

RAST STUDIMI ME μ -XRF I DISA OBJEKTEVE ZBUKURIMI, VEGLA PUNE DHE FRAGMENTE OBJEKTESH ANTIKE TË ZBULUAR NË DURRËS

OLTA ÇAKAJ,¹ TEUTA DILO,¹ NIKOLLA CIVICI,²

EDLIRA DUKA,³ FREDERIK STAMATI.⁴

¹Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Fizikës

²Universiteti i Tiranës, Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar

³Universiteti Politeknik i Tiranës, Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike, Departamenti i Inxhinierisë Fizike

⁴Tiranë, Qendra e Studimeve Albanologji

e-mail: olta.cakaj@fshn.edu.al

Përmbledhje

Në qendër të këtij studimi janë nëntë objekte antike të periudhës Helenistike, të zbuluara në Durrës. Bazuar në përdorimin e tyre, objektet ndahen në zbukurimi, vegla pune dhe fragmente. Nga këto objekte nuk ka qenë e mundur shkëputja e një kampioni, për këtë arsye studimi përfshin analizimin makroskopik dhe atë jo shkatërrues me μ -XRF. Në këtë mënyrë u përcaktuan elementë të formës, përmasat dhe gjendjes së objekteve pas zbulimit. Gjithashtu me anë të μ -XRF u përcaktua përbërja elementore e tyre, pra lloji i përlidhjes dhe elementët minorë të pranishëm. Për të arritur rezultate të besueshme të përbërjes elementore është bërë kalibrimi i pajisjes së μ -XRF me standartet përkatëse. Objektet rezultuan të përbëra nga përlidhjet Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Pb-Zn, Cu-Zn me elementë minorë si Fe, As, Ni, Cr, Sb. Shumëllojshmëria e përlidhjeve të këtyre objekteve mund të shpjegohet me ri shkrijen e atyre më të hershme.

Fjalëkyçe: Objekte antike bronzi, periudha Helenistike, analizë makroskopike, μ -XRF, standarde kalibrimi.

Abstract

At the center of this study are nine antique objects of the Hellenistic period excavated in Durrës. According to their usage purpose the objects are divided into decorative, tools and fragments. There was not possible to remove a sample from these objects, for this reason the study includes macro-analysis and nondestructive μ -XRF. There by elements of the form, the dimensions and the objects' state after the excavation were determined. Likewise the elemental composition was examined with μ -XRF, such as the alloy and the minor elements present. The μ -XRF equipment calibration with respective standards was performed in order to obtain reliable results for the elemental composition. The objects resulted Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Pb-Zn, Cu-Zn alloys with minor elements such as Fe, As, Ni, Cr, Sb. The variety of the objects' alloys could be explained with the re melting of older ones.

Keywords: Antique bronze objects, Hellenistic period, macroscopic analysis, μ -XRF, calibration standards.

Hyrje

Studimi arkeologjik i një kulture ka të bëjë me mbledhjen e informacioneve karakterizuese të saj si: koha (kronologjia), shpërndarja territoriale, kushtet ambientale (klima, rezervat ushqimore, ujore, minerale, etj), ekonomia (shkëmbimet, ndërtimet, etj), organizimi (politik, shoqëror) dhe teknologjia. Teknologjia ka të bëjë me shfrytëzimin e materialeve, metodave dhe njohurive për të përdorur vegla, pajisje dhe struktura me qëllim përshtatjen me ambientin rrethues. Arkeometria studion materialet e trashëgimisë kulturore me anë të metodave moderne shkencore ndërsa arkeometalurgjia shfrytëzon këto të fundit për të analizuar objektet antike metalike. (Scott *et al.*, 2007) Vitet e fundit është rritur numri i objekteve të ndryshme të trashëgimisë kulturore të studiara me metoda moderne fizike. (Pistofidis *et al.*, 2006; Civici *et al.*, 2007; Dilo *et al.*, 2009; Çakaj *et al.*, 2012; Çakaj *et al.*, 2013; Dilo *et al.*, 2013; Çakaj *et al.*, 2014; Çakaj *et al.*, 2015; Çakaj *et al.*, 2016; Çakaj *et al.*, 2016; Çakaj *et al.*, 2016)

