

BEATA OSTACHOWICZ, JERZY OSTACHOWICZ*,
BORYS PASZKIEWICZ**

ZASTOSOWANIE METODY CAŁKOWITEGO ODBICIA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (TXRF) DO ANALIZY SKŁADU ZABYTKOWYCH MONET SREBRNYCH

1. STRESZCZENIE

Celem pracy jest przedstawienie analizy składu monet zabytkowych metodą tzw. całkowitego odbicia promieniowania X (TXRF — *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), jednej ze współcześnie stosowanych wersji metody fluorescencji rentgenowskiej. Opisano zasadę pomiaru i przedstawiono wyniki analizy składu sześciu srebrnych monet z X i XI w. wytypowanych w tym celu przez mgr Bogumiłę Haczewską z Gabinetu Numizmatycznego Muzeum Narodowego w Krakowie: denara Władysława Hermana, denara Sieciecha z „monogramem”, denara krzyżowego Sieciecha, dwóch saskich denarów krzyżowych z pastorałem oraz saskiego denara krzyżowego ze świątynią.

W pracy przedstawiono wyniki badania powtarzalności oznaczeń składu monet prezentowaną metodą i wskazano wady oraz zalety zastosowanej metody. Możliwości równoczesnego ilościowego oznaczenia głównych i śladowych pierwiastków w monecie wykorzystano w próbie charakterystyki stopów sześciu badanych denarów z podkreśleniem podobieństw i różnic w ich składach. Tezę o przydatności metod możliwie pełnej analizy stopu monetarnego wsparto zamieszczoną w Aneksie analizą różnic wyników oznaczeń zawartości srebra w dużej populacji srebrnych monet według danych z pracy Stanisława Suchodolskiego, *Skarb z Ostrowa Lednickiego i problem kwartników śląskich*.

* Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Kraków.

** Katedra Archeologii Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej, Lublin.

Charakterystyka numizmatyczna badanych denarów autorstwa Borysa Paszkiewicza wydaje się potwierdzać wnioski analityczne i tym samym staje się argumentem za przydatnością prezentowanej metody do celów numizmatycznych. Należy tu podkreślić relatywnie niską cenę i szybkość analizy, co może kompensować jej niedostatki.

Prezentowaną metodą przeprowadzono również w latach 1998–1999 analizy składu srebrnych monet typu *nummi subaerati* na zlecenie Gabinetu Numizmatycznego Muzeum Narodowego w Szczecinie. Wyniki analiz składu tych monet będą przedmiotem innego opracowania.

2. UWAGI WSTĘPNE

Pytanie o to, z czego naprawdę wykonane są badane monety, zawieszono jest nad większością prac numizmatycznych, których autorzy najczęściej sięgają po odpowiedź do aktów normatywnych. Chcąc skontrolować ich przestrzeganie — bądź też w braku takich źródeł — dziewiętnastowieczni numizmatycy zwracali się do probierzy, a co pospolitsze monety poddawali też „próbie ogniowej”, tj. analizie chemicznej całych egzemplarzy. Te metody były z pewnością ułomne i brutalne, ale dawały przynajmniej jakąś informację o rzeczywistej zawartości kruszcu. Współczesna numizmatyka odstała od nich, jako niereprezentatywnych lub nie odpowiadających potrzebom ochrony substancji zabytkowej. Jednak oferowane w zamian metody, umownie zwane „nieniszczącymi”, są na tyle kosztowne, że zakres ich stosowania jest bardzo wąski. Zwłaszcza w takich krajach jak Polska, gdzie humanistyka rozwija się wyłącznie dzięki irracjonalnej żądzy wiedzy badaczy, którzy oczywiście nie są w stanie takich badań zamówić na własny koszt, nie mogą zaś liczyć na sfinansowanie poważnych programów naukowych. Trudny dostęp do monet w kolekcjach muzealnych i hermetyczny język specjalistów oferujących analizy dopełniają miary przeciwności. Stały rozwój nauk przyrodniczych jednak sprawia, że uwarunkowania te nie są trwałe, w szczególności zaś pojawiają się techniki analiz stosunkowo tanie i możliwe do zastosowania bez wnoszenia monet z muzeum. Techniki te, jak wszystkie inne, mają swoje ograniczenia, ale także specyficzne możliwości.

Na liście metod badania zawartości monet są obecnie: „analiza chemiczna, efektywna, lecz niszcząca, analiza grawimetryczna i metoda aktywacji neutronowej, możliwe do zastosowania tylko w niektórych stopach metali. Inne metody, niektóre całkowicie niszczące, inne wyrządzające mikroskopijne tylko uszczerbki, rzucają światło tylko na skład powierzchni monety. Są to: staroświecki kamień probierczy, analiza mikrochemiczna, spektrometria optyczna, krystalografia rentgenowska i spektrometria rentgenowska.”¹ Ostatnie dwie metody, określane też jako rentgenowska analiza dyfrakcyjna i rentgenowska spektrometria fluorescencyjna, stosowane są w numizmatyce od lat siedemdziesiątych i stopniowo

¹ Ph. Grierson, *Numismatics*, Oxford 1975, s. 148.

doskonalone. Metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF) zaprezentowali w WN Zofia Stós i Tadeusz Florkowski², wywołując interesującą dyskusję³.

Obecnie w naszej dyspozycji jest nowa wersja techniki XRF, odznaczająca się przede wszystkim większą dostępnością. Sposobnością do jej prezentacji jest analiza sześciu monet wczesnośredniowiecznych z Gabinetu Numizmatycznego Muzeum Narodowego w Krakowie⁴:

1. Nr inw. VII-P-923. Polska, Władysław Herman, denar z nazwą Krakowa. Av. **+VLADISLAVS**, Rv. **+CRACOV**, CNP 1320, 0,85 g, 14,2 mm (ryc. 1, 1).
2. Nr inw. VII-P-1273. Polska, Sieciech, denar z „monogramem”, Such. II.7, men. Kraków lub okolica (S. Suchodolski, *Moneta możnowładcza i kościelna...*, tabl. I.3, z jaskini Okopy). 0,91 g, 17,7 mm (ryc. 1, 2).
3. Nr inw. VII-P-30.018. Polska, Sieciech, denar krzyżowy typu VI, men. Płock? Sieciechów pod Kutnem? Av. krzyż prosty, w dwóch przeciwległych kątach pierścienie, Rv. krzyż kawalerski, w jednym kącie łuk i grupa kropek (stempel tożsamy z monetą nr 12600 ze Słuszkowa⁵), otoki nieczytelne. CNP 854?, 0,84 g, 12,1 mm (ryc. 1, 3).
4. Nr inw. VII-P-10.928. Saksonia?, denar krzyżowy typu VII z pastorałem. Av. wokół pastorału **∇ ⊙ ∇**, Rv. dwa ramiona krzyża kawalerskiego i pastorał, dookoła **∇ ⊙ ∇**. CNP 964/5, 0,86 g, 13,3 mm (ryc. 1, 4).
5. Nr inw. VII-P-1264. Saksonia?, denar krzyżowy typu VII z pastorałem, przypisywany przez J. Menadiera mennicy w Wallhausen. Av. pastorał, w otoku od prawej **+UVΛ] IIZ·E**, (litery **II** być może przerobione na stemplu z **∇**), Rv. krzyż kawalerski o luźnych ramionach, między nimi na przemian kulka i łuk z kropką, w otoku **∇▲▲▲·▲▲▲▲▲▲▲▲▲▲**, CNP 1471, 1,12 g, 15,4 mm (ryc. 1, 5).

² Z. Stós, T. Florkowski, *Badania próby srebra monet nie niszczącą metodą radioizotopowej analizy fluorescencyjnej*, WN XVIII, 1974, z. 2, s. 85–96. Por. też pierwsze próby wnioskowania z przeprowadzonych tamże analiz monet nowożytnych: J. Reymań, *Uwagi nad niektórymi aspektami badań zawartości kruszcu w monetach metodą analizy fluorescencyjnej*, WN XVIII, 1974, z. 4, s. 226–229.

³ H. Jędrzejewska, *Na marginesie metod badania stopów w dawnych monetach*, cz. I, WN XX, 1976, z. 2, s. 100–110; cz. II, WN XXI, 1977, z. 1, s. 35–45; cz. III, WN XXI, 1977, z. 2, s. 112–118; T. Florkowski, Z. Stós–Fertner, *Uwagi dotyczące artykułu H. Jędrzejewskiej*, WN XX, 1976, z. 2, s. 111–113; J. Gałązka, L. Koziorowska, *O badaniach zabytkowych monet srebrnych*, WN XX, 1976, z. 2, s. 114–120; także Z. Stós–Fertner, *Zastosowanie radioizotopowej analizy fluorescencyjnej do oznaczania zanieczyszczeń ciężkimi metalami srebra dirhemów arabskich*, WN XIX, 1975, z. 4, s. 207–224.

⁴ Za udostępnienie tych monet i — rzecz należy — zainspirowanie niniejszego tekstu, autorzy składają serdeczne podziękowania Kierownicze Gabinetu, mgr Bogumile Haczewskiej.

