

## KARAKTERIZIMI ANALITIK I ENËVE QERAMIKE NGA SITET E NEOLITIT TË HERSHËM NË SHQIPËRI

\*ERINDA NDREÇKA.<sup>1</sup>, NIKO CIVICI.<sup>1</sup>, ILIR GJIPALI.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universiteti i Tiranës, Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar

<sup>2</sup>Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Fizikës

<sup>3</sup>Instituti i Arkeologjisë, Qendra e Studimeve Albanologjike, Tiranë

e-mail: [erinda.ndrecka@gmail.com](mailto:erinda.ndrecka@gmail.com)

### Përmbledhje

Gërmimet arkeologjike në sitet Neolitike në Shqipëri tregojnë që kjo zonë ka qënë qendra e influencës së kulturave të ndryshme me nivele të ndryshme të organizimit dhe zhvillimit social. Kjo reflektohet në prodhimin e qeramikës, e cila gjatë Neolitit të hershëm klasifikohet në dy grupe kryesore. Kultura veriore e prezantuar nga siti i Kolshit tregon ngjashmëri me të gjitha kulturat e tjera të Ballkanit qëndror, kurse kultura jugore prezantohet nga siti Podgorie që duket se vendos raporte kulturore me Neolitit të hershëm në zonën e Thesalonikës. Spektrometria e fluoreshencës me dispersion energjetik (EDXRF) dhe teknika të tjera analitike u përdorën për karakterizimin elementor dhe strukturor të kampioneve qeramike. Në këtë punim jepen rezultatet e nxjerra nga analizimi i teksturës së fabrikimit, inkluzioneve, materialeve dekorative dhe përbërjeve elementore të kampioneve të qeramikës që i përkasin siteve të ndryshme të Neolitit të hershëm.

**Fjalëkyçe:** Qeramika Neolitike, EDXRF, micro-XRF.

### Abstract

The archaeological excavations of the Neolithic sites in Albania show that this area has been the centre of the confluence of different cultures with various levels of development and social organization. This is reflected in the pottery manufacturing which during early Neolithic is classified in two major groups. The north culture, represented by Kolshi site, show similarities with all the other cultures of central Balkans while the south culture represented by Podgorie site appears to show cultural report with early Neolithic in the area of Thessaloniki.

Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry and other analytical techniques are used for the elemental and structural characterization of ceramic samples. The results obtained from fabric texture, inclusions, decoration materials and elemental composition of the sherds from pottery samples belonging to different early Neolithic sites in Albania are given.

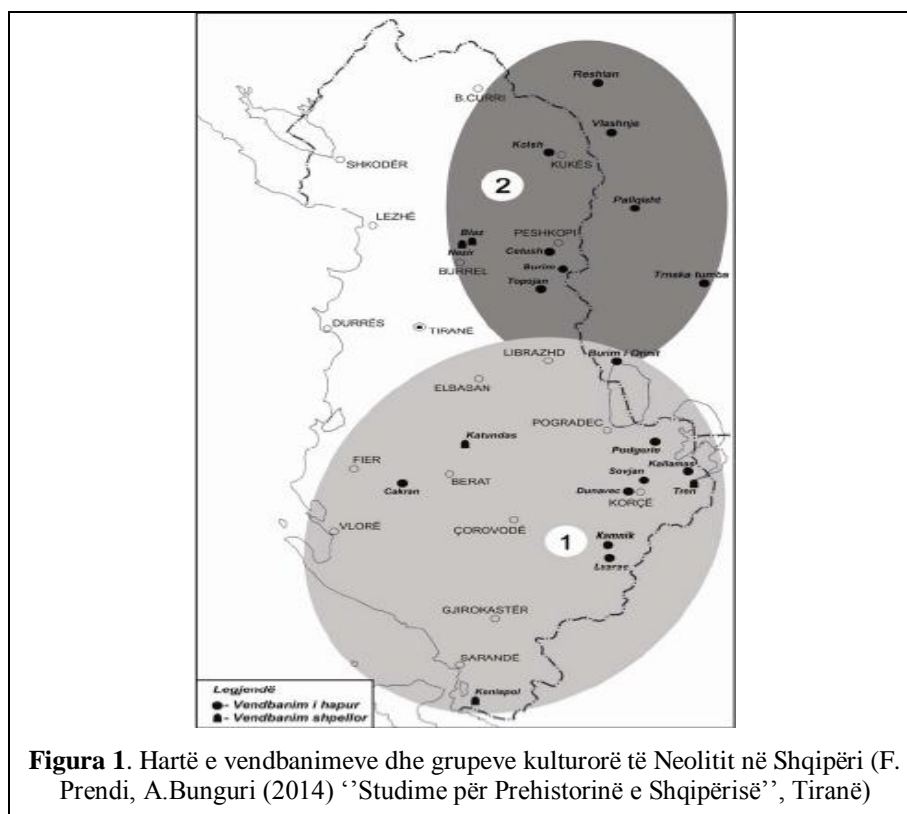
**Key words:** Neolithic Ceramics, EDXRF, micro-XRF.