Qëllimet kryesore të këtij studimi janë: të studiohen në mënyrë jo shkatërruese (pa shpëputur kampion) objekte të trashëgimisë kulturore, në ambientet e Muzeumit dhe të përcaktohet përbërja elementore (cilësore dhe sasiore) të tyre. Objektet e këtij studimi janë gjetje të rastin dhe janë zbuluar gjatë gërmimeve nga viti 1950 në 1974, në Durrës. Ato ndahen në objekte zbulurimi, vegla pune, fragmente objekti dhe i përkasin kulturës Helenistike (shek. III-I p.Kr.). (Ceka, 2000; Prendi, 2008)

Materiali dhe metodat

Objekteve të kulturës Helenistike, që janë vënë në dispozicion për këtë studim, u është bërë studimi makroskopik (vëzhgimi me sy, matja e përmasave, fotografimi dhe skicimi) dhe ai mikroskopik. Për këto objekte studimi mikroskopik është realizuar me μ -XRF e transportueshme. Në secilin objekt janë analizuar deri në 4 pika pasi sipërfaqja është pastruar nga llaku dhe korrozioni. (Scott, 2012)

Në figurën 1 dhe tabelën 1 janë paraqitur fotot dhe skicat e objekteve të shoqëruara me vizore, numrat e kartelës, përmasat dhe tipi i tyre.





Figura 1: Fotot dhe skicat e secilit objekt të marrë në studim.

Tabela 1: Numrat e kartelës, emërtimet, përmasat dhe tipi i objekteve të marra në studim. Shënime: x_1 – gjatësia, x_2 – gjerësia, x_3 – lartësia/trashësia, D – diametri.

Nr. kartele	Emërtimi	Përmasat (m)	Tipi i objektit
960	Pjesë fibule	$x_1=0.032$; $x_2=0.012-0.003$	zbukurimi
634	Kupë	$D=0.07$; $x_3=0.06$; $D_{\text{front}}=0.029$	vegël pune
17250	Rruazë bikonike	$x_1=0.022$; $D=0.012$	zbukurimi
9788	Tokës treshe	$D_{\text{brendshëm}} = 0.09, 0.012, 0.011$ $x_1=0.037$	zbukurimi
12775	Unazë	$D_{\text{brendshëm}}=0.022$; $x_1=0.019$; $x_2=0.015$	zbukurimi
12054	Zile	$x_3=0.024$; $D=0.022$	vegël pune
13172	Zile	$x_3=0.015$; $D=0.019$	vegël pune
1333	Zilkë	$D=0.039$; $D_{\text{vrimës}}=0.004$	vegël pune
12842	Cilindër	$x_3=0.02$; $D=0.016$	fragment objekti

Për të analizuar përbërjen elementore (cilësore dhe sasiore) është përdorur spektrometri μ -XRF i transportueshëm ARTAX Bruker. Në figurën 2 është paraqitur skema dhe fotoja e pajisjes në ambientet e muzeumit. Lentet polikapilare (largësia vatrore 21.2mm), të vendosura midis burimit dhe kampionit, krijojnë një tufë të rrezatimit X me diametër 60 μ m. Anoda është prej molibdeni Mo dhe tubi i rrezeve X ftohet me ajër (tensioni maksimal 50kV, rryma maksimale 600 μ A, dritare Be me trashësi 0.2mm). Detektori me Si drift (rezolucioni 146eV FWHM për 10kcps) është i pajisur me ftohës Peltier dhe aftësia detektuese, përsa i përket elementëve kimik, është nga Na tek U. Tubi i rrezeve X të aparaturës së μ -FRX përdor si shenjë (anglisht target) rodiumin Rh.

Rezultatet cilësore dhe sasiore të μ -XRF ndikohen nga tre faktorë kryesorë. I pari përfshin efektet matricore (fig. 3), ku pasi rrezatimi X parësor eksiton atomet e kampionit, ndodh emetimi i rrezatimit X karakteristik nga ana e tyre. Një pjesë e këtij rrezatimi do të absorbohet nga atomet e tjera të kampionit (p.sh. nga atomet e Ni); një pjesë do të dalë nga ky i fundit duke u kapur nga detektori (p.sh. $K\alpha$ e Fe); një pjesë do shpërhapet dhe një pjesë do të eksitojë atome të tjera të kampionit duke shkaktuar emetimin e rrezatimit të tyre X karakteristik (p.sh. $K\alpha$ e Cr). (Lakowicz, 2006; Potts & West, 2008; Haschke, 2014; Heginbotham *et al.*, 2014; User Manual Artax)