⁵ Tj. denarem z imieniem Sieciecha i z krzyżem kawalerskim na Rv.; A. Kędziński, *Wczesnośredniowieczny skarb denarów krzyżowych ze Słuszkowa koło Kalisza w świetle nowych badań*, [w:] *Kalisz wczesnośredniowieczny*, Kalisz 1998, s. 91–107; t e n ż e, *Polskie denary krzyżowe w skarbie ze Słuszkowa*, WN XLII, 1998, z. 1–2, s. 21–46.

6. Nr inw. VII-P-30.019 (jeden z 4 odłamków różnych monet pod tym numerem). Saksonia, fragment denara krzyżowego typu I ze świątynią, Magdeburg?, CNP 324 lub podobne, 0,33 g, przekątne 14,0×11,5 mm (ryc. 1, 6).

Wyniki badań są wielce obiecujące zarówno w aspekcie rozpoznania stopy menniczej badanych typów monet, jak i pochodzenia kruszcu, z którego zostały wykonane (ewentualnie też stosowanych technik rafinacji srebra), choć wnioskowanie w obu kierunkach wymaga uwzględnienia jak najszerszego materiału porównawczego. Rozważanie zaobserwowanych korelacji jest dobrym tematem do przyszłych dyskusji. Pouczające są też wskazania, jak dalece zabiegi konserwatorskie przeprowadzone z odkrytymi monetami deformują wyniki i naszą wiedzę.

3. WSTĘP

Metoda fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i jej zastosowanie do analizy składu monet znane są w polskim środowisku numizmatycznym. Do analizy składu monet stosowana jest np. metoda EDS z wykorzystaniem spektrometru EDAX PV 9800 w Centralnym Laboratorium Instytutu Archeologii i Etnologii PAN⁶.

Metody XRF w zasadzie są nieniszczące, to znaczy, że możliwy jest pomiar bez naruszenia analizowanego obiektu, ale wykazują znaczną czułość na kształt badanego obiektu. Z uwagi na niskie energie mierzonego, charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego natężenia linii charakterystycznych tego promieniowania dają informację o składzie cienkich, powierzchniowych warstw badanego obiektu. W przypadku analizy monet złotych, srebrnych i miedzianych, grubość warstwy, z której zbierana jest informacja, oszacować można przykładowo:

oznaczany pierwiastek	obiekt	analizowana warstwa
Cu wg serii $\text{CuK}_{\alpha,\beta}$ (8,05 keV)	moneta Cu, dodatek Zn	200 μm (0,2 mm)
Cu, jw.	moneta Ag, dodatek Pb	20 μm
Ag wg serii $\text{AgL}_{\alpha,\beta}$ (2,98; 3,15 keV)	moneta Ag, dodatek Cu, Zn	5–10 μm
Ag, jw.	moneta Au	1 μm
Au wg serii $\text{AuL}_{\alpha,\beta}$ (9,6; 11,5 keV)	moneta Au	30 μm
Ag wg serii AgK_{α} (22,1 keV), co wymaga użycia promieniowania pierwotnego o energii powyżej 25 keV	w monecie Ag	300 μm
Ag, jw.	w monecie Au	30 μm

⁶ S. S u c h o d o l s k i. *Skarb z Ostrowa Lednickiego i problem kwartników śląskich*, WN XXXVII, 1993, z. 3–4, s. 101–162.

Tak więc poza przypadkami oznaczania miedzi w monecie miedzianej i srebra w monecie srebrnej w oparciu o serię AgK_{α} — informacja o składzie litej monety w metodzie XRF pochodzi z cienkiej warstwy powierzchniowej. Zwiększa to równocześnie niepewność wyniku oznaczenia składu przy zmiennej, np. tłoczonyj powierzchni. Zmusza to do poszukiwania techniki zapewniającej wysoką powtarzalność oznaczeń i do potrzeby doświadczalnego sprawdzenia, na ile wynik pomiaru składu powierzchni jest reprezentatywny dla całej monety.

W zastosowaniach technicznych często możliwe jest homogenizowanie badanej próbki i uzyskanie wyniku analizy z niewielkim błędem. Obiekty muzealne nie mogą być uszkodzane. Niekiedy, na przykład gdy obiektem analizy są ułamki monet, dopuszczalne jest pobranie niewielkiej ilości materiału obiektu, rzędu 1–10 mg, co odpowiada około 0,1–1 mm³ metalu z monety. Rozpuszczenie takiej próbki w kwasie zapewnia jej ujednorodnienie i wówczas można wykorzystać metodę XRF jako typową radiometryczną, instrumentalną metodę analityczną. W pracy zastosowano do analizy składu takich roztworów metodę XRF z dyspersją energii w wersji wykorzystującej całkowite odbicie promieniowania X, oznaczanej skrótowo TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence). Wówczas niewielka ilość badanego roztworu nanoszona jest na specjalny, bardzo gładki reflektor ze szkła kwarcowego i po wysuszeniu jest mierzona spektrometrem X z przystawką TXRF. Spektrometr mierzy sygnały proporcjonalne do natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastków występujących w próbce, które są następnie przeliczane na stężenia tych pierwiastków. Urządzenie cechowane jest próbkami o znanej zawartości badanych pierwiastków, a technika tzw. standardu wewnętrznego, to jest dodatku znanej ilości pierwiastka niewystępującego w próbce, zapewnia niezależność wyniku analizy od szeregu czynników zakłócających, zwłaszcza zmiennej ilości analizowanego materiału. Pomiar składu monety poprzez pobranie niewielkiej próbki i jej rozpuszczenie, a następnie pomiar uzyskanego z niej roztworu eliminuje dwie niedogodności związane z metodą XRF: silną zależność mierzonego sygnału od zmian kształtu próbki oraz zależność od zmian składu chemicznego próbki, gdy nie jest tzw. próbką „cienką”.

Obiekty muzealne nie mogą być uszkodzane, stąd np. typowa metoda określania próby złota czy próby srebra z użyciem kamienia probierczego nie znajduje współczesnie uznania. Może jednak być zaakceptowana metoda pobrania mikroilości materiału monety poprzez otarcie jej o gładki kawałek kwarcu, wyżej wspomniany reflektor w metodzie całkowitego odbicia promieniowania X (TXRF). Idea taka została zaproponowana ok. 1993 r. przez specjalistów—analityków zajmujących się rozwojem techniki TXRF w Niemczech, jednak bez odniesienia do monet czy innych zabytków metalowych⁷. Oszacować można, że zdjęta wówczas

⁷ R. K l o c k e n k ä m p e r, *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore–Weinheim 1997 (Chemical Analysis. A Series Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, vol. 140). Podejmowane próby zastosowania tej metody do badania stopów srebra nie zostały opublikowane (R. Klockenkämper i U. Reus, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund — informacja prywatna).

z monety warstewka metalu jest znacznie cieńsza od jednego mikrometra, a jej masa nie przekracza mikrograma. Uzasadnia to stwierdzenie, że taki sposób pobierania jest nową, praktycznie nieniszczącą metodą badania zabytkowych monet. Wykorzystanie zjawiska całkowitego odbicia promieniowania X (TXRF) umożliwia analizę tej mikroilości materiału metodą fluorescencji rentgenowskiej poprzez praktyczne wyeliminowanie tła, głównie rozproszonego promieniowania X. Idea pomiaru metodą TXRF polega na tym, że równoległa wiązka wzbudzonego promieniowania pierwotnego X z lampy rentgenowskiej pada pod bardzo małym kątem na powierzchnię bardzo gładkiej kwarcowej podkładki, na której naniesiono cienką warstwę analizowanej próbki. Kąt padania promieniowania jest tak mały, że promieniowanie pierwotne ulega całkowitemu odbiciu od podkładki, tzn. praktycznie nie występuje rozpraszanie promieniowania X w podkładce, stanowiące źródło tła pomiarowego, które w typowych zastosowaniach metod EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) ogranicza jej czułość i wykrywalność składników próbki. Detektor półprzewodnikowy rejestruje praktycznie tylko promieniowanie X wzbudzone w cienkiej próbce naniesionej na podkładce kwarcowej, a nadto może być umieszczony bardzo blisko próbki, co zwiększa wydajność detekcji. Warstewka badanej próbki na podkładce jest tzw. próbką „cienką”, co ułatwia określenie jej składu metodą fluorescencji rentgenowskiej, bo eliminuje problemy tzw. „efektu matrycy” tej metody analitycznej. Analiza składu śladu stopu monetarnego na reflektorze wiąże się z koniecznością przyjęcia, że znana jest suma stężeń oznaczonych składników stopu. Nie znamy bowiem całkowitej masy próbki, ani nie mamy punktu odniesienia w postaci znanego stężenia wyżej wspomnianego tzw. standardu wewnętrznego.