### Hyrje

Gjatë viteve të fundit Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar i Universitetit të Tiranës dhe Instituti i Arkeologjisë i Qendrës së Studimeve Albanologjike kanë nisur një studim të përbashkët mbi gjetjet qeramike që synon një

karakterizim më të mirë dhe klasifikimin e gjetjeve qeramike. Këto analiza zbulojnë informacion lidhur me jetën e përditëshme dhe aspektet kulturore të shoqërisë së periudhës antike. Aftësitë teknike të punuesve të enëve qeramike kanë qënë subjekt i kërkimeve aktive për të përfituar njohuri për këtë kulturë të harruar. Analizat kimike dhe investigimet e tjera teknologjike të artefakteve qeramike, kur interpretohen siç duhet në një kontekst të caktuar, kanë treguar se janë një mjet i fuqishëm në zgjidhjen e detyrave arkeologjike me kompleksitet të ndryshëm. Aplikimi i metodave të sofistikuar statistikore dhe /ose multivariate të analizave në një databazë të madhe eksperimentale të përfituara nga teknika analitike moderne ka provuar se është një mjet i domosdoshëm për suportin e hipotezave të arkeologëve lidhur me moshën dhe prejardhjen e artefakteve si dhe identifikimin e teknologjive të prodhimit dhe rrugëve të mundshme tregëtare që favorizuan shpërndarjen e materialeve apo objekteve arkeologjike.

Gërmimet arkeologjike të siteve neolitike në Shqipëri tregojnë që kjo zonë ka qënë qendra e influencës së kulturave të ndryshme me nivele të ndryshme zhvillimi, ideologjie dhe organizimi social-kulturor (Tite, 2008). Prodhimi i qeramikave gjatë periudhës së hershme neolitike në Shqipëri klasifikohet në dy grupe kryesore: kultura veriore, e cila prezantohet nga siti i Kolshit dhe kultura jugore që prezantohet nga siti Podgorie (figura 1).



Kultura veriore karakterizohet nga qeramika barbotine, qeramika të pikturuara me bojë kafe mbi sfond të kuq dhe gjithashtu qeramika impreso që vendosin një lidhje me kulturën e Rudnikut në Kosovë dhe me të gjitha kulturat e tjera në Ballkanin qëndror (Prendi, et.al 2008,). Periudha e herëshme neolitike në territorin e Shqipërisë së Jugut karakterizohet nga qeramika të kuqe njëngjyrëshe me shkëlqim, disa herë e pikturuar ose e ngjyrosur me të bardhë mbi sfond të kuq dhe gjithashtu figurina të thjeshta prej argjile që vendosin një raport direkt kulturor me Neolitin e hershëm në zonën e Thesalonikut (Tite, 2008; Prendi, et. al 2008).

