

DETERMINAREA COMPOZIȚIEI UNOR MONEDE MEDIEVALE ROMÂNEȘTI PRIN METODE NUCLEARE

de prof.dr. C. BEȘLIU*, dr. V. COJOCARU**,
M. CONSTANTINESCU**, prof.dr. V. GRECU*,
dr. M. IVAȘCU**, E. MARNCU*, dr. V. MATEICIUC**,
dr. S. SPIRIDON**, P. STANCU***, C. ȘTIRBU****

Cunoașterea compoziției monedelor prin analiza cantitativă permite atât determinarea titlului (conținutul de metal prețios), a cărui variație indică de obicei sensul evoluției economice, cât și studiul compoziției aliajelor care poate furniza informații asupra tehnologiei de fabricație. Diferențieri ale aliajelor utilizate pentru baterea monedelor pot permite definirea de grupe mai mult sau mai puțin distincte și, uneori, chiar informații privind originea geografică a minereurilor folosite pentru metalele respective.

Din cauza valorii artistice și istorice a monedelor, ele nu pot fi determinate sau distruse, ceea ce implică folosirea de metode nedistructive în analiza lor. Totocată, la analiză trebuie să se țină seamă de următoarele elemente :

- Monedele de argint pot suferi în decursul timpului fenomene de coroziune electrochimică, ceea ce are ca rezultat eterogenizarea compoziției. Astfel cuprul, mai puțin nobil ca argintul, va fi săracit la suprafață, în timp ce aurul, mai nobil, va fi îmbogățit.

- Unele monede sînt acoperite cu un strat subțire de metal nobil (prin înmuiere într-o baie de argint) sau placate (un miez de cupru acoperit cu o foaie de argint), ceea ce exclude folosirea analizelor de suprafață, care nu sînt reprezentative pentru compoziția globală.

În lucrarea de față ne ocupăm cu analiza primelor emisiuni monetare din Țara Românească, mai exact, de la punerea bazelor sistemului monetar propriu în 1365 de către Vlaicu Vodă și pînă la sfîrșitul domniei lui Mircea cel Bătrîn (1418). Ne referim la monede în care argintul este o componentă majoră, chiar dacă concentrația lui nu depășește 50%, dar care au circulat drept monede de argint.

Informații oferite de cercetările numismatice privind situația economică a Țării Românești din acea perioadă au fost extrase și din studiul evoluției greutății teoretice probabile a unității monetare¹. S-a observat, astfel, o scădere continuă a greutății monedelor din Țara Românească începînd cu urmașii lui Vladislav I Vlaicu și pînă după bătălia de la Nicopole - 25 sept. 1396 -, cînd Mircea cel Bătrîn înălătură definitiv pe Vlad I, urmată apoi de o creștere a greutății pentru emisiunile ulterioare, constituind ceea ce se consideră a fi

foșt reforma monetară a lui Mircea cel Bătrân din 1396.

O apreciere mai corectă a dimensiunii evoluției economice în această perioadă se poate face prin cunoașterea cantității de metal prețios conținut în unitatea monetară. Această implică studierea, pe lângă greutatea monedei, și a titlului ei.

Cercetări asupra titlului monedelor medievale sînt pînă în prezent destul de puține.

Unele metode de analiză sînt adecvate descrierii componentelor majore: Ag, Cu în cazul nostru, altele componentelor "urme": Au, Pb, Bi etc. De asemenea, sînt metode distructive și nedistructive. În lucrarea de față s-a ales ca metodă de investigare analiza prin fluorescență de raze X ajutată de analiza prin activare cu neutroni. Excitarea s-a făcut cu ajutorul surselor radioizotopice și s-a folosit spectrometria X de înaltă rezoluție cu detector de Si(Li) și analizor de amplitudine multicanal (4096 canale). Înregistrarea spectrelor s-a făcut pe bandă magnetică, iar în prelucrare am fost asistați, parțial, de un microprocesor.

Metoda de analiză prin fluorescență de raze X prezintă avantaje deosebite, dintre care menționăm: nu necesită aparatură costisitoare (acceleratoare, reactor), este nedistructivă și poate fi folosită în mod curent în laboratoarele muzeelor.

Corecții în analiza prin fluorescență X. În fluorescența de raze X concentrația c_A a elementului A din probă este dată de relația:

$$c_A = k_A R_A$$

în care:

$$k_A = \frac{\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin \theta} + \frac{\mu_p(\lambda_A)}{\sin \theta'}}{\frac{\mu_A(\lambda)}{\sin \theta} + \frac{\mu_A(\lambda_A)}{\sin \theta'}}$$

$$\text{și } R_A = S_p(\lambda_A) / S_e(\lambda_A)$$

$$\text{iar } \mu_p(\lambda) = \sum \mu_i(\lambda) c_i$$

$$\mu_p(\lambda_A) = \sum \mu_i(\lambda_A) c_i$$

$\mu_i(\lambda)$ fiind coeficientul de absorbție masică al elementului i pentru lungimea de undă λ , $S_p(\lambda_A)$ suprafața foticului datorată radiației cu lungimea de undă λ_A emisă de elementul A din probă (p), iar $S_e(\lambda_A)$ avînd aceeași semnificație pentru etalonul (e) compus din elementul A pur. Această relație este valabilă în cazul în care elementele din probă nu se influențează reciproc (radiația emisă de un element nu excită celelalte elemente).

