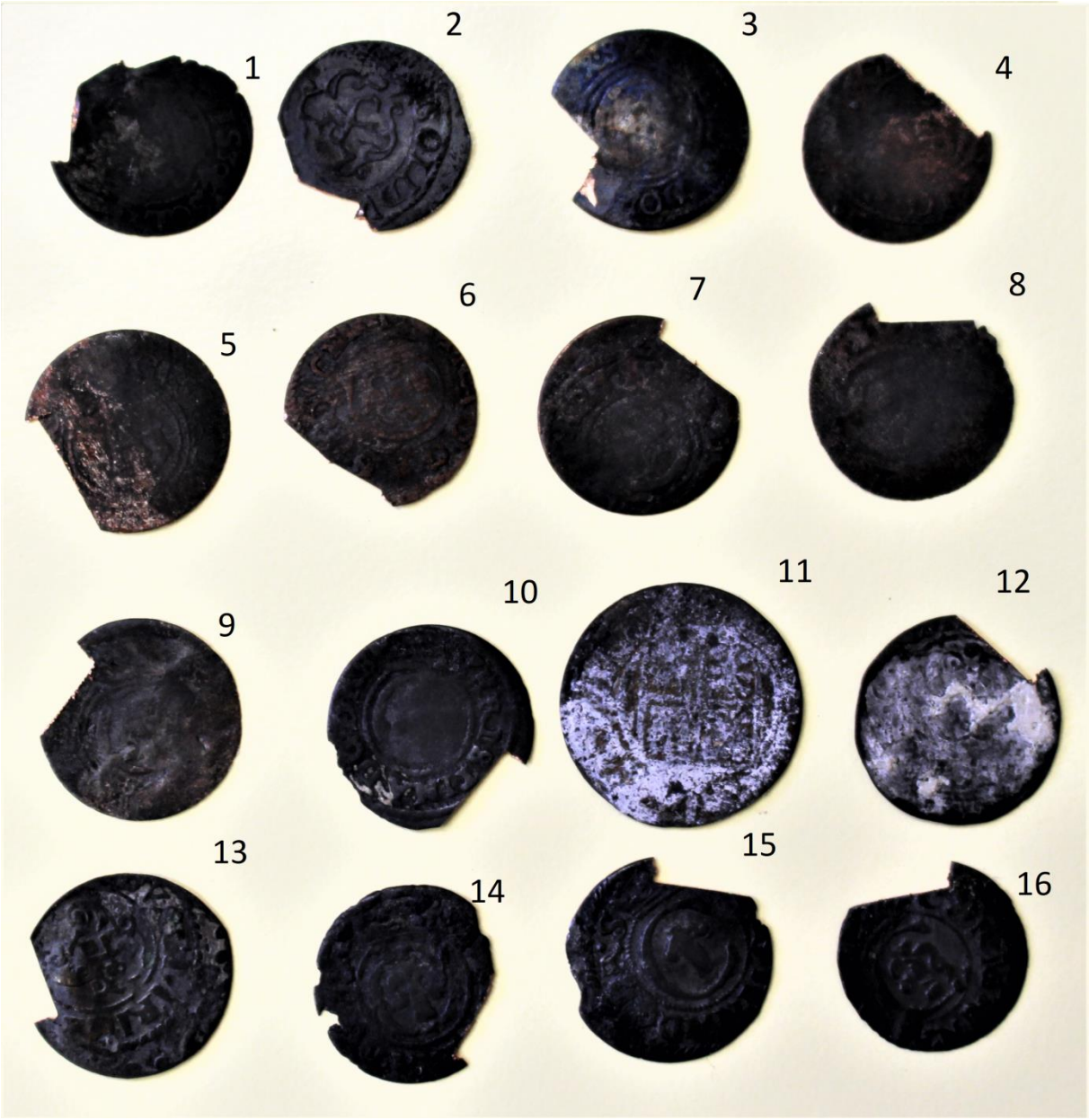
Příloha 5 – Antické mince licní strana



Příloha 6 – Antické mince rubní strana



Příloha 7 – Raně novověké mince licní strana



Příloha 8 – Raně novověké mince rubní strana