

## STUDIMI ME $\mu$ -FRX, MO DHE MES-SDEX I NJË MEDALIONI ANTIK NGA DURRËSI

\*ÇAKAJ O.<sup>1</sup>, DILO T.<sup>1</sup>, SCHMIDT G.<sup>2</sup>, CIVICI N.<sup>3</sup>, STAMATI F.<sup>4</sup>, DUKA E.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Fizikës

<sup>2</sup>TU Bergakademie Freiberg Germany, Institut für Keramik, Glas - und Baustofftechnik

<sup>3</sup>Universiteti i Tiranës, Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar

<sup>4</sup>Tiranë, Qendra e Studimeve Albanologjike

<sup>5</sup>Universiteti Politeknik i Tiranës, Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike, Departamenti i Inxhinierisë Fizike

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

### Përmbledhje

Në qendër të këtij studimi është një medalion antik i zbuluar në Nekropolin e Currilave në Durrës, i cili ka qenë një nga qytet-portet më të vjetra dhe më të mëdha të Mesdheut. Qëllimet e studimit janë përcaktimi i përlidhjes dhe procesit të përdorur për prodhimin e objektit. Njëkohësisht e rëndësishme është të vërtetohet që medalioni është autentik dhe të jepen të dhëna mbi lëndën e parë të mundshme të shfrytëzuar. Objekti është analizuar me  $\mu$ -FRX, MO dhe testin Vickers të mikrofortësisë për të përcaktuar përkatësisht përbërjen elementore dhe procesin e prodhimit. Për të marrë informacion mbi llojin e lëndës së parë të mundshme të përdorur, fazat e ndryshme të mikrostrukturës janë vëzhguar dhe analizuar me MES-SDEX. Ndërkohë produktet e korrozionit dhe depërtimi i tyre në metal është studiuar me MO me dritë të polarizuar. Medalioni ka rezultuar autentik dhe i përbërë nga përlidhje Cu-Sn-Zn shoqëruar me Pb të patretshëm në bakër. Si lëndë e parë mund të jenë përdorur mineralet sulfite të bakrit dhe zinkut, ndërsa procesi i prodhimit të medalionit ka qenë derdhja në kallëp.

### Abstract

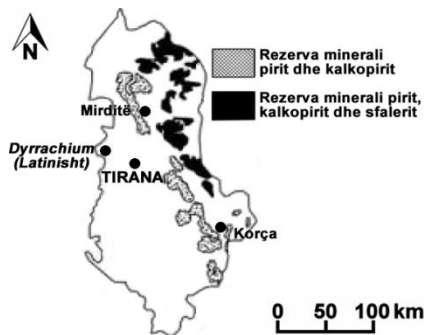
At the center of this study is an antique medallion excavated in the Necropolis of Currila in Durrës, which has been one of the oldest and biggest port-cities in the Mediterranean. The main purposes of this study are the determination of the alloy composition and the process used for the object's production. At the same time is important to verify if the medallion is authentic and to provide information about the possible raw material utilized. The object is analyzed with  $\mu$ -FRX, OM and Vickers microhardness tester in order to define the elemental composition and the production process. To obtain information about the possible raw material used, various microstructure phases are observed and analyzed with MES-SDEX. Meanwhile the corrosion products and their metal penetration are studied with OM with polarized light. The medallion resulted authentic and composed by the alloy Cu-Zn-Sn followed by insoluble Pb in copper. As raw material may have been used copper and zinc sulfite minerals while the medallion production process was casting in mould.

**Fjalëkyçe:** medalion antik bronzi, periudha helenistike,  $\mu$ -FRX, MO, MES-SDEX.

## Hyrje

Qëllimet e këtij studimi janë përcaktimi i përlidhjes së medalionit, procesi i përdorur për prodhimin e tij dhe lënda e parë e mundshme që është shfrytëzuar. Gjithashtu e rëndësishme është të vërtetohet autenticiteti i objektit.