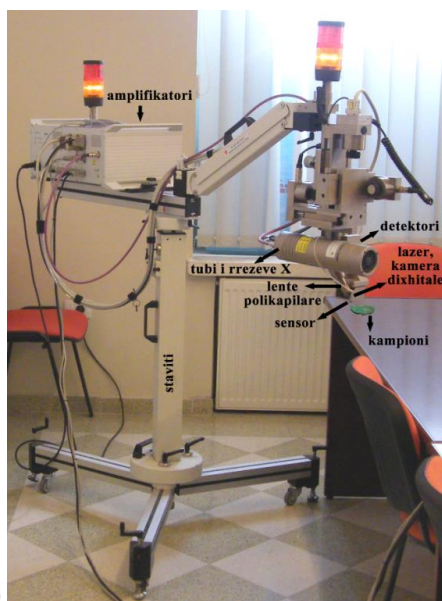
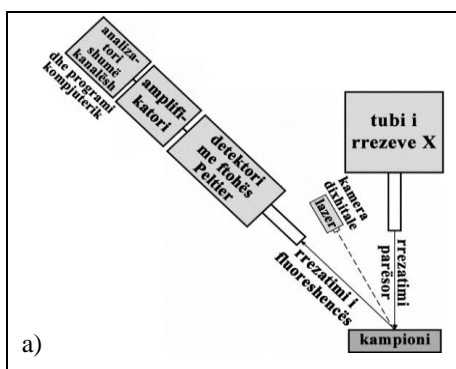


Figura 2: a) Skema dhe b) fotoja e spektrometrit μ -XRF të transportueshëm ARTAX Bruker.

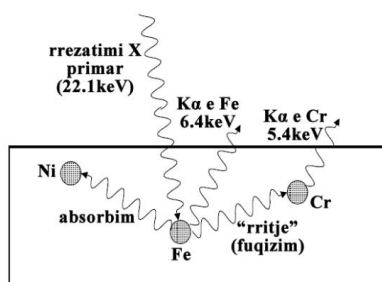


Figura 3: Skemë që paraqet efektet matricore, të cilat ndikojnë në rezultatet cilësore dhe sasiore të μ -XRF.

Faktori i dytë është ndjeshmëria e detektorit, ku së pari duhet patur parasysh që rrezatimi X karakteristik rënës do të eksitojë atomet e silicit që përbëjnë detektorin. Kështu do të ndodhë që edhe Si mund të emetojë rrezatimin e tij X karakteristik, të cilat quhen piqet e “ikjes” (anglisht escape peaks). Duke ditur kohën e vdekur të detektorit, pra kohën midis dy matjeve të njëpasnjëshme, mund të ndodhë që dy/tre pique të bien në detektor në të njëjtën kohë dhe të regjistrohen se një i vetëm me dyfishin/trefishin e energjisë. Këto quhen pique shumë (anglisht sum peaks) dhe zakonisht vihen re për elementin që ndodhet në përqindje më të lartë në kampion. Faktori i tretë përmbledh humbjet e rrezatimit X nga bashkëveprimi në dritaren e Be, me molekulat e ajrit, me kasën mbështjellëse të detektorit, etj.

Ka disa metoda për të korrigjuar këta faktorë por programi kompjuterik Spectra ARTAX versioni 7.2.5.0 dhe M-Quant-Calib (BRUKER) që është shfrytëzuar në këtë studim (për të marrë dhe analizuar spektrat) përdor metodën e parametrave themelor. Kjo metodë përdor një seri parametrash për secilin element dhe për matricën. Këto parametra bazohen në gjeometrinë dhe vetitë fizike të materialeve, kështu që mund të modifikohen me anë të kalibrimit.

Nga fluoreshenca me rreze X me dispersion energjistik merren rezultate sasiore me metodën e parametrave themelor. Për këtë arsye përdoret një standart tunxhi i përgatitur nga IAEA (International Atomic Energy Agency), me anë të së cilit pajisja kontrollohet vazhdimisht. Në tabelën 2 janë paraqitur përqindjet e elementëve (Mn, Fe, Cu, Zn, Sn dhe Pb) të standartit dhe ato të matura nga pajisja. Ndërsa kalibrimi energjistik i spektrometrit të transportueshëm μ -XRF bëhet me kampionë metalik: bronz, alumini dhe mangani.