Numim k_A factorul de corecție al elementului A. În cazul unei probe binare, compusă doar din elementele A și B ($c_A + c_B = 1$) se poate arăta că

$$k_A = \frac{[\mu_A(\lambda) - \mu_B(\lambda)] \sin \theta' + [\mu_A(\lambda_A) - \mu_B(\lambda_A)] \sin \theta}{\frac{\mu_A(\lambda) \sin \theta' + \mu_A(\lambda_A) \sin \theta}{\mu_B(\lambda) \sin \theta' + \mu_B(\lambda_A) \sin \theta} + \frac{\mu_B(\lambda) \sin \theta' + \mu_B(\lambda_A) \sin \theta}{\mu_A(\lambda) \sin \theta' + \mu_A(\lambda_A) \sin \theta}} c_A$$

sau $k_A = a c_A + b$

Deci dependența factorului de corecție de concentrația reală a elementului din probă este o ecuație de gradul 1. Coeficienții ecuației a și b depind doar de coeficienții de absorbție masică, care sînt, de obicei, tabelati³ și de geometrie, respectiv Θ (unghiul dintre suprafața probei și direcția radiației de excitare) și Θ' (unghiul între suprafața probei și radiația de fluorescență X).

Deoarece punctul de coordonate (1,1) aparține dreptei $k_A = f(c_A)$, în principiu, un singur punct este suficient pentru a găsi dependența corecției de concentrație. Această dependență poate fi calculată sau determinată experimental.

În lucrarea de față ne-am axat în principal asupra aliajelor binare din argint și cupru, elemente majore în monedele care au făcut obiectul studiului de față.

Pentru verificarea calculului s-a utilizat ca etalon o monedă aliaj binar Ag-Cu cu concentrații catalogate : 83,5% Ag și 16,5% Cu. Folosind analiza prin activare cu neutroni am obținut valorile : $c_{Cu} = (16,7 \pm 0,2)\%$, $c_{Ag} = (83,3 \pm 0,6)\%$, $c_{Au} = 0,001\%$. Cu o sursă de ^{109}Cd se obține pentru cupru o corecție $k_{Cu}(exp.) = 2,182 \pm 0,005$. Eroarea este pur statistică. Corecția teoretică, obținută cu relațiile de mai sus și cu coeficienții de absorbție masică $\mu_{Cu}(8,04) = 53,811$, $\mu_{Cu}(22,16) = 25,52$, $\mu_{Cu}(26,4) = 16,911$, $\mu_{Ag}(8,04) = 216,565$, $\mu_{Ag}(22,16) = 13,67$, $\mu_{Ag}(26,4) = 55,736$ și $\Theta = 42^\circ 23'$, $\Theta' = 90^\circ$, are valoarea $2.272 \pm 0,110$ care coincide, în limita erorilor, cu corecția obținută experimental. În acest caz corecția de ordinul doi (cînd radiația de fluorescență produsă de un element excită alte elemente din probă) este zero, avînd în vedere că argintul din probă nu este excitat cu radiația emisă de sursa de ^{109}Cd .

În cazul utilizării sursei de ^{241}Am se excită atît argintul, cît și cuprul. Situația este mai complicată, deoarece din sursă se emit mai multe radiații, fiecare trebuind să fie luată cu ponderea ei în calculul corecției (vezi tabelul 1). Ceea ce interesează în definitiv este nu intensitatea tabelată a diferitelor raze, ci cea reală, care este în funcție de natura și grosimea ferestrei sursei și de absorbția în aer. În ultima coloană a tabelului 1 se dau intensitățile relative obținute de noi, experimental, pentru condițiile concrete de lucru.

Argintul este excitat doar de rezele γ din americium. Aceasta deoarece energia creștei de absorbție K este $E_K(Ag) = 25,514$ keV. Folosind valorile $\mu_{Ag}(59,6) = 5,62$, $\mu_{Cu}(59,6) = 1,608$, $\mu_{Ag}(22,16) = 13,67$, $\mu_{Cu}(22,16) = 25,52$, $\mu_{Ag}(26,4) = 55,736$ și $\mu_{Cu}(26,4) = 16,911$ obținem pentru moneda cu 83,5% Ag și 16,5% Cu valorile $k_{Ag}(59,6) = 1,06704$ și $k_{Ag} = 0,9389$.

Valoarea ponderată conform intensităților experimentale este $k_{teor} = 1,069$. Valoarea obținută experimental este $k_{exp} = 1,066 \pm 0,004$.

ceea ce reprezintă o excelentă concordanță. Nici aici corecția de ordinul doi nu-și are sensul deoarece cuprul ($K_{\alpha} = 8,04 \text{ keV}$) nu poate excita argintul ($E_K = 25,51 \text{ keV}$).

Tabelul 1
Radiațiile emise de sursa ^{241}Am

E (keV)	Proveniența	I_X (tabel)	I_X^{rel} (exper.)
13,9	$L_{\alpha} - \text{Np}$	0,135	4,8
17,8	$L_{\alpha} - \text{Np}$	0,210	9,6
20,8	$L_{\alpha} - \text{Np}$	0,050	2,4
26,4	γ	0,025	1,8
59,54	γ	0,359	100

În ceea ce privește cuprul, corecția experimentală pentru aliajul considerat mai sus este de $1,887 \pm 0,023$. Media ponderată a corecțiilor teoretice pentru diferite raze emise de sursa de ^{241}Am este de $1,842 \pm 0,080$. Pentru radiațiile γ din ^{241}Am (26,4 keV și 59,54 keV), care excită argintul, s-a luat în considerare și efectul de ordinul doi.