Należy podkreślić istotne zalety metody TXRF w zastosowaniu do analizy stopów monetarnych. Eliminacja pomocniczych operacji skraca całkowity czas analizy, dzięki czemu można metodę TXRF zaliczyć do technik analitycznych szybkich, a przez to relatywnie niezbyt kosztownych. Czas pobrania próby jest minimalny i w razie konieczności pobranie może być wykonane wprost w muzeum, bez przenoszenia obiektów muzealnych. Potencjalnym źródłem błędów systematycznych w analizie stopów monetarnych przeprowadzonej tą metodą jest założenie, że znamy dostatecznie dokładnie sumę stężeń oznaczonych składników stopu oraz że pobrana próbka z powierzchni monety jest dostatecznie reprezentatywna dla jej charakterystyki, na przykład w porównaniu z informacją o składzie w całej objętości monety. Dlatego wykonano pomiary składu kilku interesujących numizmatycznie monet, głównie dla sprawdzenia przydatności metody TXRF w tej dziedzinie.

4. SPOSÓB POBIERANIA MATERIAŁU, OPIS POMIARU I REZULTATÓW

Do badań otrzymano 6 monet srebrnych — ściślej 5 monet kompletnych i jeden fragment monety. Poniżej przedstawiono ich opis i zaznaczono numery tabel, w których zestawiono wyniki oznaczeń składu stopu monet metodą TXRF.

1. Moneta VII-P-923; denar Władysława Hermana — wynik w tabeli 1.
2. Moneta VII-P-1273; denar Sieciecha z „monogramem” — wynik w tabeli 2.
3. Moneta VII-P-30.018; denar krzyżowy Sieciecha — wyniki w tabelach 3–3A, C.
4. Moneta VII-P-10.928; saski denar krzyżowy z pastorałami — wynik w tabeli 4.
5. Moneta VII-P-1264; saski denar krzyżowy z pastorałem — wynik w tabeli 5.
6. Moneta VII-P-30.019; fragment saskiego denara krzyżowego ze świątynią — wyniki w tabelach 6, 6A, 6B.

W pomiarach składu monet zabytkowych wykonanych w Zakładzie Analiz Radiometrycznych Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wykorzystano zestaw pomiarowy firmy Philips typu PW 1800 złożony z zasilacza WN i dyfrakcyjnej lampy rentgenowskiej z anodą molibdenową, pracującej przy napięciu 55 kV i prądzie 40 mA. Głowica TXRF opracowana przez zespół prof. Wobrauschka z Atominstitut der Österreichischen Universitäten w Wiedniu umożliwiała wzbudzenie promieniowania charakterystycznego pierwiastków w mikroilości analizowanego materiału. Rejestracja promieniowania wykonywana była w powietrzu detektorem półprzewodnikowym Si(Li), chłodzonym ciekłym azotem, o powierzchni około 30 mm² i rozdzielczości energetycznej 170 eV dla linii 6,4 keV (FeKa). Czas zbierania widma promieniowania X wynosił 1500 s. Analizator wielokanałowy współpracujący z zestawem komputerowym umożliwiał rejestrację widma i jego analizę z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania⁸.

Skład każdego obiektu muzealnego oznaczano pobierając z niego mikropróbkę metalu poprzez otarcie monety o kwarcowy reflektor pomiarowy. Moneta nr 3 posłużyła do badań porównawczych. Wykonano dla niej trzy serie pomiarowe techniką TXRF, kolejno serię 8 oznaczeń z różnych miejsc z obrzeża monety, serię 10 kolejnych oznaczeń pobierając materiał z praktycznie jednego miejsca obrzeża oraz serię 10 pomiarów jednego reflektora pomiarowego po naniesieniu nań mikropróbki. Skład fragmentu monety (nr 6) zmierzono podobnie jak pozostałe obiekty, a ponadto wykonano analizę porównawczą odcinając kawałek monety o masie około 2 mg, rozpuszczając go w kwasie azotowym, a następnie analizując skład roztworu techniką TXRF.

Obliczenie stężeń (zawartości) składników stopu w przypadku naniesienia go przez otarcie o gładką powierzchnię kwarcowej podkładki stosowanej w technice TXRF, jak wyżej wspomniano, wymaga przyjęcia, że znana jest suma stężeń oznaczonych składników. W obliczeniach składu stopu monet przyjęto tę sumę równą

⁸ Bliższe dane o metodzie pomiarowej i techniczne o zestawie pomiarowym zamieszczono w pracach: B. Hołyńska, B. Ostachowicz, J. Ostachowicz, A. Ostrowski, J. Ptasinski and D. Węgrzynek, *Multifunctional System for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*, Journal of Trace and Microprobe Techniques, 13 (2), 1995, s. 163–175; B. Hołyńska, J. Najman, B. Ostachowicz, J. Ostachowicz, J. Trąbska, D. Węgrzynek, *Analytical Application of Multifunctional System of EDXRF*, Journal of Trace and Microprobe Techniques, 14, 1996, s. 119–130.

100%, bo w istocie oznaczano wszystkie składniki stopu z wyjątkiem pierwiastków lżejszych od wapnia, występujących w relatywnie niewielkich ilościach. Z uwagi na możliwość powstania pewnego błędu systematycznego obliczenia spowodowanego obecnością pierwiastków lekkich w próbce, wykonano dla jednego obiektu (nr 6) powyżej zasygnalizowane badanie porównawcze. Odcięty fragment monety rozpuszczono w kwasie azotowym i zanalizowano metodą TXRF z dodatkiem standardu wewnętrznego. Wyniki porównano z zastosowaną w niniejszej pracy techniką pocierania i obliczeniami dla 100% sumy składników. Uzyskano wyniki zgodne w granicach błędu metody. Niemniej w przypadkach, gdy sumaryczna zawartość lekkich pierwiastków w stopie staje się znacząca — ich pominięcie może prowadzić do systematycznego zawyżenia wyników oznaczeń pozostałych składników.

Szczegółowe wyniki analiz w postaci procentowych zawartości pierwiastków o liczbie porządkowej powyżej 18 zestawiono kolejno w tabelach 1–6. Oszacowano niepewności pomiarowe zarówno związane z samą metodą analityczną, to jest powtarzalność i granicę wykrywalności na przykładzie próbek z monety nr 3, jak i niepewności pomiarowe związane z pobraniem próbki stopu z przypadkowych miejsc na powierzchni monety.

W dyskusji wyników wykorzystano średnie arytmetyczne wyników oznaczeń, również zamieszczone w tabelach. Wyniki oznaczeń przedstawiono również w formie rysunków korelacji zawartości par pierwiastków Cu–Ag, Zn–Cu, Fe–Ag, Bi–Ag, Au–Ag, Hg–Ag i Au–Fe.

5. WYNIKI ANALIZ

Tabela 1. Moneta VII–P– 923, denar Władysława Hermana.
Dwa oznaczenia z brzegu monety (ponad i pod wizerunkiem — głową)

Pierwiastek	Wynik 1 ponad głową [%]	Wynik 2 poniżej głowy [%]	Średnia [%]
Ag	93,8	93,3	93,6
Cu	3,4	3,7	3,6
Mn	<LLD	<LLD	<LLD
Fe	0,1	0,1	0,1
Zn	0,01	0,02	0,02
As	0,08	0,09	0,09
Au	0,03	0,04	0,04
Hg	0,02	0,02	0,02
Pb	2,4	2,7	2,6
Bi	0,06	0,04	0,05

<LLD — poniżej granicy wykrywalności (por. dane w tabeli 3B)

Tabela 2. Moneta VII– P–1273; denar krzyżowy Sieciecha z „monogramem”.
1 — krawędź, 2 — w tym samym miejscu, 3 — krawędź po przeciwnej stronie

Pierwiastek	Wynik 1 [%]	Wynik 2 [%]	Wynik 3 [%]	Średnia [%]
Ag	88,8	89,9	87,5	88,7
Cu	10,2	8,8	11,3	10,1
Mn	<LLD	<LLD	0,03	<LLD
Fe	0,1	0,07	0,2	0,1
Zn	0,03	0,04	0,07	0,05
As	0,03	0,05	0,03	0,04
Au	0,03	0,04	0,02	0,03
Hg	0,02	0,02	0,04	0,03
Pb	0,7	1,0	0,6	0,8
Bi	<LLD	0,04	<LLD	<LLD

<LLD — poniżej granicy wykrywalności

Tabela 3. Moneta VII–P–30.018, denar krzyżowy Sieciecha.
Osiem oznaczeń z brzegów srebrnej monety (z przypadkowo wybranych miejsc z obrzeża)

Nr	Pierwiastek [%]									
	Ag	Cu	Mn	Fe	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
1	82,2	9,8	<LLD	1,6	3,7	0,08	0,38	0,03	1,8	0,07
2	85,7	8,4	<LLD	0,9	2,9	0,07	0,40	0,03	1,5	0,06
3	84,2	10,0	<LLD	1,2	1,6	0,08	0,35	0,02	1,4	0,07
4	83,1	10,4	<LLD	2,0	1,8	0,06	0,34	0,08	1,2	0,03
5	86,3	7,6	<LLD	0,5	3,3	0,07	0,37	0,02	1,7	0,06
6	83,5	12,1	<LLD	1,7	3,4	0,07	0,30	0,02	1,7	0,07
7	85,2	9,1	<LLD	0,9	2,8	0,06	0,34	0,03	1,4	0,06
8	84,5	9,3	<LLD	1,6	2,7	0,06	0,35	0,03	1,3	0,07
Średnia	84,3	9,6	<LLD	1,3	2,8	0,07	0,35	0,03	1,5	0,06
Zakres zmian	82,2– 86,4	7,6– 12,1	–	0,5– 2,0	1,6– 3,7	0,06– 0,08	0,30– 0,40	0,02– 0,08	1,2– 1,8	0,03– 0,07
s	1,4	1,4	–	0,5	0,7	0,01	0,03	0,02	0,2	0,01

s — odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia obliczone z wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n - 1}}$$

gdzie n — liczba oznaczeń (tu n=8), x_i — wynik i-tego oznaczenia,
 x_{sr} — średnia arytmetyczna oznaczeń

LLD (*Lower Limit of Detection*) — granica wykrywalności zdefiniowana jako stężenie odpowiadające sygnałowi równemu 3–krotnemu pierwiastkowi z wartości tła pomiarowego. Wartość LLD zależy od czasu t wykonywania pomiaru. W tabeli podano wartości dla t=1500 s.