### **Materiali dhe metodat**

#### **Përgatitja e kampioneve**

Janë marrë në konsideratë një grup i vogël kampionesh enësh qeramike nga koleksioni i gjërmimeve në 4 site të Neolitit të hershëm në Shqipëri, që prezantojnë dy grupe kulturore të ndryshme. Sitet e quajtura Blaz dhe Kolshi gjenden në very, kurse sitet e quajtura Vashtëmi dhe Podgori gjenden në Juglindje.

Rreth 25 kampione u marrën nga çdo sit dhe u prënë në copa të vogla për analiza. Kampionet për analizat EDXRF u përgatitën në forma të presuara trashë. Kampionet u pastruan nga mbetjet, u thanë gjatë natës në 105°Celsius, u futën në mikser për 15 minuta dhe pluhuri u konvertua në tablet në formë rrethore nga shtypja në 25T. Prerja tërthore u njëtrajtësua dhe u bë gati për ekzaminime mikroskopike. (Injuk et. al. 1992)

Përbërjet elementore të kampioneve u përcaktuan nga spektrometria EDXRF. Sistemi EDXRF konsiston në një gjenerator rrezesh X Philips 1729, i pajisur me tub anodik rrezesh x me shenjës sekondare Mo, një dedektor Si(Li) 30mm<sup>2</sup> Princeton Gamma Tech (PGT), një amplifikator Fast Spectroscopy Canberra Model 2024, një analizator shumëkanalësh Canberra Model 8706 Fast ADC dhe PC-based Canberra S-100.

Shenjëzat sekondare Cu dhe Mo u përdorën për eksitim të elementëve me Z (numri atomik) të ulët dhe mesatar respektivisht. Në këto kushte mund të dedektojmë më shumë se 20 elemente në çdo kampion qeramikë. Intensitetet e linjave analitike u kalkuluan duke përshtatur spektrat me programin AXIL (Van Espen, et.al 1997). Programi COREX (Orlic et al 1988), i cili përdor parametra fundamentalë dhe piqet e intensiteteve nga matjet, u përdor për matjen e përqëndrimeve. Ky program përdor koeficientët e mas-absorbimit si parametra fundamental kurse koeficientët e vijave të intensiteteve eksitim – dedektim për piqet koherente dhe inkoherente përcaktohen nga matja e një seti të dhënash të përgatitura nga përbërje të pastra ose elemente (Civici et. al. 1997, Ndreçka et. al. 2014)

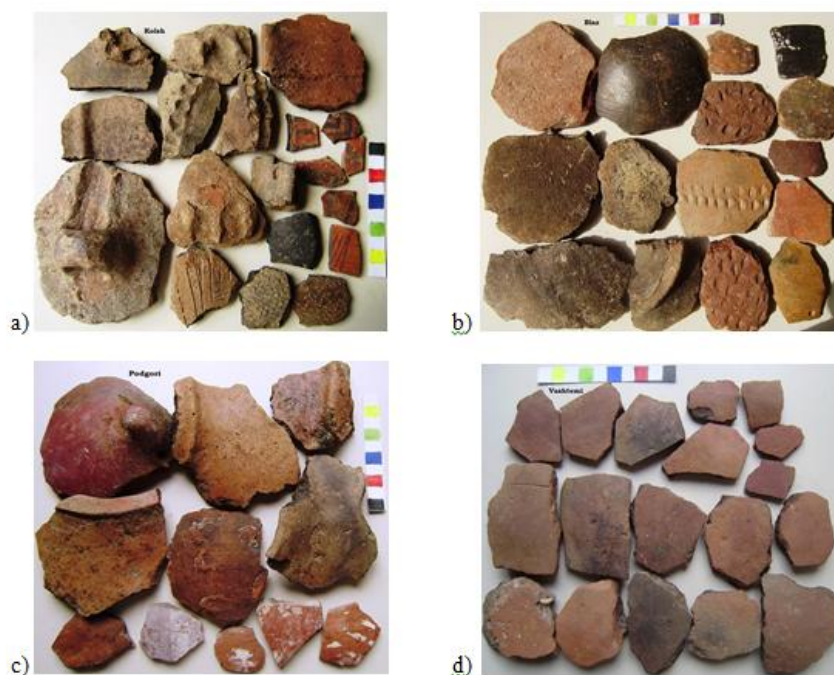
Gjeneratori i rrezeve X operoi në 20KV për shenjzën Cu dhe 35 KV për shenjzën Mo. Si kriter për vendosjen e vlerave të rrymës së tubit u zgjodh kufizimi i intensitetit të rrezatimit primar në mënyrë që gjatë matjeve vlera e kohës së vdekur të sistemit të mos kalojë 15%. Koha e vdekur duhet të