Asetet arkeologjike të Shqipërisë janë dëshmi e traditës së pasur dhe të larmishme të zejtarisë së zhvilluar përmes shekujve. Objektet antike të zbuluara deri tani kanë filluar të studjohen me metoda fizike dhe kimiko-analitike moderne sidomos dy dekadat e fundit. (Koui *et al.*, 2006; Pistofidis *et al.*, 2006; Dilo *et al.*, 2013) Territorët veriore dhe lindore të Shqipërisë janë të njohura për rezervat minerale polimetalore dhe kryesisht pirit  $\text{FeS}_2$  (Mirditë, Korçë), kalkopirit  $\text{CuFeS}_2$  (Mirditë, Korçë), sfalerit  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  dhe bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Mirditë). (Koçi, 1977; Hoxha, 2014). Minierat e rajonit të Ballkanit, të përdorura që në kohët e lashta, janë Rudna Glava në Serbi dhe Ai Bunar në Bullgari; të dyja të pasura me minerale okside të bakrit si malakit  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  dhe azurit  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Ndërkohë Greqia (zona e Lavrionit dhe rrethinat) dhe veçanërisht Qipro kanë burime të shumta të bakrit si ai nativ  $\text{Cu}$ , kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , kalkopirit  $\text{CuFeS}_2$ , malakit  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , azurit  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , kalkocit  $\text{Cu}_2\text{S}$ , kovelit  $\text{CuS}$ , olivenit  $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ , atakamit  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  dhe tetrahedrit  $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . (Jovanoviq, 1978; Gale, 1990; Marinos & Petrascheck, 1956). Italia ka patur dhe ka shfrytëzuar mineralet e bakrit që në antikitet. Pjesa lindore e Alpeve të Italisë ka rezerva të mineraleve sulfite të bakrit, ndërsa zona e Lombardisë e përfonte bakrin nga rezervat e saj kalkopirite, nga bakri nativ, nga shkrirja e skorjeve të bakrit ose e mernte atë nga Alpet. Etruria (Italia Qëndrore) ka patur depozita të shumta të mineraleve  $\text{Cu}$  e  $\text{Pb}$ , nga ana tjetër pjesa veri-lindore e Sicilisë dhe Sardenja shfrytëzonin pasuritë e mëdha të mineraleve sulfite të bakrit. (Attema *et al.*, 2003)



**Figura 1:** Zonat veriore dhe lindore të Shqipërisë të pasura me  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  (Mirditë, Korçë),  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Mirditë). Qyteti, Dyrrachium në Latinisht, ku është zbuluar medalioni. (Economou-Eliopoulos *et al.*, 2008)

Gjatë Epokës së Vonë të Bronzit (XV-XI p.Kr.) kanë ekzistuar lidhje tregëtare Mikenase me Shqipërinë, ku interesi i Greqisë ka qenë përqëndruar kryesisht tek lënda e parë dhe pasuritë e mëdha të mineraleve të bakrit. Gjatë Epokës së Hekurit (XI-V p.Kr.) shkëmbimet tregëtare u zhvendosën nga Greqia drejt Italisë dhe Europës Qëndrore. Në fillim kryetarët e fiseve Ilire dërgonin drejt Etrurias (Italia Qëndrore) mallra të ndryshme dhe merrnin në këmbim armë bronz. Më pas, duke mos qenë më të kënaqur me armët e importuara, nxitën prodhimin vendas të metaleve, i cili më vonë u kthye në traditë. (Galaty, 2005; Wilkes, 1996) Periudha Helenistike (III-I p.Kr.) karakterizohet nga përhapja e ndikimit të kulturës Greke dhe shkëmbimet tregëtare gjatë zgjerimit të perandorisë së themeluar nga Aleksandri i Madh. Ndërsa pas vitit 229 p.Kr. të pushtimit romak në viset Ilire filloi vendosja e rendit skllavo-pronar. (Boardman *et al.*, 1982)

### Materiali dhe metodat

Objekti i këtij studimi është një medalion (III-I p.Kr. sipas kartelës së Muzeut) i zbuluar në gjendje të thyer në Nekropolin e Currilave, Durrës. Ai është pjesë e fondit të Muzeut Arkeologjik Durrës me nr. objekti 60230, kod 029 dhe nr. inventari 1001. Gjatësia e tij është 3.2cm, gjerësia 2.8cm ndërsa trashësia e fletës rreth 0.1cm. I tërë objekti, në formë rombi të mysët, është i mbuluar nga korrozioni. Më poshtë (fig. 2) janë paraqitur foto të medalionit dhe skica e tij bashkë me pjesët munguese.



**Figura 2:** a) Foto të dy faqeve të medalionit. b) Skica e faqes ballore të tij, skaji i poshtëm dhe ai majtas mungon pasi objekti është zbuluar i thyer.