Corecțiile de mai sus tind să-și mărească valoarea atunci când aliajul din care s-a bătut moneda nu este format numai din Ag și Cu, ci mai are în compoziție mici cantități de Pb, Au și Bi, așa cum este cazul monedelor studiate de noi. Corecția pentru elementul i poate fi scrisă atunci în mod general:

$$k_i = c_i/R_i \left[1 + \sum_j A_{ij}c_j \right]$$

În care coeficienții A_{ij} se pot determina experimental; c_j este concentrația elementului j din probă.

Pentru determinarea experimentală a corecțiilor s-au folosit două metode:

- analiza prin activare cu neutroni a unor fragmente din moneda nr.12/2 (cu sigla n-3 emisă de Mircea cel Bătrân) pentru determinarea concentrației elementelor Ag, Cu și Au;

- realizarea de etaloane cu concentrații cunoscute din pulberi metalice omogenizate și presate la 300 atm. În acestea s-au inclus Au, Pb și Bi.

Față de o probă binară, omogenă și plană, o monedă reală poate prezenta următoarele surse de erori sistematice:

a) neplaneitatea: relieful monedei face ca unghiurile solide surse - probă și probă - detector să fie ceva mai mici decât la proba plană; unghiurile $\bar{\theta}$ și $\bar{\theta}'$ se pot schimba, uneori, în mod dramatic;

b) neomogenitatea: coroziunea naturală poate schimba compoziția aliajului la suprafața monedei de argint, sărăcind-o în cupru

și îmbogățind-o în aur; Gordus⁴ a observat o sărăcire medie a suprafeței raportate la argint de 12% pentru cupru și o îmbogățire medie a aurului de 12%; Meyers și colaboratorii⁵ au găsit cifrele de 17% respectiv 22%;

c) influența elementelor minore: elementele grele (Au, Pb, Bi), având coeficienți de absorbție masică mari, chiar atunci când se găsesc în coeficienții mici ($\leq 1\%$), pot schimba în mod sensibil valorile corecțiilor pentru elementele majore (k_{Cu} și k_{Ag}).

Pentru ocolirea dificultăților legate de estimările separate ale acestor trei surse de erori sistematice s-a procedat în felul următor: s-a determinat în mod precis compoziția elementală de volum a unei monede, considerată reprezentativă, din setul de monede analizat, și anume trei fragmente din proba 12/2. Aceasta s-a realizat prin analiza instrumenteală prin activare cu neutroni, folosind reactorul I.F.I.N. Proba, împreună cu etaloane de Ag, Au și Cu au fost activate un timp de 30-60 sec. la un flux de 3×10^{12} neutroni $cm^{-2} s^{-1}$ și măsurate la un spectrometru gama cu detector de Ge (Li) cu rezoluție de 1,8 keV (pentru raza de 1332 keV-⁶⁰Co). Concentrațiile reale găsite au fost: $c_{Ag} = (32,3 \pm 0,3)\%$, $c_{Cu} = (66,1 \pm 0,6)\%$ și $c_{Au} = (0,112 \pm 0,001)\%$. Cu ajutorul lor și cu concentrațiile aparente măsurate prin fluorescența de raze X s-au determinat corecțiile k_{Ag} , k_{Cu} și k_{Au} . Reamintim că $k_i = c_i$ (reală) c_i (aparent). Corecțiile sînt date în tabelul 2 și comparate cu corecțiile pentru probe binare, plane și omogene.

Tabelul 2
Corecții în fluorescența de raze X

Surse de excitare	Corecția k_i , maxim	Proba etalon (binară, plană, omogenă)	Proba reală
109 Cd	$k_{Cu}(c_{Ag} \rightarrow 100\%)$	$2,416 \pm 0,006$	$4,36 \pm 0,27$
	$k_{Cu}(c_{Ag} \rightarrow 100\%)$	$2,062 \pm 0,025$	$3,60 \pm 0,24$
241 Am	$k_{Cu}^{Ka}(c_{Cu} \rightarrow 100\%)$	$1,400 \pm 0,005$	$1,383 \pm 0,042$
	$k_{Ag}^{K\beta}(c_{Cu} \rightarrow 100\%)$	$1,385 \pm 0,005$	$1,352 \pm 0,030$

În acest fel corecțiile determinate includ și efectele de neplanitate (considerînd că relieful nu variază în mod sensibil de la o monedă la alta), de neomogenitate (considerînd că nu variază mult de la o monedă la alta) și corecția pentru influența elementelor grele minore. Ultima afirmație este demonstrată de faptul că suma concentrațiilor elementelor grele este relativ constantă. În cazul nostru

$\sum_i c_i = (1,25 \pm 0,42)\%$ în care i este pentru Au, Pb și Bi.