Tabela 2: përqindjet e elementëve (Mn, Fe, Cu, Zn, Sn dhe Pb) të standartit dhe ato të matura nga spektrometri i μ -XRF.

Elementët	Standarti (%)	Matja (%)
Mn	0.025	0.02 ± 0.004
Fe	0.05	0.08 ± 0.05

Cu	64.95	64.8 ± 2.8
Zn	34.42	34.5 ± 1.5
Sn	0.39	0.55 ± 0.15
Pb	0.063	0.07 ± 0.01

Metoda e parametrave fundamental bazohet në ekuacionin Sherman që shpreh lidhjen midis intensitetit dhe fraksionit masor të një elementi:

$$I_i = G \cdot \int_E \frac{w_i \cdot \tau_i(E) \cdot \frac{(S-1)}{S} \cdot p_i \cdot \omega_i}{\frac{\mu(E)}{\sin\varphi_r} + \frac{\mu(l)}{\sin\varphi_p}} \cdot I_0(E) \cdot dE \quad (1)$$

ku: I_i është intensiteti i elementit të i -të, G faktori i gjeometrisë, τ koeficienti i absorbimit linear, $(S-1)/S$ raporti i koeficientit të absorbimit linear të një niveli me koeficientin e absorbimit linear të atomit, p probabiliteti i kalimit elektronik, ω probabiliteti që kalimi elektronik midis niveleve të çojë në emetimin e rrezatimit X karakteristik sesa në shkëputjen e një elektroni Auger, μ fraksioni masor, μ koeficienti masor i absorbimit linear, E energjia, φ_r dhe φ_p është këndi rënës dhe ai i pasqyruar, ndërsa $I_0(E)$ është intensiteti i rrezatimit të eksitimit.

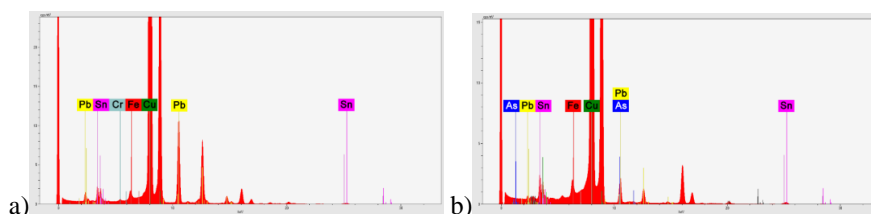
Gjatë një analize me XRF bëhet e kundërta, intensiteti matet dhe fraksioni masor llogaritet prej tij. Pra varësia do të ishte:

$$w_i = f(I_i, M) \quad (2)$$

ku M përmbledh të gjithë koeficientët e bashkëveprimeve matricore. (Lakowicz, 2006; Potts & West, 2008; Haschke, 2014; Heginbotham *et al.*, 2014; User Manual Artax)

Rezultatet dhe diskutimi

Në figurën 4 janë dhënë spektrat e parë të μ -XRF të marrë nga secili objekt ndërsa në tabelën 3 janë paraqitur rezultatet sasiore mesatare për secilin rast së bashku me devijimet standarde. Mesatarja është llogaritur për 3-4 pika për çdo objekt. Me m. është shënuar rezultati mbi metal ndërsa me p.k. ai mbi produktet e korrozionit.