mbahet në kufijtë minimalë të mundshëm për të shmangur humbjet dhe deformimet e mundshme në spektër. Kështu në bazë të eksperimenteve të kryera paraprakisht u zgjodh si vlerë optimale vlera 20mA. Kampionet u matën për 1000-2000 sekonda. Intensitetet e linjave analitike u kalkuluan duke përdorur spektrin e programit AXIL.

Spektrometri portabël Mikro-XRF ARTAX 800 punon në energji të ulët (30 W; max HV- 50 kV), përbëhet nga një tub anodik rrezesh X, Rh me ftohje në ajër dhe nga një mikrofokus ku lidhet një lente kapilare që lejon fokusimin e rrezatimit në një hapsirë me diametër 75  $\mu\text{m}$ . Me të lidhet dedektori Peltier cooled SDD (area - 10 mm<sup>2</sup>; FWHM ~ 155 eV at 5.9 keV). Koka matëse lidhet me kamera CCD për pozicionim të thjeshtë dhe mund të lëvizet në drejtimet X, Y, Z nga motorë të kontrolluar nga kompjuteri. Spektrometri lejon mbledhjen e hartave të rrezeve X nga sipërfaqja qeramike në një rezolucion hapsinor në rangun sub-mm. Në çdo piksel u mblodh një spektër për 30 sekonda. Hartat e rrezeve X u ndërtuan duke përdorur zonat e piqueve karakteristike të rrjetit. Zonat e piqueve rezultues u konvertuan në një matricë 3dimensionale (X-pixels, Y-pixels, I-elements) dhe u vendosën në grafike intensiteti.

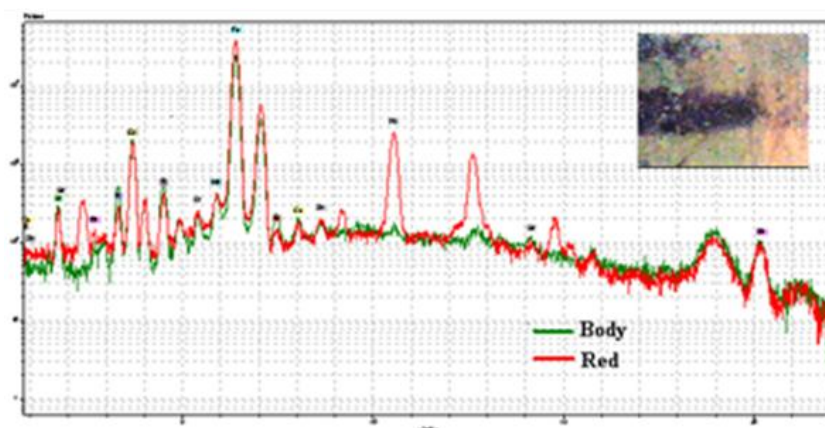
### **Rezultatet dhe diskutime**

Janë analizuar rreth 90 kampione qeramike nga sitet neolitike të Kolshit, Blazit, Podgorisë dhe Vashtëmisë. Kampionet nga të gjitha sitet i përkasin enëve qeramike me parete të trasha dhe të holla dhe shumica e tyre tregojnë një sipërfaqe me të kuqe të errët dhe ngjyrë të zezë. Disa nga kampionet nga Kolshi janë dekoruar me motive gjeometrike të ngjyrave të kuqe ose kafe të errët në sfond të kuq, ndërsa kampionet nga Podgoria janë ngjyrosur me ngjyra të bardha mbi sfond të kuq (figura 2).