Este interesant de remarcat că $k_{Cu}(\text{real}) > k_{Cu}(\text{omogen})$ și $k_{Ag}(\text{real}) < k_{Ag}(\text{omogen})$. Cauza rezidă în îmbogățirea relativă a suprafeței monedei în argint, care depășește creșterea corecției datorată efectelor de neplaneitate și a elementelor grele. Din contra, la cupru toate aceste efecte se însumează făcând corecția pentru moneda reală mai mare cu circa 80% față de cea a probei binare, omogenă și plană.

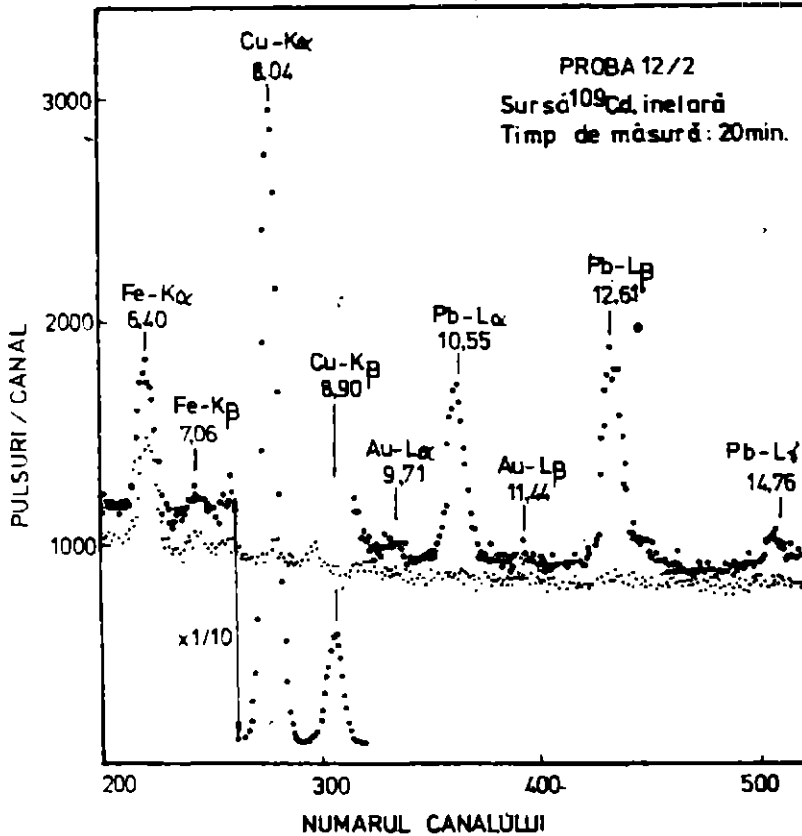


Fig. 1.

Corecțiile pentru liniile $L\alpha$ și $L\beta$ ale aurului, plumbului și bismutului sînt mai puternic dependente de concentrația cuprului în probă, deoarece $\mu_{Cu}(\lambda_{Au}) \gg \mu_{Ag}(\lambda_{Au})$. Aceste corecții au fost deduse cu ajutorul probelor simulate. Coeficienții de corecție au în gene-

ral valori subunitare, ca de exemplu : $k_{L\beta}(\text{Pb}) = 0,50$ și $k_{L\beta}(\text{Au}) = 0,74$ pentru $c_{\text{Cu}} = 15\%$.

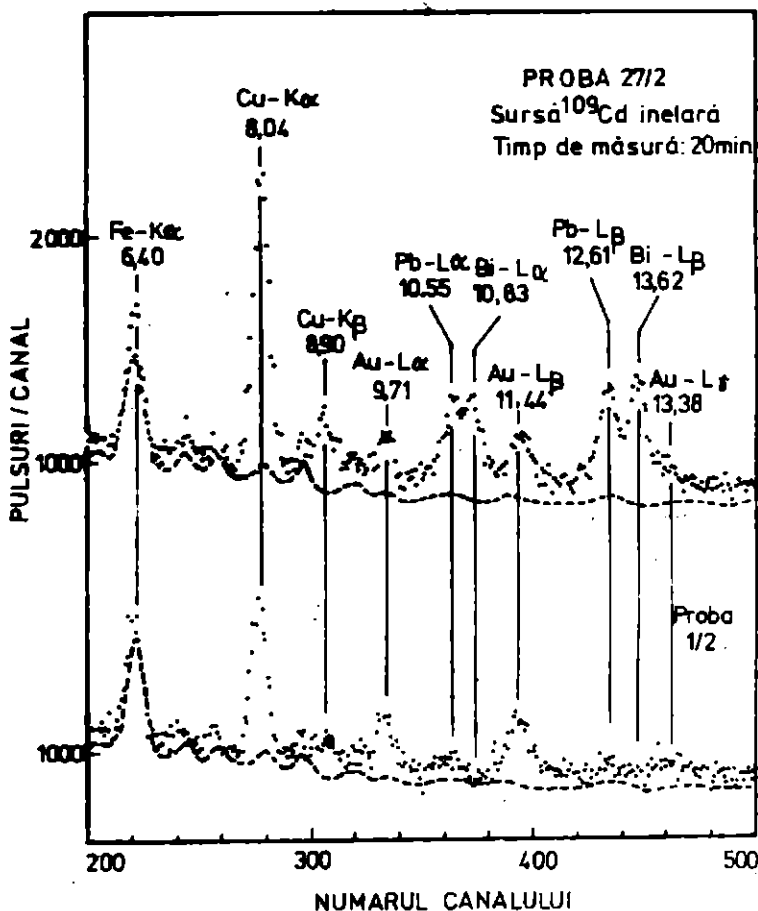


Fig. 2.