Tre mikro analiza me fluoreshencë të rrezeve X ( $\mu$ -FRX) u realizuan mbi medalion me spektrometrin  $\mu$ -FRX të transportueshëm ARTAX Bruker (diametri i spotit  $60\mu\text{m}$ , kapaciteti i detektimit nga Na tek U) për të përcaktuar përbërjen kimike të objektit. Për marrjen dhe përpunimin e spektrave përdoren programet shoqëruese Spectra ARTAX versioni 7.2.5.0 dhe M-Quant-Calib (BRUKER). Më pas, një kampion me vëllim rreth  $8\text{mm}^3$  u shkëput nga pjesa e mbrapme e objektit (për të përftohej sa më shumë informacion, pa e cënuar pamjen), u montua në rezinë, u polirua me letër zmerile SiC (madhësia e kokrrizës së letrës  $30\mu\text{m}$ ,  $18\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$ ) me lubrifikant ujin dhe në fund me pastë diamanti ( $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ ), copë kadife dhe lubrifikant DP-Lubricant Blue. Produktet

e korrozionit dhe mikrostruktura u ekzaminua me mikroskopin optik (MO) Kozo XJP304 me dritë të reflektuar dhe të polarizuar, pamjet u fotografuan me anë të kamerës dixhitale Sony TCC-8.1 bashkë me programin e analizës së imazhit View versioni 7.3.1.7. Mikrosfortësia Vickers u mat në kampion me anë të majës së diamantit të montuar në MO Metalloplan Leitz. Fazat e ndryshme të pranishme në mikrostrukturën e kampionit të medalionit u vëzhguan dhe u analizua përbërja e tyre kimike me anë të mikroskopit elektronik me skanim (MES) dhe spektroskopisë me dispersion energjistik të rrezeve X (SDEX) XL30 ESEM-FEI bashkë me programin EDAX Genesis Spectrum (me korigjimin ZAF). Për studimin e mikrostrukturës kampioni u atakua me tretësirë të  $\text{FeCl}_3$  (120ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 30ml  $\text{HCl}$  + 10gr  $\text{FeCl}_3$ ) për rreth 4 sekonda. (Goldstein *et al.*, 2003; Potts & West, 2008; Wayne, 2009)

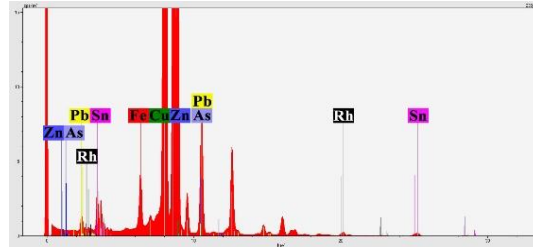
### Rezultatet dhe diskutime

Bakri krijon përlidhje me kallajin me qëllim uljen e temperaturës së shkrirjes, rritjen e fortësisë dhe qëndrueshmërisë ndaj korrodimit. Plumbi është një tjetër element metalik që gjendet tek bronzet i shtuar qëllimisht ose i përdorur si fluks gjatë procesit të shkrirjes. Ai nuk është i tretshëm në bakër dhe zakonisht precipiton përgjatë kufijve të kokrrizave i shpërndarë në të gjithë materialin e ngurtë. Ashtu si kallaji edhe plumbi shtohet në bakër për t'i ulur atij temperaturën e shkrirjes, për ta bërë përlidhjen më pak viskoze gjatë procesit të derdhjes dhe për të rritur cilësinë e sipërfaqes së objektit të prodhuar. Shtimi i më shumë se 0.5% plumb në një përlidhje bakri nuk është i përshtatshëm për prodhimin e objekteve të holla (fletë) me anë të përpunimit termik ose me rrahje pas derdhjes, sepse Pb rrit probabilitetin e ndodhjes së frakturës. (Scott, 2012)

Gjatë periudhës Helenistike pati një rritje të kërkesës për metale sidomos ar, argjend, hekur, bakër dhe kallaj ku me këta të fundit vazhdohej prodhimi i bronzit. (Koester, 1995) Përfitimi i zinkut nga mineralet e tij ka qenë i vështirë pasi temperatura e nevojshme për procesin e shkrirjes e kalon temperaturën e vlimit të Zn ( $907^\circ\text{C}$ ). Për ta kapërcyer këtë problem, gjatë periudhës Romake (II p.Kr. - IV m.Kr.), filloi të realizohej bashkë-shkrirja e mineraleve të bakrit me ato të zinkut duke çuar në prodhimet e para të përlidhjeve Cu-Zn (deri në 28%Zn) në Europë. Megjithëse prodhimi i tunxhit ishte aksidental, objektet e para Cu-Zn datojnë në Epokën e Bronzit dhe janë zbuluar në Kinë. Të tjera objekte tunxhi janë prodhuar në Siri (XIV p.Kr.), Indi ku është prodhuar për herë të parë zink i pastër, etj. (Scott, 2012; Kharakwal & Gurjar, 2006). Rritja e sasisë së zinkut në bakër i jep përlidhjes një ngjyrë në të verdhë ndërsa përsa i përket fortësisë dhe qëndrueshmërisë ndikimi i tij është i ngjashëm me atë të kallajit. (Scott, 2012)