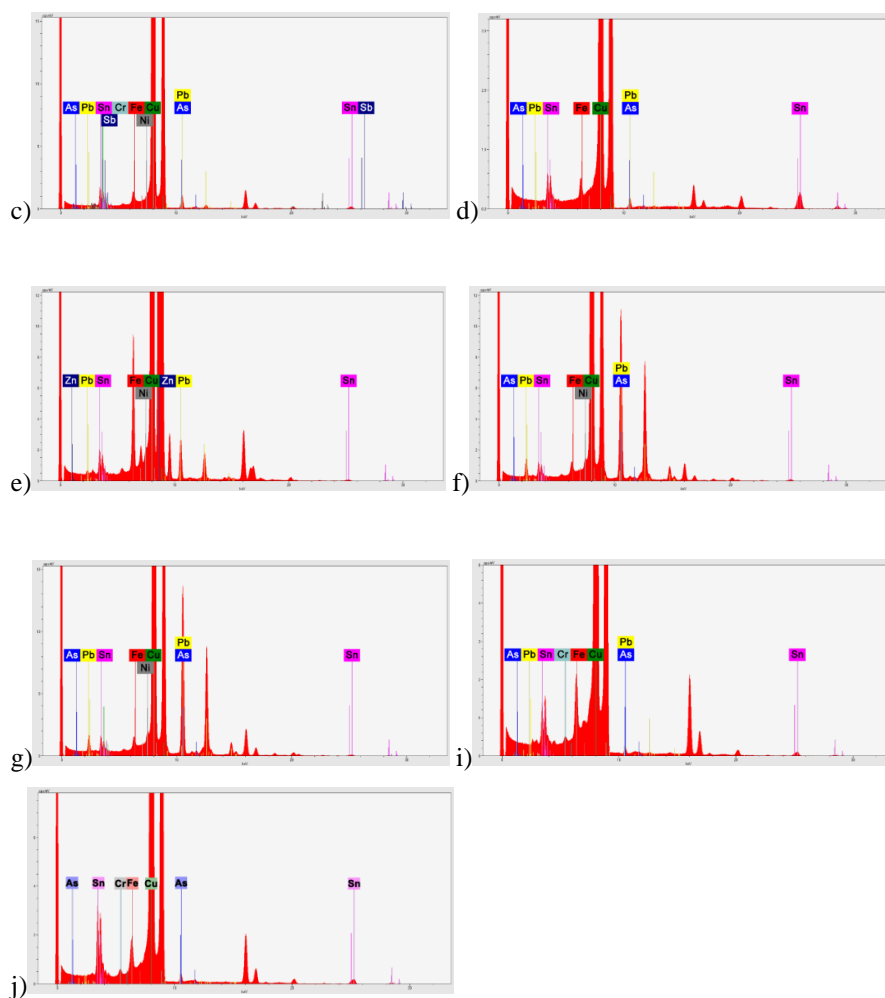


Figura 4: Spektret e parë të μ -XRF të marrë nga secili objekt: a) pjesë fibule, b) rruazë bikonike, c) tokëz treshe, d) unazë, e) kupë, f) zile, g) zile, i) zilkë, j) cilindër.

Tabela 3: Rezultatet sasiore mesatare (për 3-4 pika) bashkë me devijimin standart për secilin objekt. Shënime: m. – metal, p.k. – produkte korrozioni.

Elementët	Pjesë fibule m.	Rruaza m.	Tokëz treshe m.
Cu (%)	71±4	89±5	87.5±3.5
Sn (%)	10.7±0.5	7.6±0.7	10.4±0.8
Pb (%)	18.3±0.6	2.9±0.3	0.91±0.15
Fe (%)	0.13±0.01	0.16±0.02	0.13±0.01
As (%)	–	0.37±0.12	0.8±0.4
Cr (%)	0.1±0.01	–	–
Sb (%)	–	–	0.55±0.18

Elementët	Unazë m.	Unazë p.k.	Kupë m. (bazamenti)	Kupë m. (buza)
Cu (%)	86±4	42±2	83±4	96±5
Sn (%)	13.5±0.9	54.2±2.9	3.5±0.5	0.14±0.11
Pb (%)	0.06±0.04	0.31±0.07	2.7±0.2	–
Fe (%)	0.14±0.01	2.6±0.1	1.04±0.08	0.17±0.01
Ni (%)	–	0.12±0.02	0.16±0.02	–
Zn (%)	–	–	9.7±0.6	3.6±0.3
As (%)	0.26±0.03	0.49±0.05	–	–
Cr (%)	0.1±0.01	0.67±0.05	–	0.04±0.01