Rezultate și discuții. Monedele împreună cu etaloanele (metale pure sau aliaje cu concentrații cunoscute) au fost analizate cu două surse de excitare : ^{241}Am , pentru determinarea concentrațiilor de Ag și Cu și ^{109}Cd pentru determinarea Cu, Au, Pb și Bi. În fig. 1 se dă o parte din spectrul de fluorescență al probei 12/2 prin excitare cu o sursă de ^{109}Cd de formă inelară de circa 5 mCi. Spectrul reprezentat cu puncte mici este fondul obținut în aceeași geometrie, în lipsa monedei. În acest spectru cuprul este cel mai abundent, liniile

Tabelul 5
Concentrațiile unor elemente măsurate în monedele
medievale românești

Domnitor Emisiune	Nr.	Concentrația de Ag - %	$\frac{c}{c} \text{ Ag } \pm$ +)	Concentrații medii				m (grame)
				Pb	Bi	Au/Ag	n**)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vladislav I								
Legendă slavă	1	93,1 ; 92,4 ; 92,3	92,8 ± 0,4	0,40 ± 0,02	0,28 ± 0,06	0,60 ± 0,18	3	
Legendă latină	2	90,4 ; 90,2	91,0 ± 0,9	0,51 ± 0,17	0,15 ± 0,03	0,87 ± 0,16	2	
Radu I + Vladislav I								
Legendă slavă	3	91,2	91,2	0,56	0,19	1,65	1	0,77
Radu I	4	90,0 ; 87,4 ; 84,3 90,5	88,0 ± 2,5					
Cavaler	5	86,9 ; 84,1	85,5 ± 1,4	0,60 ± 0,20	0,20 ± 0,01	1,13 ± 0,12	2	0,64
Dan I								
Legendă slavă g - p	6	51,3 ; 72,9	62,1	0,46	0,20	< 0,1	1	0,37 ± 0,04
Dan + Mircea								
Sigla K - K	7	57,1*	57,1					
Mircea								
Sigla K - K	8	50,5* ; 57,8* ; 51,6* ; 50,4*	52,9 ± 3,1	0,67	nu	0,67	1	0,36 ± 0,06

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sigla Π - Π	9	47,8 ; 43,7* ; 46,5*	51,7*	47,4 \pm 2,9	0,75	nu	0,46	1	0,34 \pm 0,04
Sigla Π - Π	10	32,3 ; 44,5*		38,4 \pm 6,1	1,78	nu	0,35	1	0,22 \pm 0,02
Sigla ω - ρ	11	34,6 ; 36,3* ; 33,7*	43,1* ; 25,6 ;	34,7 \pm 5,6	0,40	nu	0,72	1	0,30 \pm 0,05
Sigla Φ	12	44,6* ; 22,1	26,3 ; 25,1 ;	19,5 \pm 8,8	0,63	0,24	2,2	1	0,22 \pm 0,02
Sigla \mathcal{M}	13	24,9 ; 23,8		24,4 \pm 0,6	0,63	nu	0,9	1	0,34 \pm 0,07

Mircea

Cu saccos, fără lance	14	93,5 ; 90,6		92,1 \pm 1,4	1,2 \pm 0,6	nu	0,63 \pm 0,05	2	0,48 \pm 0,05
Cu saccos, lance oblică	15	91,2 ; 90,6		90,9 \pm 0,3	1,5 \pm 0,1	nu	0,55 \pm 0,01	2	0,44 \pm 0,02
Cu saccos, lance oblică vîrf rombic	16	90,5 ; 90,7	85,9* ; 94,1	90,3 \pm 2,9	1,06 \pm 0,26	nu	0,55 \pm 0,04	4	0,46 \pm 0,06
Mantie cu falduri, lance, oblică, vîrf, oval	17	91,9 ; 92,3 ; 92,7		92,3 \pm 0,3	0,34 \pm 0,17	nu	0,75 \pm 0,05	3	
Idem+falduri pe brațul stîng	18	93,8 ; 92,7 ; 96,0		94,2 \pm 1,4	0,30 \pm 0,18	nu	0,62 \pm 0,04	3	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu spada și mantie; Christos	19	91,6 ; 92,4		92,0 \pm 0,4	0,35 \pm 0,02	0,33 \pm 0,01	0,37 \pm 0,01	2	0,53 \pm 0,05
Lance dreaptă și mantie; scut cu fascii dreapta	20	88,4 ; 90,4 ; 93,8; 88,6 ; 89,8 ; 92,1; 93,4		90,9 \pm 2,0	0,68 \pm 0,33	Doar 1 monedă	0,66 \pm 0,19	7	0,47 \pm 0,05 (doar 5)
Cu mantie și lance dreaptă; scut fasciat, steluță sfînga	21	89,4 ; 91,9 ; 90,0; 91,5 ; 90,4		90,6 \pm 0,9	0,51 \pm 0,13		0,43 \pm 0,21	5	
Idem, steluța în sfînga	22	90,9 ; 91,7 ; 90,6; 89,1 ; 92,5 ; 90,4		90,9 \pm 1,1	0,65 \pm 0,23		0,44 \pm 0,13	6	0,44 \pm 0,05
Idem, pe partea dreaptă a scutului	23	85,4 [*] ; 85,5 ; 86,1; 86,7 ; 87,4 ; 88,2		86,6 \pm 1,0	0,62 \pm 0,18		0,29 \pm 0,17		0,40 \pm 0,04
Lance dreaptă fără mantie + Asociat ?	24	75,7 [*] ; 66,3 [*]		71 \pm 4,7	0,46 \pm 0,15	0,26 \pm 0,04	0,57 \pm 0,12	2	0,34 \pm 0,04
Fără mantie, cu spadă; Christos	25	65,8 [*]		65,8					

+ On reprezintă dispersia concentrațiilor monezilor măsurate din emisiunea respectivă.