Figura 3 tregon njërin nga spektrat e  $\mu\text{-FRX}$ , të përftuar pas analizës së sipërfaqes së pastruar të objektit, nga llaku dhe korrozioni. Ndërsa në tabelën 1

më poshtë jepen elementët e pranishëm në secilën pikë të analizuar me  $\mu$ -FRX, bashkë me sasinë përkatëse në përqindje.



**Figura 3:** Njëri nga spektrat e  $\mu$ -FRX, i marrë mbi sipërfaqen e medalionit.

**Tabela 1:** Rezultatet cilësore dhe sasiore (bashkë me devijimin standard) për tre pikat e analizuar me  $\mu$ -FRX mbi sipërfaqen e medalionit.

As (%)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Pb (%)	Fe (%)
0.35±0.15	72.7±3.5	5.4±0.4	6.6±0.6	14.2±0.9	0.63±0.04
0.29±0.14	66.1±3.1	8.6±0.5	11.8±0.9	12.4±0.7	0.73±0.05
–	77.8±4.1	6.3±0.5	8.3±0.8	6.9±0.5	0.66±0.05

Përlidhja rezulton me tre elementë kryesorë Cu-Sn-Zn, shoqëruar me Pb e patretshëm në bakër dhe me mikroelementë si As dhe Fe. Ky i fundit mund ta ketë prejardhjen nga toka ose papastërti të ndryshme. Ndërsa përqindja e As është shumë e vogël me një devijim standard të konsiderueshëm. Përqindja e katër elementëve kryesorë ndryshon ndjeshëm në tre pikat e analizuar mbi objekt, gjë që tregon se përlidhja është heterogjene. Përdorimi i zinkut në sasi të larta në përlidhjet e bakrit u përhap në Europë gjatë Periudhës Romake dhe ndikimi i kësaj perandorie në Iliri daton pas pushtimit të trevave gjatë shek. I p.Kr. (Prendi, 2008) Kështu mund të jepet një ndihmë për arkeologun në lidhje me datimin, pasi bazuar në analizën elementore dhe literaturën medalioni mund t'i përkasë një periudhe më të vonshme se ajo Helenistike.

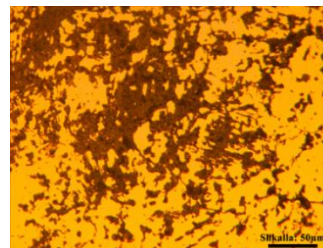
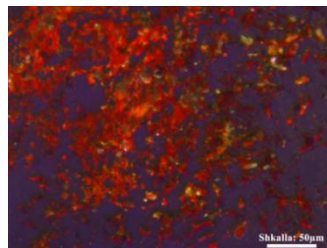
Mikrofortësia Vickers e bakrit të pastër dhe të pjekur pas derdhjes është 50-60HV. Për t'ia rritur këtë mikrofortësi në të shtohen elementë të tjerë përlidhës (Sn, Zn, As, Ag, Sb, Al) dhe / ose materiali përpunohet (në të ftohtë) pas derdhjes. Bërja përlidhje Cu-Zn mund ta rrisë deri në 65HV mikrofortësinë, ndërsa shtimi i 12% kallaj dhe përpunimi mund ta çojë vlerën e mikrofortësisë deri në 220HV. Për një përlidhje Cu-Sn-Pb dhe për të njëjtën sasi kallaji, rritja e sasisë së plumbit me 5% (nga 5% në 10%) e ul me 5HV mikrofortësinë e përlidhjes pasi në sasi të madhe plumbi e bën përlidhjen më të thyeshme. (Scott, 2012) Në tabelën 2 jepen vlerat Vickers të mikrofortësisë, të matura në gjashtë pika të ndryshme mbi sipërfaqen e kampionit, bashkë me vlerën mesatare të llogaritur.