Elementët	Zile m.	Zile m.	Zilkë m.	Cilindër m.
Cu (%)	72.5±3.5	72.5±3.5	93±4	88.5±3.5
Sn (%)	6.5±0.8	4.9±0.6	7.1±0.5	11.2±0.8
Pb (%)	20±1.2	21.1±1.3	0.09±0.04	0.04±0.03
Fe (%)	0.13±0.01	0.13±0.01	0.25±0.02	0.16±0.01
Ni (%)	0.21±0.02	0.21±0.02	–	–
As (%)	0.75±0.24	1.1±0.3	0.13±0.02	0.27±0.03
Cr (%)	–	–	0.06±0.01	0.06±0.01

Përqindja më e lartë e bakrit është detektuar tek zilka me mesatarisht 93% Cu, 7.1% Sn dhe mikro elementë (nën 1%) si Pb, Fe, As. Tek rruaza, unaza dhe tokëza treshe përqindja e bakrit luhetet nga 86% deri në 89%. Kallaji është i pranishëm në sasi më të madhe tek unaza me 13.5% dhe më të vogël tek rruaza me 7.6%. Tek rruaza është e pranishme një sasi më e madhe plumbi 2.9%, gjithashtu hekur dhe arsenik më pak se 0.37%. Përqindja e plumbit, hekurit dhe arsenikut në përlidhjen e unazës nuk e kalon 0.35%. Ndërsa tek tokëza treshe përveç plumbit (0.91%), hekurit (0.13%) dhe arsenikut (0.8%) është detektuar edhe stibium 0.55%.

Pjesa e fibulës dhe dy zilet janë të përbëra nga një përlidhje e ngjashme ku bakri luhetet nga 71% deri në 72.5%. Përqindja e kallajit merr vlera nga 4.9% në 10.7%, plumbi luhetet nga 18.3% në 21.1% ndërsa përqindja Fe, Ni, As nuk e kalon vlerën 1.1%. Rasti i kupës është i veçantë pasi bazamenti dhe pjesa e sipërme përbëhen nga përlidhje të ndryshme. Bazamenti përbëhet nga mesatarisht 83%Cu, 3.5%Sn, 2.7%Pb, 9.7%Zn dhe Fe, Ni nën 1.04%. Ndërsa pjesa e sipërme përmban mesatarisht 96%Cu, 3.6%Zn (tunxh) dhe Sn, Fe deri në 0.17%. Është e mundur që këto dy pjesë të kupës të jenë prodhuar veç e veç dhe më pas të jenë bashkuar (salduar).

Sipas literaturës bërja përlidhje e bakrit e rrit mikrofortësinë nga 40-50HV (Cu i pastër, i derdhur) në 60-70HV (Cu-Sn-Pb, i derdhur). Cr mund ta ketë prejardhjen nga toka ku kanë qëndruar objektet, Fe mund të jetë përdorur si fluks gjatë procesit të shkrirjes ndërsa Pb, As, Sb, Ni mund të jenë elementë shoqërues të mineraleve sulfite të bakrit. (Scott, 1991; Scott, 2012)

Përfundime

Objektet e zbulimit, veglat e punës dhe fragmenti i objektit kanë rezultuar përlidhje Cu-Sn dhe Cu-Sn-Pb me mikroelementë si Fe, Cr, As, Pb, Ni, Sb.

Kupa është i vetmi objekt që ka rezultuar jo homogjen. Bazamenti është përlidhje Cu-Sn-Zn-Pb ndërsa pjesa e sipërme përbëhet nga përlidhja Cu-Zn. Të dy pjesët mund të jenë salduar së bashku.

Nga mikroelementët e detektuar mund të hidhet hipoteza e përdorimit të mineraleve sulfite të bakrit për prodhimin e këtyre objekteve.

Falënderime

Autorët e punimit janë mirënjohës ndaj Departamentit të Fizikës, FSHN, UT; Qendrës së Fizikës Bërthamore të Zbatuar, UT; Institutit të Monumenteve të Kulturës Tiranë dhe Muzeut Arkeologjik Durrës. Pa bashkëpunimin me këto institucione ky studim nuk do të kishte qenë i mundur.

Literatura

Çakaj O., Dilo T., Civici N., Schmidt G., Stamati F. (2016): Study of eight Albanian-Dalmatian axes (XIII-XII B.C.) and six celts (XI-X B.C.) found in northern Albania, by μ -XRF, OM, SEM-EDS. *Journal of Archaeological Science: Report* 9, 219–225

Çakaj O., Dilo T., Schmidt G., Civici N., Duka E., Stamati F., Tafilica Z. (2015): Bronze sword from the XIV-XIII century B.C. found in northern Albania, war weapon or monetary exchange tool? *International Conference Archaeometallurgy in Europe IV*, Madrid, Spain.