Tabela 3A. Moneta VII-P-30.018. denar krzyżowy Sieciecha.
 Dziesięć oznaczeń z jednego miejsca na obrzeżu srebrnej monety (oszacowanie efektu pierwszej i następujących, głębszych warstwek metalu przenoszonych na reflektor)
 s — odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia

Nr	Pierwiastek [%]									
	Ag	Cu	Mn	Fe	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
1	84,9	9,6	0,03	0,3	3,0	0,06	0,41	0,02	1,6	0,06
2	83,5	10,3	0,10	0,5	3,2	0,05	0,39	<0,01	1,8	0,08
3	84,5	9,7	0,04	0,4	3,2	0,09	0,38	0,02	1,5	0,07
4	83,7	8,9	0,09	1,3	2,9	0,08	0,40	0,03	1,6	0,08
5	83,4	10,8	0,03	0,5	3,1	0,06	0,40	0,02	1,6	0,05
6	84,7	7,1	0,10	0,5	3,6	0,06	0,44	0,05	1,9	0,07
7	85,2	9,2	0,03	0,2	3,1	0,07	0,41	0,02	1,6	0,06
8	87,5	6,5	0,06	0,3	3,0	0,07	0,41	0,03	1,8	0,08
9	84,8	9,6	0,02	0,2	3,2	0,08	0,39	0,02	1,6	0,07
10	84,4	9,6	0,02	0,2	3,3	0,08	0,38	0,02	1,6	0,07
Średnia	84,7	9,1	0,05	0,44	3,2	0,07	0,40	0,03	1,7	0,07
Zakres zmian	83,4–87,5	6,5–10,8	0,02–0,10	0,2–1,3	2,9–3,6	0,05–0,09	0,38–0,44	0,02–0,05	1,5–1,9	0,05–0,08
s	1,2	1,3	0,03	0,33	0,2	0,01	0,02	0,01	0,13	0,01

Tabela 3B. Moneta VII-P-30.018. denar krzyżowy Sieciecha.
 Dziesięć oznaczeń materiału z monety naniesionego jednorazowo na reflektor kwarcowy
 — szacowanie powtarzalności oznaczenia metodą TXRF
 s — odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia

Nr	Pierwiastek [%]									
	Ag	Cu	Mn	Fe	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
1	84,7	8,47	0,024	1,77	2,53	0,076	0,36	0,030	1,48	0,07
2	84,7	8,41	0,017	1,84	2,52	0,073	0,37	0,033	1,45	0,09
3	84,3	8,58	0,036	1,79	2,54	0,077	0,37	0,033	1,49	0,09
4	84,5	8,56	0,034	1,78	2,51	0,066	0,37	0,036	1,48	0,07
5	84,5	8,49	0,024	1,70	2,52	0,059	0,37	0,035	1,49	0,07
6	84,8	8,31	0,022	1,64	2,50	0,061	0,36	0,025	1,45	0,08
7	84,6	8,39	0,027	1,70	2,53	0,072	0,36	0,029	1,46	0,08
8	84,6	8,40	0,035	1,77	2,50	0,073	0,38	0,043	1,48	0,08
9	84,6	8,92	0,023	1,83	2,32	0,065	0,37	0,042	1,33	0,08
10	84,5	8,50	0,019	1,95	2,55	0,070	0,36	0,029	1,48	0,09
Średnia	84,6	8,50	0,026	1,78	2,50	0,069	0,37	0,034	1,46	0,08
Zakres zmian	84,3–84,8	8,31–8,92	0,017–0,036	1,64–1,95	2,32–2,55	0,059–0,077	0,36–0,38	0,025–0,042	1,33–1,49	0,07–0,09
s	0,14	0,17	0,007	0,09	0,07	0,006	0,007	0,006	0,05	0,008
LLD	0,45	0,021	0,017	0,015	0,017	0,009	0,017	0,020	0,024	0,034

Tabela 3C. Moneta VII–P–30.018, denar krzyżowy Sieciecha.

Porównanie trzech serii wyników; oszacowanie powtarzalności oznaczenia metodą TXRF

Seria	Pierwiastek [%]									
	Ag	Cu	Mn	Fe	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
Pomiar ośmiokrotny z 8 miejsc na obrzeżu (próbkiowanie powierzchni monety)										
Średnia	84,3	9,6	<LLD	1,3	2,8	0,07	0,35	0,03	1,5	0,06
Zakres zmian	82,2– 86,4	7,6– 12,1	–	0,5– 2,0	1,6– 3,7	0,06– 0,08	0,30– 0,40	0,02– 0,08	1,2– 1,8	0,03– 0,07
s	1,4	1,4	–	0,5	0,7	0,01	0,03	0,02	0,2	0,01
Pomiar dziesięciokrotny z okolicy jednego miejsca (próbkiowanie w głąb monety)										
Średnia	84,7	9,1	0,05	0,44	3,2	0,07	0,40	0,03	1,7	0,07
Zakres zmian	83,4– 87,5	6,5– 10,8	0,02– 0,10	0,2 – 1,3	2,9– 3,6	0,05– 0,09	0,38– 0,44	0,02– 0,05	1,5– 1,9	0,05– 0,08
s	1,2	1,3	0,03	0,33	0,2	0,01	0,02	0,01	0,13	0,01
Pomiar dziesięciokrotny techniką TXRF jednego reflektora (jednokrotne próbkiowanie stopu)										
Średnia	84,6	8,50	0,026	1,78	2,50	0,069	0,37	0,034	1,46	0,08
Zakres zmian	84,3– 84,8	8,31– 8,92	0,017– 0,036	1,64– 1,95	2,32– 2,55	0,059– 0,077	0,36– 0,38	0,025– 0,042	1,33– 1,49	0,07– 0,09
s	0,14	0,17	0,007	0,09	0,07	0,006	0,007	0,006	0,05	0,008
LLD	0,45	0,021	0,017	0,015	0,017	0,009	0,017	0,020	0,024	0,034

s — odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia

LLD — granica wykrywalności

Tabela 4. Moneta VII– P–10.928, saski denar krzyżowy z pastorałami.
Dwa oznaczenia z brzegu monety (ponad i pod wizerunkiem pastorału)

Pierwiastek	Wynik 1 ponad pastorałem [%]	Wynik 2 poniżej pastorału [%]	Średnia [%]
Ag	89,2	90,8	90,0
Cu	7,5	5,7	6,6
Mn	<LLD	<LLD	<LLD
Fe	0,37	0,45	0,41
Zn	0,80	0,83	0,82
As	0,08	0,08	0,08
Au	<LLD	<LLD	<LLD
Hg	0,02	0,02	0,02
Pb	1,9	2,0	2,0
Bi	0,04	0,04	0,04

<LLD — poniżej granicy wykrywalności

Tabela 5. Moneta VII-P-1264, saski denar krzyżowy z pastorałem.
Dwa oznaczenia z brzegu monety (ponad i pod wizerunkiem pastorała)

Pierwiastek	Wynik 1 ponad pastorałem [%]	Wynik 2 poniżej pastorała [%]	Średnia [%]
Ag	85,9	88,9	87,4
Cu	10,8	8,2	9,5
Mn	<LLD	<LLD	<LLD
Fe	0,3	0,5	0,4
Zn	0,30	0,23	0,27
As	0,05	0,06	0,07
Au	0,17	0,16	0,17
Hg	0,09	0,13	0,11
Pb	2,0	1,6	1,8
Bi	0,30	0,25	0,28

<LLD — poniżej granicy wykrywalności

Tabela 6. Moneta VII-P-30.019, fragment saskiego denara krzyżowego ze świątynią.
Cztery oznaczenia: 1 — krawędź, 2 — czubek odłamka, 3 — powierzchnia ok. środka,
4 — brzeg po obcięciu skrawka