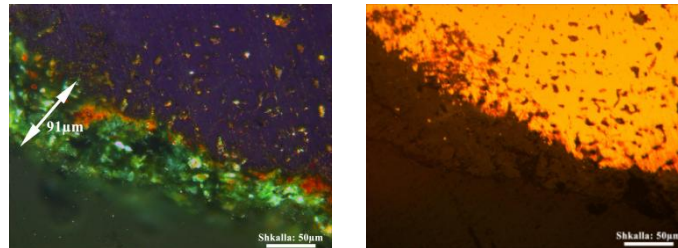
**Tabela 2:** Rezultatet e testit Vickers të mikrofortësisë ( $F=0.49N$ ,  $t=30s$ ,  $\Delta(HV)=\pm 1HV$ ) mbi sipërfaqen e kampionit të medalionit, bashkë me vlerën mesatare të llogaritur.

Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5	Nr.6	HV <sub>mes</sub>
87	89	109	91	97	114	97.8

Nga 40-50HV (mikrofortësia e bakrit të pastër të derdhur) medalioni ka një mikrofortësi mesatare 97.8HV kryesisht për shkak të shtimit të elementëve përlidhës. Produktet e korrozionit mund të vëzhgohen dhe të diferencohen cilësisht në bazë të ngjyrës me anë të MO me dritë të polarizuar (nikole kryqe) dhe një atlas të mineraleve të vëzhguara me mikroskop (Pracejus, 2008). Dy nga oksidet e bakrit, që formohen nga kontakti i tij me oksigjenin e atmosferës, janë tenoriti CuO (i zi) dhe kupriti Cu<sub>2</sub>O (i kuq).

Depërtimi i kësaj shtrese të parë të korrozionit në më pak se 20-30µm në metal do të dëshmonte mbi jo autenticitetin e objektit. (Scott, 2012) Në shtresën e dytë të korrozionit bakri lidhet me grupe karbonate / klorure / sulfate për të formuar malakitin Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> (jeshil), azuritin Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (blu), atakamitin / paratakamitin CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> (jeshile e errët), brokantiti CuSO<sub>4</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> (jeshil), nantokitin CuCl (jeshil, në mjedise ujore). Ndërsa shtresa e tretë përbëhet kryesisht nga kripra të klorit. Duke qenë në sasi të konsiderueshme në përlidhjen e medalionit edhe plumbi, kallaji e zinku do të korrodohen në sipërfaqen e objektit duke krijuar: oksid (II) i plumbit PbO (portokalli, i kuq), platnerit PbO<sub>2</sub> (kafe e errët), kersit PbCO<sub>3</sub> (gri), kasiterit SnO<sub>2</sub> (kafe, gri), oksid (II) i zinkut ZnO (i bardhë), suitit Zn(OH)<sub>2</sub> (i bardhë), etj. (Dillmann *et al.*, 2007) Figura 4 paraqet pamjet e produkteve të korrozionit, të vëzhguara me MO me dritë të polarizuar dhe reflektuar, mbi sipërfaqen e kampionit të medalionit. Për shkak të depërtimit të lartë të korrozionit në kampion (91µm) është e qartë se medalioni përbën një objekt autentik. Në pjesën qendrore të kampionit ka depërtuar kupriti (i kuq) ndërsa në pjesën anësore është formuar shtresa e malakitit / atakamitit (jeshil).

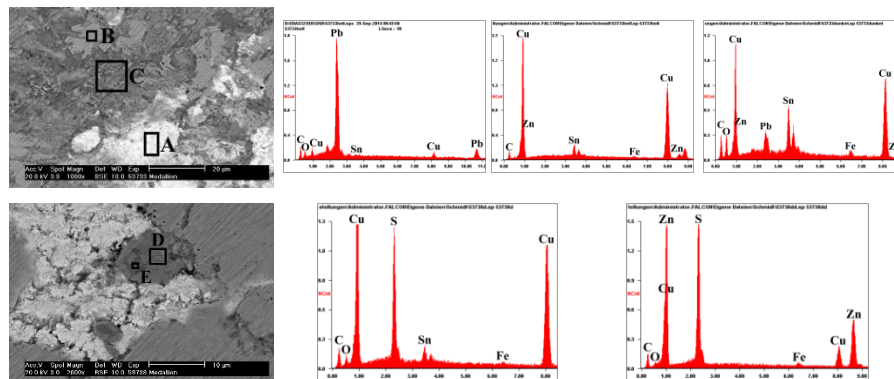




**Figura 4:** Pamjet e produkteve të korrozionit të kampionit, të vëzhguara me MO me dritë të polarizuar me nikole kryqe (dy pamjet majtas) dhe me dritë të reflektuar (të njëjtat pamje, djathtas).