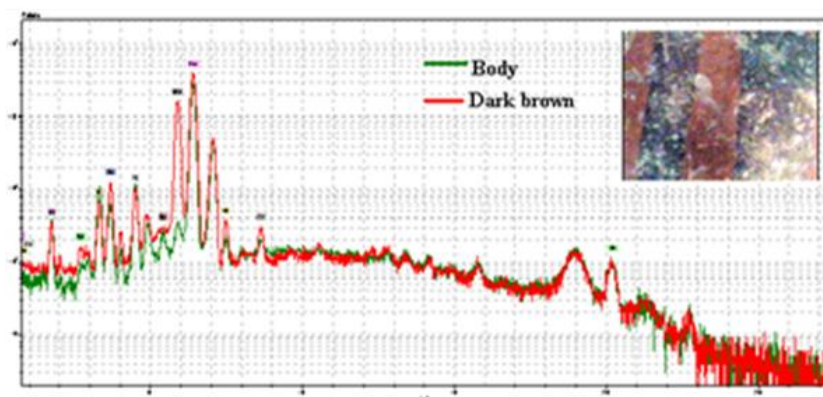


**Figura 2.** Kampionet qeramike të siteve neolitike nga a) Kolsh, b) Blaz, c) Podgori, d) Vashtëmi

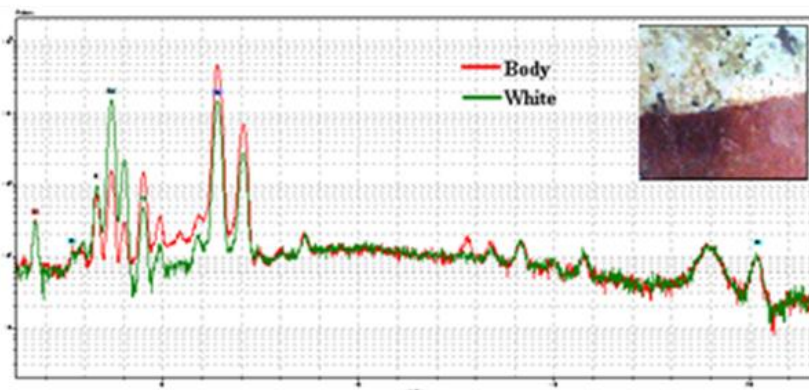
Identifikimi i pigmenteve të përdoruar për këto dekorime u performua nga krahasimi i spektrave mikro-XRF të matura në trupin e qeramikës me ato nga zonat e ngjyrosura. E kuqja e plumbit dhe pigmentet me bazë Mn (tokat kafe) mund të jetë përdorur për ngjyrat të errta dhe të kuqe në kampionet nga Kolshi (figura 3), kurse e bardha e Ca (calcite) mund të jetë përdorur për ngjyrën e bardhë në kampionet nga Podgoria (figura 4). (Aloupi *et.al.* 2000)