De asemenea, pentru concentrațiile medii ale Pb, Bi și Au/Ag.

* Monede pentru care bilanțul concentrațiilor nu se încheie ($\sum c_i < 1$)

** n reprezintă numărul de monede din emisiune pentru care s-au determinat concentrațiile de Pb, Bi și Au.

L_{α} și L_{β} ale plumbului sînt bine marcate, iar aurul este la limita sensibilității pentru acest timp de măsură. Fierul este datorat în exclusivitate sursei de excitare (fond dat de protecția sursei). În partea superioară a fig. 2 este reprezentat spectrul monedei 27/2 excitată cu ^{109}Cd . Cuprul nu mai este atît de abundent și se vîd în mod clar aurul, plumbul și bismutul. Ultimile două elemente avînd Z diferit cu o unitate, liniile L nu sînt separate complet (apar ca dubleți). În partea de jos a fig. 2 se reprezintă spectrul probei 1/2 (moneda emisă de Mircea cel Bătrîn pe av. lance oblică și mantie cu falduri ce se prelungesc pe brațul stîng, diametrul circa 11mm), care este compusă din cel mai fin argint (96%) în comparație cu toate monedele analizate. Cele 4 procente rămase sînt reprezentate în acest spectru de elementele Cu, Au și foarte puțin Pb.

Modul de determinare a suprafeței fotopicului s-a făcut integrînd canalele de sub fotopic și scăzînd același număr de canale din fondul peste care se suprapune fotopicul respectiv. Acest fond se determină prin sumarea aceluiași număr de canale în stînga și în dreapta fotopicului. Astfel, dacă fotopicul se extinde peste M canale și în stînga și în dreapta lui se pot lua pentru fond F canale, suprafața fotopicului va fi :

$$S_f = \sum_{i=m}^{m+M} n_i - \frac{M}{2F} \left(\sum_{i=s}^{s+F} n_i + \sum_{i=d}^{d+F} n_i \right)$$

Evident că reducerea numărului de canale F luate pentru fond duce la creșterea erorii statistice de măsură, deoarece eroarea

$$\sigma_s = \sqrt{\sum_{i=m}^{m+M} n_i + \left(\frac{M}{2F}\right)^2 \left(\sum_{i=s}^{s+F} n_i + \sum_{i=d}^{d+F} n_i \right)}$$

Ca atare, oricît de teorii a fost posibil (deci cînd fondul este liniar) F a fost luat cît mai mare (chiar un număr de canale superior lui M/2).

Etaloanele și probele au fost prelucrate în aceeași manieră, luînd de obicei aceleași intervale de sumare. Egalitatea intervalului de sumare este importantă mai ales pentru regiunea de sub fotopic (cele M canale), deoarece este dificil de apreciat dacă în cele M canale este cuprins tot fotopicul sau cozile lui sînt retezate.

În tabelul 3 sînt date rezultatele privind concentrațiile a cinci elemente urmărite : argint, cupru, aur, plumb și bismut. Abaterile standard datorate numai statisticii de măsurare sînt sub 0,5% pentru Ag și Cu și sub 0,1% pentru restul elementelor. La aceste abateri se adaugă erorile geometrice (date de diferențele de desen de pe monede) și erorile introduse de factorii de corecție k.

De remarcat că, în general, bilanțul se încheie cu aceste cinci elemente cu cîteva excepții datorite probabil existenței unor elemente ușoare în compoziție sau stării înaintate de corodare, care fac

corecțiile k_i insuficiente.

Facem precizarea că monedele de tip comun emise de Mircea cel Bătrîn înainte de reforma monetară au fost plasate în tabel în ordine descrescătoare a concentrației de argint medii din cadrul unei aceleiași sigle. Criza monetară resimțită în toată Europa este evidentă aici începând mai ales cu monedele emise de Dan I și a situației financiare din ce în ce mai grea de la începutul domniei lui Mircea cel Bătrîn până la bătălia de la Nicopole.

Emisiunile 14-25 din cea de-a doua etapă a domniei lui Mircea cel Bătrîn (1396-1418) pot fi așezate și ele în mod oarecum discutabil în ce privește ordinea. Acest lucru prezintă o mai mică importanță având în vedere că toate cu excepția ultimelor două (24 și 25) au un standard înalt al conținutului de metal prețios. Emisiunea (24), în care pare să existe un asociat la domnie, și (25), fiind apăsător pe monedă, par să indice mai sigur apropierea sfârșitului domniei.

Este de remarcat că evoluția titlului este coroborată de evoluția oarecum similară a greutateii monedei emise (vezi nota 1).