Pierwiastek	Wynik 1 [%]	Wynik 2 [%]	Wynik 3 [%]	Wynik 4 [%]	Średnia [%]
Ag	90,6	92,3	90,8	90,7	91,1
Cu	5,5	5,2	6,2	6,9	5,9
Mn	0,03	0,04	0,06	0,02	0,04
Fe	0,45	0,43	0,56	0,45	0,47
Zn	0,07	0,03	0,03	0,03	0,04
As	<LLD	<LLD	<LLD	0,01	<LLD
Au	0,12	0,12	0,11	0,10	0,11
Hg	1,1	0,3	0,14	0,13	0,4
Pb	0,35	0,23	0,31	0,28	0,30
Bi	1,1	0,95	1,1	1,2	1,1
Ca	0,35	0,31	0,46	0,37	0,33
Ti	0,24	0,08	0,17	0,16	0,12
Ni	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Cr	0,10	0,12	0,18	0,08	0,12

<LLD — poniżej granicy wykrywalności

LLD wynosi odpowiednio: 0,09% As, 0,13% Ca, 0,009% Ti, 0,013% Ni, 0,017% Cr;
dla pozostałych pierwiastków por. dane z Tabeli 3B

Tabela 6A. Moneta VII-P-30.019, fragment saskiego denara krzyżowego ze świątynią.
Trzy oznaczenia roztworu z 2 mg fragmentu odciętego z brzegu, rozpuszczonego w HNO₃ + H₂O₂ (2:1); odciętemu fragmentowi odpowiada wynik nr 4 z Tabeli 6

Pierwiastek	Wynik 1 [%]	Wynik 2 [%]	Wynik 3 [%]	Średnia [%]	Granica wykrywalności, LLD [%]
Ag	90,4	91,6	91,9	91,3	0,43
Cu	7,5	6,6	6,5	6,9	0,038
Mn	0,03	0,04	0,03	0,03	0,016
Fe	0,38	0,36	0,28	0,34	0,013
Zn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,010
As	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	0,007
Au	0,06	<LLD	0,01	0,02	0,011
Hg	0,01	0,01	<LLD	0,01	0,009
Pb	0,27	0,24	0,22	0,24	0,015
Bi	1,2	1,1	1,0	1,1	0,023
Ca	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	0,13
Ti	0,05	<0,04	<0,04	<LLD	0,009
Ni	0,03	0,03	0,03	0,03	0,013
Cr	0,13	0,13	0,09	0,12	0,017

Tabela 6B. Moneta VII-P-30.019, fragment saskiego denara krzyżowego ze świątynią.
Porównanie oznaczeń z roztworu z 2 mg fragmentu odciętego z brzegu, wyniku nr 4 uzyskanego przez otarcie monetą z miejsca odcięcia, wyniku średniego z 4 różnych miejsc powierzchni monety

Pierwiastek	Wynik – średnia dla roztworu [%]	Wynik – oznaczenie nr 4 – otarcie [%]	Wynik – średnia z 4 miejsc powierzchni [%]
Ag	91,3	90,7	91,1
Cu	6,9	6,9	5,9
Mn	0,03	0,02	0,04
Fe	0,34	0,45	0,47
Zn	0,03	0,03	0,04
As	<LLD	0,01	<LLD
Au	0,02	0,10	0,11
Hg	0,01	0,13	0,4
Pb	0,24	0,28	0,30
Bi	1,1	1,2	1,1
Ca	<LLD	0,2	0,33
Ti	<LLD	<LLD	0,12
Ni	0,03	0,03	0,03
Cr	0,12	0,08	0,12

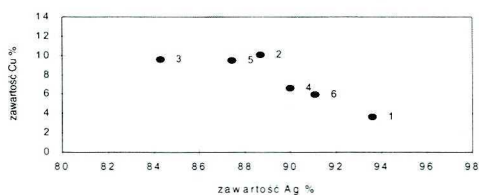
Poniżej, na rysunkach 1–8 wskazano korelacje wyników oznaczeń par pierwiastków, kolejno Cu–Ag, Zn–Cu, Fe–Ag, Pb–Ag, Bi–Ag, Au–Ag, Hg–Ag i Au–Fe w badanych monetach. Numeracja punktów na rysunkach odpowiada numerom przypisanym monetom w spisie. W ocenie stopnia korelacji wyników należy uwzględnić wielkość niepewności oznaczenia radiometrycznego, którego oszacowanie przedstawiono w tabeli 3C i ponownie przytoczono poniżej:

	Pierwiastek [%]									
	Ag	Cu	Mn	Fe	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
s precyz.	0,14	0,17	0,007	0,09	0,07	0,006	0,007	0,006	0,05	0,008
s powt.	1,2	1,3	0,03	0,33	0,2	0,01	0,02	0,01	0,13	0,01
LLD	0,45	0,021	0,017	0,015	0,017	0,009	0,017	0,020	0,024	0,034

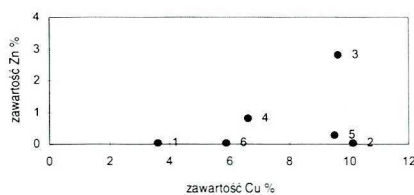
s — odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia; LLD — granica wykrywalności

* * *

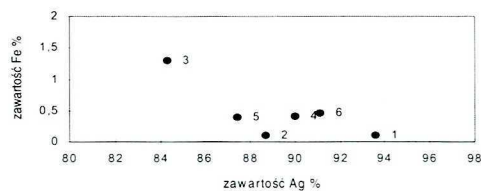
Korelacje zawartości niektórych pierwiastków w monetach oznaczonych metodą TXRF:



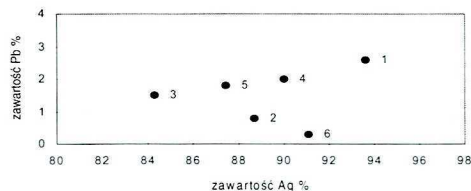
Rys. 1. Korelacja zawartości Cu – Ag



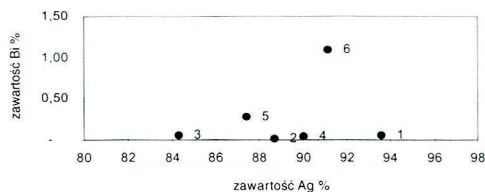
Rys. 2. Korelacja zawartości Zn – Cu



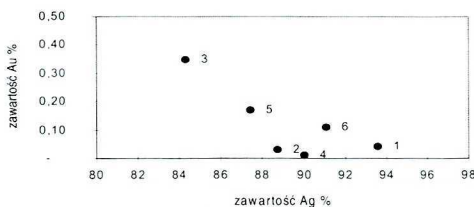
Rys. 3. Korelacja zawartości Fe – Ag



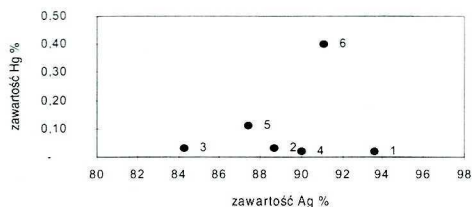
Rys. 4. Korelacja zawartości Pb – Ag



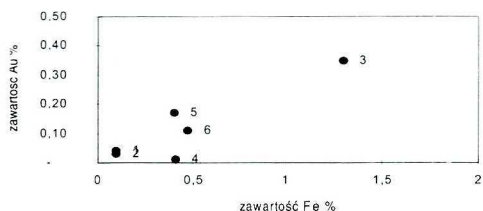
Rys. 5. Korelacja zawartości Bi – Ag



Rys. 6. Korelacja zawartości Au – Ag



Rys. 7. Korelacja zawartości Hg – Ag



Rys. 8. Korelacja zawartości Au – Fe

6. Dyskusja wyników

Dane zestawione w tabelach 1–6B zilustrowane rysunkami 1–8, dotyczące składu stopu sześciu monet zabytkowych udostępnionych przez Gabinet Numizmatyczny Muzeum Narodowego w Krakowie, pozwalają sformułować poniższe uwagi.

I. Analiza składu kolejnych monet wykazała, co następuje:

1. Najwyższą zawartość srebra (ok. 93,6% Ag) stwierdzono w denarze Władysława Hermana (nr 1), w fragmencie monety (nr 6) zaobserwowano 91,1%, w denarze krzyżowym z pastorałami (nr 4) natomiast 90%. Denar Sieciecha z „monogramem” (nr 2) charakteryzuje zawartość srebra 88,7%, a denar krzyżowy Sieciecha (nr 3) ma najniższą zawartość — ok. 84,3% srebra.

2. Zawartość miedzi rośnie wraz z obniżaniem próby srebra tak, jak w typowych stopach srebra. Dobra korelacja ujemna Ag–Cu występuje dla wszystkich obiektów z wyjątkiem denara krzyżowego Sieciecha (nr 3), gdzie znacząco mniejsza niż można by oczekiwać zawartość Cu jest kompensowana podwyższoną zawartością Zn i Fe.