Fazat kryesore të mineraleve sulfite të bakrit janë: koveliti  $\text{CuS}$ , kalkociti  $\text{Cu}_2\text{S}$ , borniti  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , kalkopiriti  $\text{CuFeS}_2$ , kubaniti  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . (Scott, 2012) Gjatë Epokës së Bronzit, me fillimin e përdorimit të mineraleve sulfite të bakrit si kovelit / kalkocit, inkluzionet në matricën metalike të përlidhjes ishin ato të  $\text{Cu-S}$ . Ndërsa prania e inkuzioneve të  $\text{Cu-S-Fe}$  mund të shpjegohet me përdorimin e bornitit / kalkopiritit / kubanitit si lëndë e parë. Karakteristikë e Epokës së Hekurit ka qenë rritja e përqindjes së  $\text{Pb}$  dhe  $\text{Fe}$  në përlidhjet  $\text{Cu-Sn}$ , për shkak të përmirësimit të kushteve reduktuese në furra dhe të rishkrirjes së objekteve të hekurit. (Figueiredo *et al.*, 2011)

Në figurën 5 jepen imazhe të përftuara me MES të elementëve të ndryshëm të mikrostrukturës së kampionit, shoqëruar me spektrat përkatës të SDEX pas analizës elementore të zonave mbi sipërfaqe.



**Figura 5:** Imazhet e përftuara me MES të elementëve të ndryshëm të mikrostrukturës së kampionit (fotot majtas). Spektrat e SDEX të analizave për zona të ndryshme të mikrostrukturës së kampionit të medalionit (spektrat djathtas).

Tabela 3 rendit rezultatet cilësore dhe sasiore të SDEX së zonave të ndryshme të mikrostrukturës së kampionit të medalionit. Nëse zona e analizuar ka përmasa më të vogla se ato të vëllimit të bashkëveprimit (rreth 5µm) një pjesë e sinjalit do të detektohet nga rrethinat.

**Tabela 3:** Rezultatet cilësore dhe sasiore (devijimi standard mesatar  $\pm 0.3\%$ ) për zonat e analizuar me SDEX mbi sipërfaqen e kampionit të medalionit.

	Zona A	Zona B	Zona C	Zona D	Zona E
<b>O (%)</b>	12	–	15.7	4.8	0.6
<b>Sn (%)</b>	1.2	7	16.4	5.1	–
<b>Cu (%)</b>	4.1	86	53.5	73.7	16.7
<b>Pb (%)</b>	82.7	–	8.6	–	–
<b>Fe (%)</b>	–	0.6	1.8	0.6	1.1
<b>Zn (%)</b>	–	6.4	4	–	51.5
<b>Si (%)</b>	–	–	–	–	–
<b>S (%)</b>	–	–	–	15.7	30.2

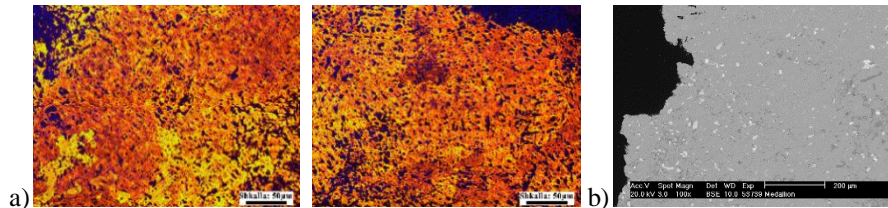
Zonat e ndritshme, si ajo A, janë të pasura me plumb i cili precipitonte në kufijtë kokrrizor. Zonat B e C janë të përbëra nga treshja e përlidhjes Cu-Sn-Zn por në ndryshim nga B-ja, zona C përbëhet në sasi të konsiderueshme edhe nga Pb e Fe. Kjo pasi zona në fjalë mund të ketë përfshirë edhe kufij kokrrize ku ka precipituar Pb. Sasia e oksigjenit është e lartë (zonat A, C, D) për shkak të depërtimit të produkteve të korrozionit (okside) në brendësi të kampionit. Zonat D dhe E, përveç elementëve të përlidhjes Cu-Sn-Zn, përmbajnë edhe squfur i cili mund të jetë pjesë e inkluzioneve Cu-S me prejardhje nga mineralet sulfite të bakrit. Duke parë përqindjen e lartë të Zn, një tjetër mundësi janë edhe inkluzionet Zn-S, të cilat mund të vijnë nga minerali sfalerit.