**Figura 3.** Spektri mikro-XRF i kampionit me ngjyrë të kuqe nga Kolshi



**Figura 4.** Spektri mikro-XRF i kampionit me ngjyrë kafe nga Kolshi

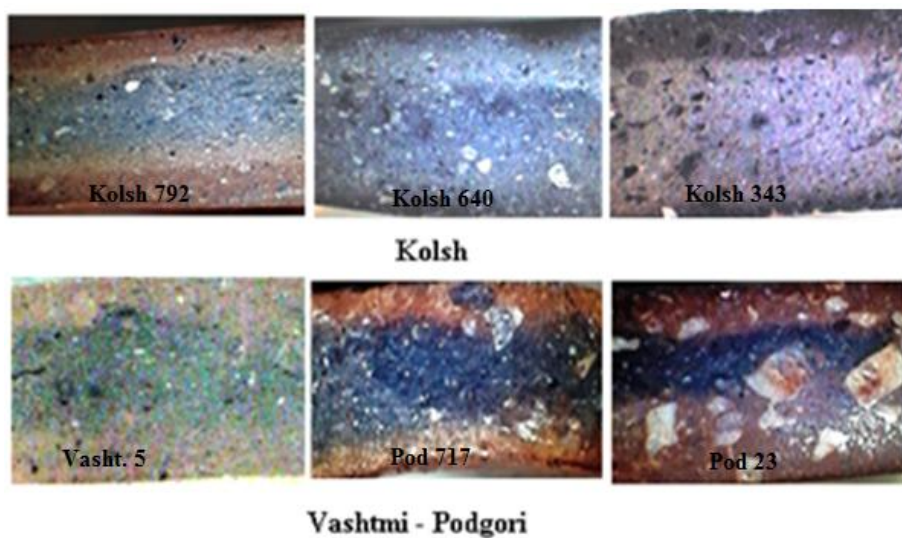


**Figura 5.** Spektri mikro-XRF i kampionit me ngjyrë të bardhë nga Podgoria

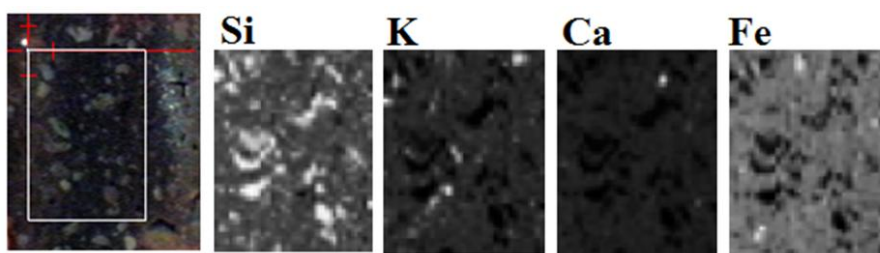
Një karakteristikë kryesore e pothuajse të gjithë kampioneve është prezenca e shtresës së zezë në mes të mes të prerjes tërthore (figura 6), e cila mund të jetë një indikacion i pjekjes së qeramikës në një atmosferë reduktuese ndjekur nga një fazë finale e shpejtë oksidimi. (Ndreçka *et.al.* 2015)

Ekzaminimi i prerjeve tërthore të qeramikave nga mikroskopia optike tregoi që shumica e kampioneve janë bërë nga argjila mesatare në të trashë dhe me inkluzione minerale të vështruara në shumicën prej tyre (figura 6). Hartat e rrezeve X të përfituara nga spektrometri mikro-XRF në një zonë të vogël të prerjes tërthore të një prej kampioneve lejuan identifikimin e disa inkluzioneve minerale në argjilë.

Harta e shpërhapjes së intensitetit (figura 7) tregoi prezencën e pjesëzave të pasura me Si (me shumë mundësi kuartz), pjesëza të pasura me K (me shumë mundësi feldspathe-K), pjesëza të pasura me Ca (me shumë mundësi kalcit) dhe disa pjesëza të pasura me Fe. (Sciau, *et.al.* 2011)



**Figura 6.** Foto të prerjeve tërthore nga disa prej kampioneve



**Figura 7.** Hartat e shpërhapjes së intensitetit të Si, K, Ca dhe Fe në prerjen tërthore të një kampioni nga Vashtëmi (VH6)

Në çdo kampion janë përcaktuar rreth 20 elementë që përfshijnë elemente maxhorë dhe minorë. Kështu ne mund të karakterizojmë argjilën e përdorur për përgatitjen e qeramikave nga elementët maxhorë.