Dacă considerăm aurul ca o impuritate de care autorii monedelor nu erau conștienți (fiind în general sub 1% nu conducând la o colorare vizibilă a aliajului și prin urmare rămânând nedetectabilă), se poate considera că raportul $c_{Cu}/(c_{Ag} + c_{Au})$ dă o măsură a stării economice a țării care batea moneda.

În această apreciere trebuie ținut seamă de faptul că după purificarea argintului (scos de exemplu din minereuri argentifere de plumb prin metoda cupelării), o anumită cantitate de cupru, în general circa 5%, era aliată în mod deliberat cu argintul pentru creșterea rezistenței și a maleabilității lui⁶. Majoritatea monedelor studiate de noi se situează cu acest raport între 4 și 8, variații, probabil, întâmplătoare și care pot fi considerate ca reflectând un nivel economic constant. Nu se poate presupune același lucru despre monedele care au un raport mai mare de 10.

În sfârșit, este de notat că similitudinea chimică a aurului și a argintului face ca aurul să fie antrenat în procesul de rafinare la care era supus minereul de argint în procesul de extragere - purificare în timpurile de demult.

În acest fel nivelul aurului raportat la argint reprezintă o amprentă a minereului folosit pentru extragerea argintului⁷. Monedele pot fi astfel grupate în conformitate cu rapoartele aur-argint, grupele fiind legate de sursele de argint folosite în diverse emisiuni.

Pentru un număr de 57 de monede din totalul celor studiate s-a urmărit determinarea concentrației de aur. În fig. 3 se reprezintă distribuția raportului aur-argint pentru aceste monede (aranjat în ordine crescătoare). Această distribuție poate fi considerată ca reprezentând trei regiuni. În regiunea centrală (2) monedele (70% din total) au o concentrație medie a aurului de 0,56% cu o dispersie

(eroare medie patratică) de 0,11%. Este de remarcă că eroarea medie asupra concentrației, numai datorită statisticii de măsură de 17,6%, ceea ce reprezintă 0,10 mg aur la 100 mg argint. Faptul că eroarea medie este practic egală cu dispersia concentrației din regiunea 2, face logică presupunerea că nivelul aurului este, în limita erorilor de măsură, același pentru toate monedele din această regiune.

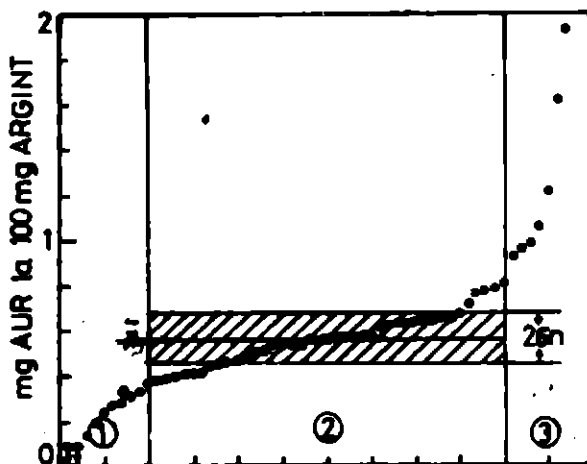


Fig. 3.

Un procent de 12% din monede au un nivel al raportului aur-argint net diferit de cel din regiunea 2 și anume $Au/Ag > 0,95$ %. Regiunea 1 este mai puțin diferențiată de regiunea 2, cu excepția a două monede cu mai puțin de 0,1% aur și a trei cu un procentaj apropiat de 0,2. Dacă pentru primele două falsul pare exclus, date fiind împrejurările în care ele au fost găsite, se poate presupune că pentru monedele studiate s-au folosit cel puțin două, dacă nu trei surse de materie primă (minereu pentru extragerea argintului). Când spunem două surse, ne referim la regiunile 1 și 3 care, combinate, ar fi dat concentrația din regiunea 2.

Aceste grupe trebuie să fie comparate cu criteriile de tipologie pentru a vedea cât de demnă de încredere este această împărțire. De obicei, grupe de acest fel marchează o ruptură în fabricarea monedelor, de exemplu o închidere temporară a atelierului monetar cu schimbarea sursei metalului folosit⁸. Și alte elemente care țin de nivelul impurităților și nu de titlu, ca de exemplu bismutul⁹, fac posibile precizări ale cronologiei emisiunilor monetare. În tabelul 3 se remarcă emisiuni consecutive la care bismutul este prezent sau nu.

Pentru aliajele de argint concentrația de plumb sau mai degrabă plumb + bismut - pe vremea aceea bismutul nu era cunoscut și era

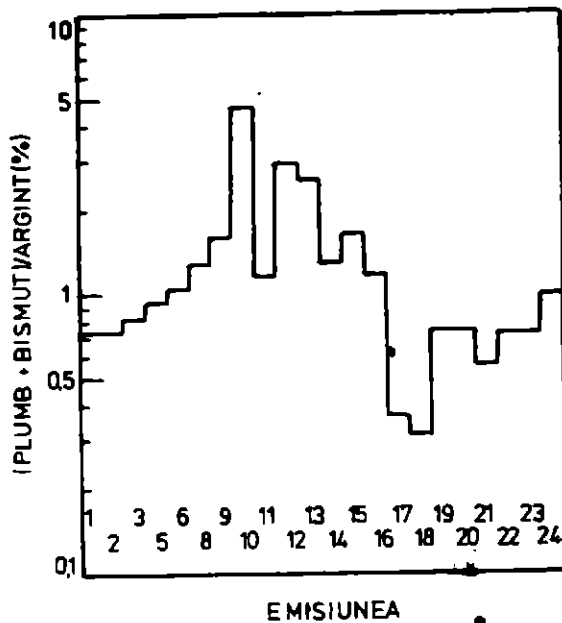


Fig. 4.