Mikrostruktura e një përlidhje të derdhur në kallëp përmban tre zona kryesore. E para quhet zona e ftohjes dhe formohen në kontaktin e përlidhjes me faqen e brendshme të kallëpit, e dyta është ajo në formë kolonash dhe e fundit përbëhet nga kokrriza që shtrihen në qendër të përlidhjes. Sa më e madhe diferenca e temperaturës midis kallëpit dhe përlidhjes së shkrirë aq më të vogla do të krijohen kokrrizat gjatë ngurtësimit. Disa nga këto kokrriza kanë formë kolonash të shtrira paralel me drejtimin e gradientit të temperaturës (pingul me faqet e kallëpit), të cilat vazhdojnë rritjen gjatë ngurtësimit sipas drejtimeve të zgjedhura kristalografike. Në qendër të kallëpit kokrrizat janë më të vogla me orjentime të rastësishme.

Kokrrizat në formë kolonash ose dentritet (si degët e pemës) kanë probabilitet më të lartë krijimi dhe përmasa më të vogla kur shpejtësia e ftohjes është e madhe dhe e kundërta ndodh gjatë formimit të kokrrizave ekujaksiale (përmasa të njëjta në të gjitha drejtimet). Struktura e dentriteve varet gjithashtu edhe nga



përbërja kimike e përlidhjes. Meqë temperatura e ngurtësimit të bakrit ( $1085^{\circ}\text{C}$ ) është rreth 4.7 herë më e lartë se e kallajit ( $231^{\circ}\text{C}$ ) dhe 2.6 herë më e lartë se e zinkut ( $420^{\circ}\text{C}$ ) atëherë në degët kryesore të dentriteve është përqëndruar sasia më e madhe e bakrit të përlidhjes. Me uljen e mëtejshme të temperaturës pas derdhjes në kallëp fillon të ngurtësohet zinku dhe pastaj kallaji për të formuar degët dytësore dhe tretësore të dentriteve. Gjatë derdhjes në kallëp mund të ndodhë bashkëveprimi i bakrit të përlidhjes me avujt e ujit të atmosferës ( $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}$ ) duke çuar në formimin e kupritit dhe çlirimin e hidrogjenit të gaztë. Ky i fundit rrit porozitetin e përlidhjes së objektit të prodhuar. (Scott, 2012; Campbell, 2008). Në figurën 6 janë paraqitur pamje të mikrostrukturës së kampionit të medalionit, pas 4s atakim me tretësirë të  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 6:** a) Pamje të mikrostrukturës së kampionit të atakuar (4s) të medalionit, të vëzhguara me MO me dritë të reflektuar. b) Pamje e mikrostrukturës me MES.

Sipas diagramës fazore ternare Cu-Sn-Zn matrica e objektit përbëhet nga Cu+δ. Prania e dentriteve në mikrostrukturë tregon se përlidhja është derdhur në kallëp. Një element tjetër mjaft i dallueshëm është numri i madh i zonave të errëta të cilat mund të jenë pore të krijuara gjatë procesit të derdhjes, kokrriza plumbi ose gropa të lëna nga këto të fundit pasi janë shkëputur nga kampioni gjatë polirimit. Në pamjen e marrë me MES dallohen kokrrizat e Pb (të ndritshme) dhe inkluzionet e S (të errëta) të shpërndara në mënyrë të rastësishme në sipërfaqen e kampionit.

### Përfundime

Përlidhja e medalionit rezulton Cu-Sn-Zn, e cila shoqërohet me Pb e patretshëm në bakër dhe me mikroelementë si Fe dhe As. Bazuar në vëzhgimin e produkteve të korrozionit objekti është autentik. Nga prania e dentriteve në mikrostrukturë, sasia e lartë e Pb dhe porozitetit mund të arrihet në përfundimin se medalioni është prodhuar me derdhje në kallëp. Mikrofortësia ka vlerën mesatare 97.8HV si pasojë e bërjes përlidhje të bakrit. Prania e inkluzioneve të S (Cu-S dhe Zn-S) mund të shpjegohet me përdorimin e mundshëm të mineraleve sulfite të bakrit dhe zinkut.

### Falënderime

Autorët falënderojnë Institutin e Monumenteve të Kulturës Tiranë që vuri në dispozicion të këtij studimi medalionin bashkë me të dhënat arkeologjike të tij,

Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar UT, Fakultetin e Shkencave të Natyrës UT dhe Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik TU Bergakademie Freiberg, Gjermani për mbështetjen financiare dhe vënien në dispozicion të aparaturave matëse. Autorët e artikullit janë shumë mirënjohës ndaj DAAD për mbulimin e shpenzimeve të analizave në Gjermani dhe koordinatorit të projektit Prof. Dr. Thomas Bier (Projekt-ID: 57068639 viti 2014 and Projekt-ID: 57175715 viti 2015).