3. Zawartość cynku (0–3% Zn) jest dodatnio skorelowana z zawartością miedzi w monetach nr 4 i 3 (w saskim denarze krzyżowym z pastorałami i denarze krzyżowym Sieciecha), co sugeruje stapianie ze srebrem stopów Cu–Zn (mosiądzów). Mimo dość wysokiej zawartości miedzi, niską zawartością cynku charakteryzują się denar Sieciecha z „monogramem” (nr 2) i saski denar krzyżowy z pastorałem (nr 5). Może to wskazywać na inne pochodzenie lub inną technologię produkcji stopu monetarnego niż pozostałych obiektów.

4. Zawartość żelaza (0–1,3% Fe) obniża się wraz ze wzrostem próby srebra w monecie i jest dość dobrze ujemnie skorelowana z zawartością srebra. Denar krzyżowy Sieciecha (nr 3) wyróżnia się najwyższą zawartością żelaza.

5. W badanych monetach obserwuje się znaczącą zawartość ołowiu, rzędu 2% Pb, od najwyższej w denarze Władysława Hermana (nr 1) — 2,6% Pb do 1,5% Pb w denarze krzyżowym Sieciecha (nr 3). Jest ona dodatnio skorelowana z zawartością srebra. Wyjątkiem jest fragment monety srebrnej: ma tylko ok. 0,3% Pb. Jest to zresztą nie jedyna różnica składu fragmentu w porównaniu z kompletnymi monetami. Zwraca uwagę relatywnie wysoka zawartość w nim bizmutu rzędu 1%, gdy w kompletnych monetach stwierdzono tylko 0–0,3% Bi.

6. Zawartość złota jest ujemnie skorelowana z próbą srebra — im wyższa zawartość srebra, tym niższa złota. Zawartość złota jest śladowa (0,01–0,04% Au) w denarach: Władysława Hermana (nr 1), z pastorałami (nr 4) oraz Sieciecha z „monogramem” (nr 2); we fragmencie monety jest wyższa — ok. 0,11% Au. Denar krzyżowy z pastorałem (nr 5) zawiera 0,17% Au, a denar krzyżowy Sieciecha — najwięcej, bo 0,35% Au, przy dość niskiej próbie srebra (84% Ag).

Zauważalne obniżenie zawartości złota w roztworze z odłamka fragmentu (tabela 6B) jest spowodowane niepełnym rozpuszczeniem złota w zastosowanym do analizy kwasie azotowym.

7. Zawartość rtęci jest raczej śladowa (0,01–0,04% Hg) z wyjątkiem fragmentu monety, gdzie na powierzchni brzegu monety sięga nawet 1% Hg. Może to wskazywać np. na pierwotne lub wtórne stosowanie amalgamatów w przypadku tej monety. Relatywnie wysoka zawartość rtęci (0,11% Hg) w denarze krzyżowym z pastorałem (nr 5) może wiązać się ze znaczącą w niej ilością złota — być może wprowadzoną w formie amalgamatu.

Brak rtęci w roztworze w kwasie azotowym skrawka fragmentu monety (nr 6 — tabela 6B) jest zapewne spowodowany ubytkiem rtęci w procesie rozpuszczania na gorąco próbki stopu monety. Warto zwrócić tu uwagę na fakt, iż tzw. „mokra” analiza chemiczna może prowadzić do błędów systematycznych na skutek ucieczki względnie lotnych składników próbki — na przykład rtęci.

II. Korelacje zawartości par pierwiastków przedstawione na rysunkach 1–8 wskazują na podobieństwa technologii etc. badanych obiektów. Znacznie bardziej interesujące są odstępstwa od tych korelacji wskazujące na istotne różnice w kompozycji stopu monetarnego — być może inne pochodzenie obiektów.

1. Zdecydowanie różniącym się od innych obiektem jest fragment denara krzyżowego ze świątynią (nr 6). Wykazuje on podwyższoną relatywnie zawartość bizmutu, rtęci, złota i wyraźnie niższą zawartość ołowiu. Nie wyróżnia się natomiast nietypową zawartością cynku czy miedzi.

2. Odbiega też od pozostałych obiekt nr 3, to jest denar krzyżowy Sieciecha, nr P–30.018. Wykazuje on relatywnie zaniżoną zawartość Cu, a silnie podwyższoną Zn — tak, jakby stop monetarny był wytapiany ze srebra z mosiądzem, zamiast z miedzią czystą. Wyraźnie wyższa jest w tej monecie zawartość żelaza (średnio 1,3% Fe) oraz znacząco zawartość złota (0,35% Au).

3. W saskim denarze z pastorałami (nr 4) nieco wyższa niż oczekiwana jest zawartość Zn. Natomiast w denarze Sieciecha z „monogramem” (nr 2) od oczekiwania odbiega podwyższona zawartość Cu i o tyle obniżona zawartość Pb, być może spowodowana nietypowym przebiegiem procesu oczyszczania stopu.

4. Zawartość złota w badanych monetach jest skorelowana z zawartością żelaza, zwłaszcza dla denarów polskich (nr 1, 2, 3 — Władysława Hermana i oba Sieciecha). Na tej samej linii korelacji leży też punkt odpowiadający monecie nr 6 (fragment denara krzyżowego ze świątynią). Badane saskie denary (nr 4, 5, 6) charakteryzują się jednak dość stałą zawartością żelaza przy różnej zawartości złota. Jest to interesujące zróżnicowanie obu grup monet: polskich i saskich.

Na zakończenie należy podkreślić, że uwagi wyżej poczynione oparte są w zasadzie wyłącznie na danych liczbowych z analiz składu monet, w oderwaniu od innych danych istotnych w numizmatyce.

III. Wnioski dotyczące metody pomiarowej.

1. Istotnym wnioskiem jest możliwość wykorzystania techniki TXRF (całkowitego odbicia promieniowania X) do szybkich, praktycznie nieniszczących analiz składu monet srebrnych (jak również miedzianych, złotych). Technika ta, jak wyżej przedstawiono, polega na przeniesieniu przez otarcie monety o bardzo gładką powierzchnię reflektora kwarcowego nieznaczej, rzędu 1 mg, ilości metalu z badanej monety, a następnie na pomiarze składu tego śladu metalu na reflektorze. Możliwe jest określenie równoczesne stężeń do kilkunastu pierwiastków o liczbie porządkowej Z powyżej 19 (cięższych od potasu) w przypadku pomiarów wykonywanych w powietrzu.

2. Zastosowanie techniki TXRF do badania składu zabytkowych monet wymagało sprawdzenia przydatności metody.

W tabeli 6 zestawiono wyniki analiz z powierzchni fragmentu monety srebrnej oznaczonej VII-P-30.019 (4 punkty pomiaru). W tabeli 6A przedstawiono wynik trzykrotnej analizy rozpuszczonego w kwasie małego ścinka metalu z tego fragmentu — a więc wynik pomiaru składu uśrednionego po przekroju monety. Porównanie obu tych wyników (tabela 6B) wykazuje, że skład powierzchni monety dostatecznie dokładnie odwzorowuje skład całej monety.

3. W tabelach 3, 3A, 3B i 3C zestawiono wyniki wielokrotnych analiz dla jednej monety, denara krzyżowego Sieciecha. W tabeli 3 zamieszczono oznaczenia z ośmiu miejsc na otoku tej monety. W tabeli 3A zestawiono oznaczenia 10-krotne w przybliżeniu z jednego miejsca tej monety — czyli wyniki badań powtarzalności oznaczeń kolejnych warstw stopu z jednego miejsca. Otrzymano zbliżone wartości średnich oraz odchyłeń standardowych s wyników oznaczeń dla obu serii pomiarowych z wyjątkiem żelaza. Nieco niższe wartości odchylenia standardowego oznaczenia złota, cynku i ołowiu zaobserwowano dla serii pomiarów z jednego miejsca monety. Można stąd wnioskować, że dla monet takiego typu jak badana przy stosowaniu techniki TXRF miejsce pobrania próbki nie jest zbyt istotne. Rozproszenie wyników oznaczeń wielokrotnych spowodowane zmiennością składu monety i powtarzalnością metody TXRF jest znaczące. Powtarzalność pojedynczego pomiaru techniką TXRF pokazana jest w tabeli 3B. Sama technika oznaczeń charakteryzuje się, jak widać na zestawieniu w tabeli 3C, kilkakrotnie niższym rozrzutem wyników w porównaniu z wynikami oznaczeń z materiału pobranego z różnych miejsc monety (tabela 3A, 3B).

Ujawnia to istotny problem w analizie składu monet zabytkowych. Pojedyncze oznaczenie jakąś metodą składu stopu monety czy to powierzchniowe, czy to z głębi monety jest przybliżoną informacją o przeciętnym składzie całej monety (por. też Aneks). Podwyższenie dokładności oznaczenia wymagałoby poszukiwania średniej po całej objętości monety, co mogłoby być niewykonalne bez jej uszkodzenia lub zbyt kosztowne.