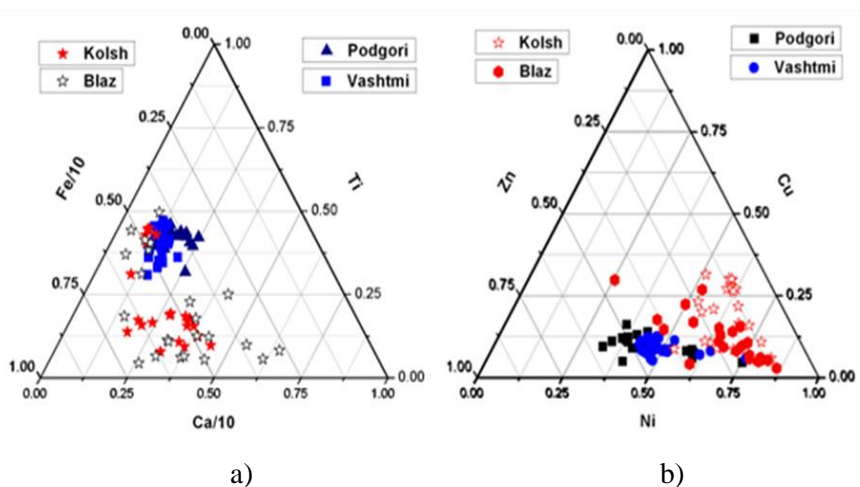
Disa elemente gjurmë si barium, yttrium, scandium, manganese, iron, chromium, hafnium, zirconium, thorium, etj, që përqëndrohen në fraksionin e qeramiks dhe që përqëndrimet e të cilëve varen shumë nga formacionet gjeologjike (Compañía *et. al.* 2010, Al-Shorman *et. al.* 2013) mund të na ndihmojnë në vëzhgimin e diferencave midis qeramikave nga site të ndryshme.

**Tabela1.** Vlerat mesatare dhe devijacionet standarte në (mg/kg) të elementëve të analizuar nga grupet e kampioneve nga çdo sit.

	Vashtemi		Podgori		Kolsh		Blaz	
No. samples	31		20		22		23	
	Average	St dev	Average	St dev	Average	St dev	Average	St dev
K	17749.1	2079.1	17512.2	3118.9	10328.8	7567.7	14726.8	5374.3
Ca	17344.7	3543.1	21050.2	6139.2	32090.6	16883.3	48588.3	32667.3
Ti	5015.6	620.1	4925.5	513.6	2635.9	1352.2	2760.9	1768.0
Fe	54954.1	5791.5	48770.7	7251.5	65083.7	11764.7	75715.4	26641.3
V	204.3	48.1	165.3	52.4	126.9	68.1	108.8	72.8
Cr	324.7	281.9	251.7	144.6	711.2	428.5	1803.7	1694.1
Mn	904.5	164.0	902.9	550.6	1303.5	343.0	1302.6	558.7
Ni	153.5	88.0	129.4	103.7	362.2	170.0	412.2	251.7
Cu	25.5	6.2	22.9	7.6	107.9	59.1	57.0	21.7
Zn	115.7	14.3	103.7	22.5	90.1	25.0	110.6	22.6
Ga	19.5	3.9	19.6	3.4	13.9	7.0	12.8	8.4
Rb	104.9	15.0	128.5	27.2	51.7	37.2	61.4	27.3
Sr	201.1	22.6	171.8	96.2	124.2	45.9	43.6	22.0
Y	36.4	7.1	33.8	6.9	16.5	9.9	17.5	9.2
Zr	228.2	54.8	229.4	37.9	107.6	71.8	102.0	63.4
Pb	26.3	11.9	21.1	13.5	26.6	46.1	12.6	10.8
Th	15.3	3.2	15.8	2.9	5.3	3.8	5.7	3.7
Ba	954.9	96.7	672.4	142.8	447.7	224.5	191.5	70.7
La	23.2	5.5	25.7	9.0	8.2	7.1	9.2	6.5
Ce	63.9	8.9	66.1	14.1	27.4	17.3	29.0	15.7
Nd	24.6	4.8	24.8	5.9	14.8	6.2	13.9	5.1

Në fig 8 prezantohen diagramat treshe respektivisht për disa elemente maxhorë dhe minorë të kampioneve.