### Literatura

Koui M., Papandreopoulos P., Andreopoulou-Mangou E., Papazoglou-Manioudaki L., Priftaj-Veveccka A., Stamati F. (2006): Study of Bronze Age copper-based swords of type Naue II and spearheads from Greece and Albania. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 1, vol. 6, 49-59

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 Korçyra, Durrachion and by the Illyrian king Monounios. *Applied Physics A Material Science & Processing*, 83, 637-642

Dilo T., Civici N., Stamati F., Bilani O., Çakaj O., Duka E., Qoku E., Vangjeli Sh. (2013): Studime arkaeometalurgjike të objekteve metalike antike të Shqipërisë - Review. *Buletini i Shkencave Natyrore*, nr. 16, 65-74

Koçi M. (1977): Ndryshimet anësore përreth trupave xeherorë të bakrit në bazë të studimeve mineralogjiko-petrografike. *Përmbledhje studimesh*, 2, 37-47

Hoxha L. (2014): Compiling of lithological stratigraphic-tectonic sections, increase substantially resources of Cu-Fe, Cu-Fe, Zn, Au, Ag sulphides hosted by volcanogenic massive sulphide deposits (VMS), in Albanian ophiolites. *Proceedings of the Geological Society of America, USA*

Jovanovic B. (1978): The oldest copper metallurgy in the Balkans. A study of the diffusion of copper from Asia Minor to Southeastern Europe. *Expedition*, 9-17

Gale N. H. (1990): Metals and Metallurgy in the Chalcolithic Period. *Proceedings of the Symposium Chalcolithic Cyprus, Cyprus*

Marinos G. P., Petrascheck W. F. (1956): Lavrion, geological and geophysical research. *IGME Athens* 1, vol. IV, 149-206

Attema P., Nijboer A., Zifferero A., Satijn O., Alessandri L., Bierma M., Bolhuis E. (2003): Paper in *Italian Archaeology VI: Communities and Settlements from the Neolithic to the Early Medieval Period*. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Conference of Italian Archaeology*, University of Groningen, Groningen Institute of Archaeology, The Netherlands, volume I, 4-8

Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D. G., Chryssoulis S. (2008): A comparison of high Au massive sulphide ores hosted in ophiolite complexes of the Balkan Peninsula with modern analogues: Genetic significance. *Ore Geology Reviews* 33, 81-100

- Galaty M. (2005): There are prehistoric cities up there: The bronze and iron ages in Northern Albania. Edited by Galanaki I., Tomas H., Galanakis Y., Laffineur R. (2007): Between the Aegean and Baltic seas, prehistory across borders. Proceedings of the International Conference Bronze and Early Iron Age Interconnections and Contemporary Developments between the Aegean and the Regions of the Balkan Peninsula, Central and Northern Europe. University of Zagreb
- Wilkes J. (1996): The Albanians, the Peoples of Europe. Wiley-Blackwell, USA, 220-223
- Boardman J., Edwards I. E. S., Hammond N. G. L., Sollberger E. (1982): The Cambridge ancient history. The Prehistory of the Balkans, the Middle East and the Aegean world, tenth to eighth centuries BC. Cambridge University Press, UK
- Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Lyman C. E., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R. (2003): Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA
- Potts P., West M. (2008): Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis. The Royal Society of Chemistry, UK
- Wayne R. (2009): Light and Video Microscopy. Elsevier Inc, USA
- Scott D. A. (2012): Ancient metals: microstructure and metallurgy volume I. Conservation Science Pres, USA;. 137-280
- Koester H. (1995): History, Culture, and Religion of the Hellenistic Age. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 79-86
- Kharakwal J. S., Gurjar L. K. (2006): Zinc and Brass in Archaeological Perspective. Ancient Asia. 1, 139-159
- Prendi F. (2008): Studime Arkeologjike. Kosova, ARK-KOS, 453-474
- Pracejus B. (2008): The ore minerals under the microscope, an optical guide. Elsevier, Hungary
- Dillmann P., Béranger G., Piccardo P., Matthiesen H., (2007): Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behavior. Woodhead Publishing, England, 239-243, 352-366
- Figueiredo E., Valério P., Araújo M. F., Silva R. J. C., Soares A. M. M. (2011): Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by micro-EDXRF and SEM-EDS. X-Ray Spectrom., vol. 40, 325-332
- Campbell F. C. (2008): ASM, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. ASM International, USA, 95-116