Zdaje się to wskazywać na ograniczone możliwości interpretacyjne określenia zawartości głównych składników stopu monety. Taka analiza może mieć znaczenie głównie do grupowania obiektów numizmatycznych w klasy o zbliżonych rodzajach stopów, co może sugerować zbliżone technologie czy źródła surowca. W tej sytuacji znacząca może być informacja o domieszkach w stopach, np. rtęci, bizmutu, cynku, itp.; może być to dodatkową przesłanką określenia pochodzenia surowca, selekcji obiektów o wątpliwym pochodzeniu itp. — ale też o zabiegach konserwatorskich, które mogły w istotny sposób zmodyfikować skład stopu monety, zwłaszcza jej powierzchni. Technika TXRF, jak zaprezentowano, dostarcza dostatecznie dokładnej informacji o zawartości tych dodatków stopowych.

4. Reasumując, można stwierdzić co następuje:

Analiza składu monet zabytkowych techniką TXRF z użyciem reflektora kwarcowego jako swoistego kamienia probierczego spełnia dwa istotne warunki: praktycznie nie uszkadza obiektu muzealnego i wydaje się być dostatecznie dokładna dla celów badawczych z zakresu numizmatyki. Dostarcza danych o składnikach głównych i domieszkach w stopach monetarnych, co może ułatwić identyfikację obiektów. Ponadto jest to technika analityczna szybka i przez to relatywnie niezbyt kosztowna. Czas pobrania próby jest minimalny i w razie konieczności pobranie może być wykonane wprost w muzeum bez przenoszenia obiektów muzealnych. Czas wykonania samej analizy nie przekracza 1–2 godzin (oznaczenie trzykrotne) nie licząc czynności przygotowawczych, etc.

7. OKIEM NUMIZMATYKA — Dyskusji wyników dalszy ciąg

Powtarzanie pomiarów pokazuje, że metoda jest stosunkowo precyzyjna, a różnice wyników badań jednego obiektu z punktu widzenia numizmatyka są nieistotne. W przypadku oznaczeń przedstawionych w tabeli 3A, dotyczących próbek pobieranych coraz głębiej z jednego miejsca monety, zestawienie wyników pozwala stwierdzić, że moneta ta nie była poddawana zabiegom, mającym poprawić jej wygląd i jest wykonana ze stosunkowo jednorodnego metalu. Dotyczy to, rzecz jasna, tylko tej monety.

Owa moneta budzi oczywiście największe zainteresowanie: jest to bowiem denar krzyżowy Sieciecha (nr 3). Jego identyfikacja była możliwa dzięki rozpoznaniu na nim odcisku stempla użytego również do wyrobu monet z imieniem palatyna. Nowe badanie potwierdziło obserwację A. Kędzierskiego o wysokiej zawartości cynku, ale wykazało ponadto nierejestrowany w tej grupie monet stosunkowo wysoki udział złota. Nb., wobec stałej obecności złota w obecnych analizach, jego całkowity brak w analizach wykonanych dla A. Kędzierskiego budzi niepokój. Częste występowanie złota w monetach srebrnych sprzed połowy XIX w. jest wszak ogólnie znane⁹. Widać też duże różnice między metalem denara Sieciecha z „monogramem” (nr 2), przez S. Suchodolskiego wiązanej z ośrodkiem

⁹ Por. choćby dużą serię oznaczeń: U. Z w i c k e r, N. und Z. G a l e, *Metallographische, analytische und technologische Untersuchungen sowie Messungen der Bleiisotope an Otto-Adelheid-*

krakowskim, a kruszcem denara krzyżowego związanego z płocką emisją palatyna (nr 3). Denar z „monogramem” ma wyższą próbę, podobną zaś relację Ag/Cu, więcej też zawiera bizmutu, mniej natomiast żelaza, cynku i ołowiu — to kosztem tych składników moneta ma więcej srebra. Wolno więc stwierdzić, że kruszec użyty do wybicia „południowych” i „północnych” monet Sieciecha był innego pochodzenia, niezależnie od przypuszczenia, że do obniżenia próby srebra w denarze krzyżowym Sieciecha użyty został mosiądz zamiast miedzi. Sądząc z wyników publikowanych przez A. Kędzierskiego, stale wykazujących wysoki udział cynku, był to sposób przyjęty w tej mennicy. Niewykluczone, że zjawisko to będzie mogło służyć w przyszłości jako pomocnicze wskazanie denarów krzyżowych mazowieckiego pochodzenia.

Autorzy analizy dostrzegają zdecydowaną odmienność monety nr 6. Zjawisko to nie powinno dziwić. Denar krzyżowy typu I bowiem, jako jedyna z badanych tutaj monet, został z prawdopodobieństwem graniczącym z pewnością wybity ze srebra świeżo pozyskanego z rudy, najpewniej z Rammelsbergu lub okolicy. Późne denary krzyżowe z pastorałem powstały już w okresie wyczerpywania złóż hercyńskich dostępnych dla ówczesnej techniki, toteż w ich tworzywie wolno spodziewać się pagamentu zmieszanego z przedmiotów różnego pochodzenia. Domysł o obcym pochodzeniu kruszcu niektórych denarów krzyżowych, i to z okresu rozkwitu ich emisji, był już wysuwany w literaturze¹⁰. Być może potwierdza ten domysł znaczna różnica w zawartości bizmutu i złota w obu denarach z pastorałem (nr 4 i 5).

Oczywiście, prezentowana metoda nie odpowiada na wszystkie pytania, które numizmatyk chciałby zadać fizykowi. Problem niejednorodności kruszcu monet wymaga znacznej ostrożności w korzystaniu z niej. Można też oczywiście wskazać przypadki znacznie bardziej wszechstronnych badań metalograficznych — ale wspomniana na początku bariera finansowa skłania do ograniczania kwestionariusza. Przedstawiony tu przykład jest, jak się wydaje, zachęcający. Wraz z wyczerpywaniem się kopalnych źródeł numizmatyki — a nie jest to, jak sądzimy, perspektywa odległa — sięgnięcie do tego rodzaju intensywnych badań zasobów zabytkowych monet będzie coraz potrzebniejsze. W naszej sytuacji jednak nie wystarczy zadać pytanie, trzeba jeszcze być w stanie zrozumieć odpowiedź. Wymaga to od numizmatyków znacznych wysiłków w kierunku przyswojenia aparatu pojęciowego nauk przyrodniczych, ale wolno też oczekiwać od drugiej strony przemyślenia używanych kodów. Opracowanie z Akademii Górniczo-Hutniczej wyraźnie wychodzi naprzeciw temu oczekiwaniu.

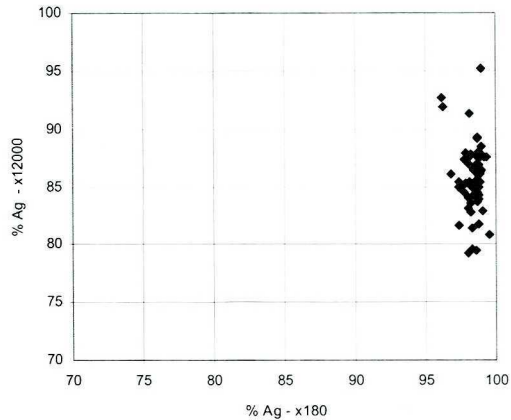
Pfennigen und Vergleichsmünzen meist aus dem 9.–11. Jahrhundert, [w:] G. H a t z, V. H a t z, U. Z w i c k e r, N. und Z. G a l e, *Otto-Adelheid-Pfennige. Untersuchungen zu Münzen des 10./11. Jahrhunderts*, Stockholm-London 1991 (Commentationes de nummis saeculorum IX-XI in Suecica repertis. Nova series 7), s. 79–94. Na ok. 200 monet (najpóźniejsza z 1849 r.) okazy niewykazujące choćby śladów złota należą do wyjątków.

¹⁰ U. Z w i c k e r e.a., *o.c.*, s. 76, wyrażają taką sugestię w odniesieniu do dwóch denarów krzyżowych, CNP 407 i 400, ze względu na nietypową zawartość izotopów ołowiu.

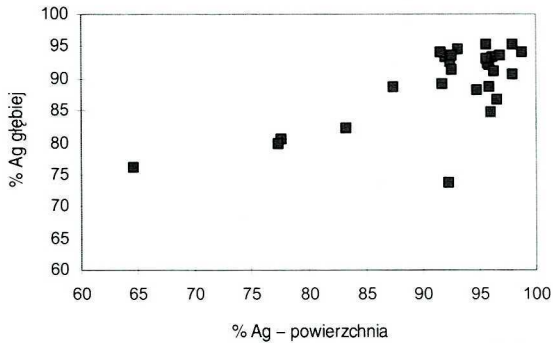
ANEKS

Porównanie wyników oznaczenia srebra w kwartnikach śląskich na podstawie pracy Suchodolskiego, *Skarb z Ostrowa Lednickiego i problem kwartników śląskich*¹¹.

Wyniki analiz składu chemicznego monet srebrnych — kwartników śląskich wykonane w Centralnym Laboratorium Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Warszawie metodą EDS, spektrometr EDAX PV 9800.