Çakaj O., Dilo T., Schmidt G., Civici N., Stamati F. (2016): Fibula and snake bracelet from Albania. A case study by OM, SEM-EDS and XRF. *Scientific Culture Journal* 2 (2), 9–18.

Çakaj O., Dilo T., Schmidt G., Civici N., Stamati F., Duka E. (2016): Studimi me μ -FRX, MO dhe MES-SDEX i një medalioni antik nga Durrësi. *Buletini i Shkencave të Natyrës, FSHN, UT, Shqipëri* (nr. 21), 111-121

Çakaj O., Duka E., Tafilica Z., Stamati F., Civici N., Dilo T. (2012): Preliminary Investigation of some copper alloy medieval objects from the northern Albania. *The Third Balkan Symposium on Archaeometry "The Unknown Face of the Artwork"*, Bucharest, Romania, pp. 58–64

Çakaj O., Duka E., Tafilica Z., Stamati F., Civici N., Dilo T. (2013): Elements characterization with X-ray fluorescence of three antique objects found in Shkodra, Gajtani and Koman. *The Second International Conference Research and Education in Natural Sciences, Shkodra, Albania*

- Çakaj O., Duka E., Tafilica Z., Stamati F., Civici N., Dilo T. (2014): Characterisation of copper alloy antique ornamental accessories found in Northern Albania. *Open Journal of Archaeometry* 2 (2), 129-133
- Ceka N. (2000): Përpara se të shkruhej historia. Albania, SHBLU Publ, 36-37
- Civici N., Gjonegaj Sh., Stamati F., Dilo T., Pavlidou E., Polychroniadis E.K., Smit Z. (2007): "Compositional study of IIIrd century BC silver coins from Kreshpan hoard (Albania) using EDXRF spectrometry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258, 414-420
- Dilo T., Civici N., Stamati F., Bilani O., Çakaj O., Duka E., Qoku E., Vangjeli Sh. (2013): Studime arkaometalurgjike të objekteve metalike antike të Shqipërisë – Review. *Buletini i Shkencave të Natyrës*, nr. 16, 65-74
- Dilo T., Civici N., Stamati F., Çakaj O. (2009): Archaeometallurgical characterization of some ancient copper and bronze artefacts from Albania. 7th International Conference Balkan Physical Union in Alexandroupolis, Greece. *American Institute of Physics*, 985-990
- Haschke M. (2014): Laboratory micro-X-ray fluorescence spectroscopy, instrumentation and applications. Springer International Publishing, Switzerland
- Heginbotham A., Bassett J., Bourgarit D., Eveleigh C., Frantz T., Glinsman L., Hook D., Smith D., Speakman R.J., Sugar A., Van Langh R. (2014): The Copper CHARM Set: a new set of certified reference materials for the standardization of quantitative X-ray fluorescence analysis of heritage copper alloys. *Archaeometry Journal*.
- Lakowicz J.R. (2006): Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, Singapore.
- Pistofidis N., Vourlias G., Pavlidou E., Dilo T., Civici N., Stamati F., Gjonegaj S., Prifti I., Bilani O., Stergioudis G., Polychroniadis E.K. (2006): On the comparative study of three silver coins of the III-rd century B.C. minted in Korkyra, Dyrrachion and by the Illyrian king Monounios. *Applied Physics A Material Science & Processing*, 83, 637-642
- Potts P.J., West M. (2008): Portable X-ray fluorescence spectrometry capabilities for in situ analysis. The Royal Society of Chemistry, UK
- Prendi F. (2008): Studime Arkeologjike. Kosova, ARK-KOS, 453-474
- Scott D.A. (1991): Metallography and microstructure of ancient and historic metals. The J. Paul Getty Trust, USA
- Scott D.A. (2012): Ancient metals: microstructure and metallurgy volume I. Conservation Science Pres, USA
- Scott D.A., Podany J., Considine B.B. (2007): Ancient & Historic Metals. The J. Paul Getty Trust, Singapore
- User Manual Artax Portable micro-XRF spectrometer