asociat plumbului) - este legată, probabil, de sofisticarea tehnologiei de rafinare a argintului (de exemplu numărul de cupelări folosit în extragerea și purificarea argintului). Raportul $(Pb+Bi)/Ag$ - care poate fi considerat ca inversul gradului de puritate la care era adus argintul prin cupelare - evoluează în emisiunile studiate de noi așa cum se arată în fig. 4. Așa cum arată graficul se poate spune că emisiunile între 6 și 15 (unde acest raport depășește valoarea de 1%) au fost făcute folosindu-se un argint obținut printr-o rafinare "grăbită". Ele corespund în mare cu cea mai grea perioadă economică prin care a trecut Țara Românească din toată durata studiată (1365-1418).

În concluzie, analiza prin fluorescență X reprezintă o metodă comodă, suficient de sensibilă (sensibilitatea atinsă în această lucrare este de 0,1%) și poate fi realizată fără aparatură foarte costisitoare. Faptul că este nedistructivă prezintă, poate, avantajul major al metodei¹⁰.

NOTE

- * Universitatea București, Facultatea de fizică.
- ** Institut de fizică și inginerie nucleară.
- *** Muzeul Național de Istorie al R. S. României.

- 1 Oct. Dîescu, Ducații Țării Românești cu numele lui Basarab voievod, în SCN, VI, București, 1975, p.139.
- 2 C.Mateescu, Contribuții la studiul monedelor lui Mircea cel Bătrîn ; un ducat găsit la Vădastra, în SCN, III, București, 1960, p.279-286 ; C.Stirbu, P.Stancu, Monede din tezaurul de la Rachelu aflate în colecția Muzeului de Istorie al R.S.România, în BSNR,LXVI-LXIX, nr.121-123, București, 1973-1975, p.143-166.
- 3 I.V.Mitchell, I.F.Ziegler, în Ion Beam Handbook for Material Analysis, I.W. Mayer and Rimini (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1977.
- 4 A.A.Gordus, Neutron activation analysis of coins and Coinstreaks, în "Methods of Chemical and Metallurgical Investigation on Ancient Coinage", Royal Num. Soc. Special Publication, nr.8, London, 1972, p.127.
- 5 P.Meyers, L.Van Zeltst, E.V. Sayre, Major and Trace Elements in Sasanian Silver, în "Archaeological Chemistry", C.W. Beck (Ed.), Amer. Chem.Soc., 1974, p.22.
- 6 Ibidem.
- 7 I.N. Barrandon, Analyse par activation et numismatique, în "Journal Radioanalyticae Chemisty", 55, 1980, p.317.
- 8 Ibidem.
- 9 H. Mc.Kerrell, R.B. K. Stevenson, Some analyses of Anglo-Saxon and Associated oriental silver coinage, în "Methods of Chemical and Metallurgical...", nr.8(1972), p. 195.
- 10 Aducem mulțumiri tov.acad.prof.Ion Ursu și tov.Tamara Dobrin pentru sprijinul și interesul acordat acestei lucrări.

MÉTHODES NUCLÉAIRES UTILISÉES POUR ÉTABLIR
LA COMPOSITION DE L'ALOI DE QUELQUES MONNAIES
DE VALACHIE (XIV^e- XV^e SIÈCLES)

Résumé

Dans cette etude les auteurs examinant la question de titre et de la composition des alliages des premières monnaies frappées en Valachie entre 1365-1418, monnaies qui ont été analysées par des méthodes nucléaires, dans notre cas l'analyses par fluorescence à rayons X et par l'action à neutrons, méthodes qui sont présentés minutieusement avec leurs avantages. et inconvénients.

En tout ont été analysées 79 monnaies, pour un nombre de 57 d'entre elles étant déterminées les concentrations en Ag, Cu, Au, Pb et Bi, et pour 22 seulement la concentration en Ag et Cu, en employant deux sources d'excitation : ²⁴¹Am et ¹⁰⁹Cd. Pour un fragment d'une monnaie de type commun aux sigles n/S émise par Mircea l'Ancien on a employé la méthode de l'analyse par l'action de neutrons, ce qui permet la détermination expérimentale

des corrections. De même ont été réalisés des étalons à concentrations connues au moyen des pondres métalliques homogénéisées avec Ag, Pb et Bi soumises à une pression de 300 atmosphères.

Il convient de mentionner le fait que les proportions Au/Ag et (Pb + Bi) (Au + Ag) pour les monnaies analysées nous renseignent sur le minéral d'argent utilisé et respectivement la pureté atteinte par le métal noble après des coupellements répétés.

Les analyses effectuées offrent des données nouvelles concernant le contenu en métal précieux des premières émissions monétaires de la Valachie tout en soulignant la diminution graduelle vers la fin du XIV^e siècle de la quantité d'argent comprise dans l'alliage des monnaies et la réforme monétaire accomplie par Mircea l'Ancien après 1396.