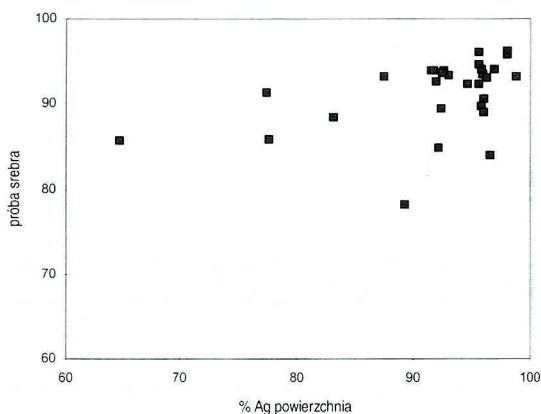


Wykres A1. Korelacja wyników oznaczeń srebra dla dwóch różnych głębokości penetracji ($\times 180$ i $\times 12000$) w monetach srebrnych ze skarbu z Ostrowa Lednickiego (monety prawdopodobnie po konserwacji); pominięto dane dla monet nr 8, 55. [k 1]

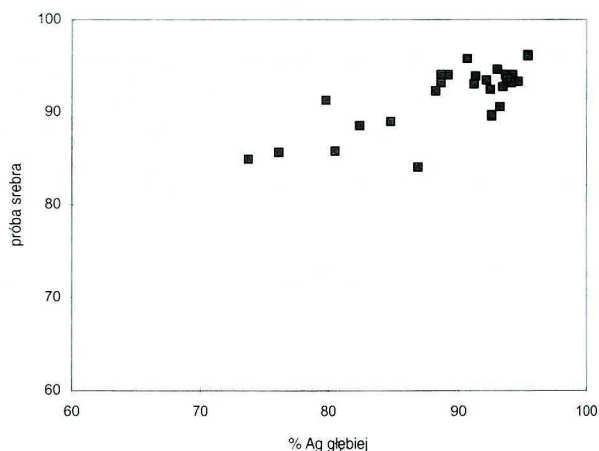


Wykres A2. Korelacja wyników oznaczeń srebra dla dwóch różnych głębokości penetracji ($\times 50$ i około $\times 15000$) w monetach srebrnych — kwartnikach śląskich ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie (najprawdopodobniej niekonserwowanych); pominięto dane dla monety nr 9692. [k 2]

¹¹ Por. wyżej przyp. 6.



Wykres A3. Korelacja oznaczeń próby srebra i oznaczenia zawartości srebra przy głębokości penetracji $\times 50$ (populacja jak na wykresie A2).



Wykres A4. Korelacja oznaczeń próby srebra i oznaczenia zawartości srebra przy głębokości penetracji powyżej $\times 10000$ (populacja jak na wykresie A2).

Z danych zamieszczonych w pracy S. Suchodolskiego oraz ze sporządzonych na jej podstawie wykresów A1–A4 korelujących zawartość srebra z powierzchni, z głębi (przy małej i dużej głębokości penetracji) oraz oznaczenia próby srebra dla omawianych tam monet srebrnych — można wyciągnąć następujące wnioski:

A. Dane przedstawione na wykresie A1 oraz informacje analityczne zamieszczone przez S. Suchodolskiego sugerują, iż konserwacja monety może zubożyć informacje o jej składzie. Nie można oznaczyć zawartości ołowiu, cynku, żelaza w pomiarach przy małej głębokości penetracji. Zawartość srebra mierzona przy małej głębokości penetracji dla kilkudziesięciu badanych monet niewiele się różni

(96–99% Ag — głównie skupiona w przedziale 97,5–98,5% Ag). Nie odzwierciedla ona zawartości srebra mierzonej przy dużej głębokości penetracji dla tych monet, zmiennej w przedziale 80–95% Ag, a głównie skupionej w przedziale 82–90% Ag. Trudno wykorzystać w tym przypadku zarówno informację o srebrze określaną dla małych, jak i dużych głębokości penetracji jako znaczący wyróżnik, czynnik klasyfikacji.

B. Dane dla serii monet z Muzeum Narodowego w Warszawie analizowanych tą samą techniką jak poprzednie, a dla których w przeszłości wykonano oznaczenia próby srebra metodą spektroskopową, ujawniają kolejno na rysunkach A2–A4 słabe korelacje oznaczeń srebra wykonywanych przy małej i dużej głębokości penetracji oraz próby srebra wykonanej metodą spektrograficzną. Trend skorelowania par tych oznaczeń jest wyraźny — w przeciwieństwie do poprzednich danych z rysunku A1 — ale rozproszenie wyników wokół linii korelacji jest znaczne. Bardziej skupione wokół linii korelacji są dane o próbie srebra i o zawartości srebra przy dużej głębokości penetracji — ale rozrzut ich i tak jest znaczny.

C. Wynika stąd, że oznaczenie wyłącznie zawartości srebra i miedzi w momencie wykonane nawet dla dużej serii monet z różnych ośrodków i okresów nie stanowi znaczącego ich wyróżnika. Wydaje się, że problem identyfikacji nie tkwi wyłącznie w oznaczeniu zawartości tych pierwiastków na powierzchni czy we wnętrzu monety — tym bardziej że nieraz obserwować można różnice składu stopu w różnych miejscach jednej monety — ale w ujawnieniu znamienych cech podobieństwa czy różnic technologii wytwarzania monet w różnym miejscu i czasie. Wówczas oznaczenie również domieszek stopowych, ewentualnie śladowych pierwiastków, może mieć istotne znaczenie w interpretacji zabytku.



Ryc. 1. Monety poddane analizie. Skala 1:1. Fot. H. Pieczul

THE USE OF THE TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE METHOD (TXRF)
FOR ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF HISTORICAL SILVER COINS

(Summary)

The purpose of the article is to present the possibilities of the use of the Total Reflection X-Ray Fluorescence Method (TXRF), one of the currently applied versions of the X-ray fluorescence method, for analysis of the composition of historical coins. The principle of this analytical method has been described alongside presentation of the results of the analysis of the composition of six silver coins from the 10th and 11th centuries chosen for that purpose from the National Museum in Cracow.

1. Poland, Władysław Herman (1080?–1102), denarius with the name of Cracow.
2. Poland, Palatine Sieciech, penny with the so called monogram, struck in Cracow or its surroundings, end of the 11th century.
3. Poland, Palatine Sieciech, cross penny struck in Płock or Sieciechów, end of the 11th century. Its Polish origin has been determined on the basis of die-links with coins bearing the name of Sieciech in the Słuszków hoard.
4. Saxony (?), anonymous cross penny with a crozier.
5. Saxony (?), cross penny with a crozier; according to J. Menadier struck at Wallhausen (M. Gumowski considered it to belong among coins of Sieciech).
6. Saxony, broken fragment of a cross penny with a temple, second part of the 10th century.

The article comprises the results of the analysis of the composition and investigations into the repeatability of the results of the analyses of the coins by means of the method in question. A sample for analysis by the method described was taken by a thin layer of metal being superimposed onto a reflector made from quartz glass by means of rubbing. The reliability of the results has been tested both through samples having been taken from haphazard places on the rim of a coin, and repeatedly from the same place. The standard deviations of the obtained results have been calculated for both methods (Table 3C). The contents of Ag, Cu, Mn, Fe, Zn, As, Au, Hg, Pb and Bi have been determined, with a relative deviation of a single determination of an order of 2–10% chiefly due to distribution of the composition of monetary alloy, relative deviations of a single determination of the same sample being almost ten times lower. In order to compare different methods of sampling and sample preparation a fragment of an incomplete coin was cut off to be dissolved in nitric acid. The solution was analyzed by means of the TXRF method. The results were compared with those obtained by the rubbing method. The results might be regarded as mutually complimentary (Table 6B) within the degree of variation of the composition of monetary alloy.

The possibilities of simultaneous quantitative determination of main and trace elements in a coin have been used in tentative characterisation of the alloys of the six analyzed coins with an emphasis on the similarities and differences in their compositions. The thesis on the usability of the method as a means of analysis as complete as possible of a monetary alloy, e.g. by means of the method described above, has been supported by the analysis of differences of determining results of the contents of silver within a large population of silver coins according to Stanisław Suchodolski's „The hoard of Ostrów Lednicki and the problem of Silesian quartenses” (Appendix).

The merits and faults of the applied analytical method have been discussed. It is worthwhile to point out the significant merits of the TXRF method as applied to the analysis of monetary alloys. The elimination of the preparatory stage shortens the overall time of analysis, due to which the TXRF method might be considered as a rapid method of analysis, and therefore a relatively cheap one. The sampling time is very short, and if necessary a sample may be taken in the museum. The

assumption that the sum of concentration of determined components of the alloy is known sufficiently accurately, and that a sample taken from the surface of a coin is sufficiently representative of its overall characterisation, are potential sources of errors.

The research proved that the metal used to strike Sieciech's coins of the northern issue (no. 3) had been of a different origin than that of the southern one (no. 2). Brass instead of copper was used at Sieciech's mint in Płock or Sieciechów to lower the fineness of silver. The accuracy of the TXRF method is sufficient for elementary numismatic research; the method is relatively cheap and suitable for large-scale use. The possibility to take samples in a museum is its great advantage. However, the method's basic shortcoming is shallow penetration, therefore it cannot be used to study plated coins or those that have been cleaned.