**Figura 8.** Diagramat treshe të disa elementëve maxhorë (a) dhe minorë (b) të përbërësve të qeramikave.

Kampionet nga Podgori dhe Vashtëmia formojnë një grup kompakt në të dy diagramat (rang përqëndrimi i ulët), kampionet nga Kolshi dhe Blazi janë më të shpërndarë. Kjo mund të jetë një tregues që burime argjilore të njëjta dhe të ngjashme rreth Podgorisë dhe Vashtëmisë janë përdoruar për një kohë të gjatë. Burimet argjilore të Kolshit dhe Blazit përveçse janë të ndryshëm nga grupi i mësipërm tregojnë se janë të ndryshëm edhe nga njeri tjetri. Shpërndarja e kampioneve nga secili prej këtyre grupeve tregon se burimet argjilore kanë ndryshuar përgjatë kohës ose disa qeramika kanë ardhur nga site të tjera.

### Përfundime

Nga analizimi i pigmenteve mbi trupin e qeramikës së dekoruar u identifikua se pigmenti i kuq i kampioneve nga Kolshi kishte përqindje të lartë plumbi dhe dekorimet e kafes së errët nga po ky sit arkeologjik, kishin përqindje të lartë mangani. Kurse dekorimet e bardha nga Podgoria kishin përqindje të lartë kalcium.

Nga hartat e shpërndarjes elementore u identifikuan inkluzione minerale të pasura në Si, Ca, K, dhe Fe.

Rezultatet analitike tregojnë që përbërja e kampioneve nga site të ndryshme ka diferenca të dukshme të elementëve maxhorë dhe minorë që reflektojnë diferencat e përbërjeve argjilore në site të ndryshëm

Ka disa tregues që mbështesin tezën e shkëmbimit të objekteve qeramike midis siteve, megjithatë koleksioni i të dhënave analitike duhet të konsiderohet në fazë paraprake.

**Literatura**

- Tite M. S. (2008): Ceramic production, provenance and use — A review, *Archaeometry* 50, 2, 216–231
- Prendi F. (2008): The Prehistory of Albania in *The Cambridge Ancient history: the Prehistory of the Balkans, and the Middle East and the Aegean world, tenth to eighth centuries B.C.*, Second Edition, Vol. III, Part I, Cambridge University Press, edited by J. Boardman, I.E.S. Edwards, N.G.L Hammond, E. Sollberger
- Prendi F., Bunguri A. (2014): *Studime për Prehistorinë e Shqipërisë*, Tiranë, 54-55
- Gjipali I. (2012), *Epoka e Gurit dhe Shqipëria*, BOTART, Tiranë
- Injuk J. and R. E. Van Grieken, (1992): Sample preparation for XRF, in *Handbook of X-ray Spectrometry*, R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz, Eds. New York: Marcel Dekker Inc. 658-665
- P. Van Espen, H. Nullens, F. Adams, (1977) “A computer analysis of X-ray fluorescence spectra”, *Nucl. Instrum. Methods*, 142, 243-250
- I. Orlic, J. Makjanic, J. Ross, D. Valkovic (1988), *X-ray Spectrometry*, 17, 139-150
- N. Civici, R. Van Grieken, (1997), Energy dispersive X-ray Fluorescence in Geochemical mapping, *X-ray Spectrometry*, 26, 147-152
- Ndreçka E., Vataj E., Dilo, T Gjipali I., Civici N, (2014): Application of EDXRF spectrometry for the analysis of ancient ceramics”, *Second International Conference on Radiation and Dosimetry in various fields of Research*, Nis, Serbia
- E. Aloupi, A. G. Karydas and T. Paradellis (2000), Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. *The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues*, *X-Ray Spectrom.* 29, 18–24
- E. Ndreçka, I. Gjipali, N. Civici, (2015) Analytical investigation of pottery from different Neolithic sites in south-east Albania, *International Physics Conference*, Tirana, Albania
- Philippe Sciau, Yoanna Leon, Philippe Goudeau, Sirine C. Fakra, Sam Webb and Apurva Mehtad, (2011), Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 969-976
- J. M. Compañá, L. León-Reina, M. A. G. Aranda, (2010), Archaeometric characterization of Terra Sigillata Hispanica from Granada workshops, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 49, 2, 113-119
- Ahmed Al-Shorman and Lamia El-Khoury, (2013), Archaeometric characterization of the byzantine and Umayyad pottery at Barsinia, north Jordan, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 13, No 2, 1-19