



REPUBLIKA E SHQIPERISË
UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANË
FAKULTETI I INXHINIERISË MATEMATIKE DHE INXHINIERISË FIZIKE
DEPARTAMENTI I INXHINIERISË FIZIKE

Punim Doktorature

PËRCAKTIMI I STRUKTURËS DHE I TEKNOLOGJISË SË PRODHIMIT TË
OBJEKTEVE ANTIKE PREJ HEKURI TË ZBULUARA NË SHQIPËRI

Paraqitur nga:
M.Sc. Edlira DUKA

Udhëheqës Shkencor:
Prof. Dr. Teuta DILO

Tiranë 2015

DISERTACION PËR MBROJTJE DOKTORATURE

PËRCAKTIMI I STRUKTURËS DHE I TEKNOLOGJISË SË PRODHIMIT TË OBJEKTEVE ANTIKE PREJ HEKURI TË ZBULUARA NË SHQIPËRI

Paraqitur nga:
M.Sc. Edlira DUKA

Udhëheqës Shkencor:
Prof. Dr. Teuta DILO

KOMISIONI I VLERËSIMIT

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Prof. Dr. Tatjana MULAJ | KRYETAR (OPONENT) |
| 2. Prof. Dr. Afërdita PRIFTAJ-VEVEÇKA | ANËTAR |
| 3. Prof. Dr. Lulzime ALIKO | ANËTAR |
| 4. Prof. Dr. Fatos KLOSI..... | ANËTAR (OPONENT) |
| 5. Prof. As. Frederik STAMATI | ANËTAR |

DATA E MBROJTJES. _____ 2015

FALENDERIMET

Së pari, dua të shpreh mirënjohjen time të singertë për Prof. Dr. Teuta Dilo për mbështetjen e vazhdueshme të saj në procesin e gjatë të studimit, kërkimit dhe finalizimit të disertacionit dhe për më tepër për durimin, motivimin, entuziazmin dhe shkallën e lartë të njohurive të saj. Udhërfimi i saj i pareshtur dhe veçanërisht kontributi i saj esencial më ndihmuan në fazën e kërkimit dhe përgatitjes së disertacionit.

Falenderimet e mia të singerta shkojnë gjithashtu për të gjithë bashkëpunorët e mi si:

DAAD për financimin e kryerjes së analizave pranë Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institute of Ceramics, Glass and Construction Materials, Gjermani.

Heinrich Oettel, Thomas Bier, Gerd Schmidt, Thilo Kreschel, Nikolla Civici, Frederik Stamati, Zamir Tafilica, Olta Çakaj, Mois Murra, Iljaz Kaci, Ilir Gjepali, Adem Bungur, Elsa Qoku dhe Agim Haveri për ndihmesën profesionale të tyre të pakursyer dhe bashkëpunimin e frytshëm në shumë aspekte.

Një falënderim i veçantë për mikeshën time Elona Osmani për mbështetjen e saj dhe motivimin në përfundimin e këtij studimi.

Familja ime, bashkëshorti Destan me vajzën time Hera, prindërit e mi, vëllezërit e mi me familjet e tyre janë ata të cilët me duruan e më dhuruan pafund dashuri duke ma bërë punën time të lehtë dhe më rezultative.

Falenderimi më i madh i takon Zotit, që më dha shëndet, fuqi, vullnet, durim ta arrija këtë ditë.

.... edhe një herë faleminderit

PËRMBAJTJA E LËNDËS

PËRMBAJTJA E LËNDËS	v
PËRMBAJTJA E FIGURAVE	vii
PËRMBAJTJA E TABELAVE	xii
PËRMBLEDHJE	xiii
ABSTRACT	xiv
HYRJE	xv
1. HISTORIA E PËRPUNIMIT TË HEKURIT	1
1.1 Hekuri i parë në botë dhe në Europë	1
1.2 Origjina dhe përhapja e përpunimit të hekurit	1
1.3 Epoka e hekurit në Europë	5
1.4 Hekuri në Periudhën Romake	6
1.5 Epoka e hekurit në Shqipëri	9
2. TEKNOLOGJIA E PËRPUNIMIT TË HEKURIT	12
2.1 Hekuri dhe karakteristikat e hekurit	13
2.2 Hekuri Meteorit.....	14
2.3 Procesi i përfutimit të hekurit (procesi i reduktimit)	16
2.4 Lëndët e para për prodhimin e hekurit	19
2.5 Llojet e furrave që janë përdorur për shkrirjen e hekurit	23
2.6 Hekuri dhe skorjet	32
2.6.1 Blumeri	32
2.6.2 Hekuri i farkëtuar	34
2.6.3 Formimi dhe përbërja e skorjeve të hekurit	35
2.6.4 Klasifikimi i skorjeve	37
2.6.5 Analizimi skorjeve	40
3. MATERIALET DHE METODAT	50
3.1 Ekspedita për marrjen e kampionëve të skorjeve dhe objekteve metalike	50
3.2 Analiza makroskopike	52
3.3 Përgatitja e kampioneve	53
3.4 Analiza mineralogjike	55
3.5 Analiza kimike	58
3.6 Testi Vickers i mikrofortësisë	64
3.7 Llogaritja e karbonit	65

4. STUDIMI I SKORJEVE ANTIKE TË Fe.....	71
4.1 Përshkrimi i skorjeve	71
4.1.1 Mërqi	71
4.1.2 Qukës	75
4.2 Matja e densitetit të skorjeve	77
4.3 Analizat kimike	78
4.4 Analizat fazore të skorjeve	83
 5. STUDIM MBI OBJEKTE HEKURI PREHISTORIKE TË ZBULUARA NË RRETHINAT E SHKODRËS.....	104
5.1 Studimi i veglave të punës	104
5.1.1 Përshkrimi i objekteve	104
5.1.2 Rezutate dhe diskutime	106
5.2 Studim i 8 objekteve, maja heshtash dhe shigjetash	114
5.2.1 Përshkrimi i objekteve	114
5.2.2 Rezutate dhe diskutime	116
 6. KONKLuzionET	128
 LITERATURA	132
 SHTOJCË	139

PËRMBAJTJA E FIGURAVE

Figura 1. Shembuj shufrash hekuri të përdorura si artikuj tregtie gjatë epokës së hershme të hekurit.....	3
Figura 2. Përhapja e hekurit në Europë si dhe zona të rëndësishme të prodhimit të hekurit në antikitet dhe epokën e hekurit.....	4
Figura 3. Furrë farkëtimi tipike romake.....	9
Figura 4. Fragment meteori (90mm) nga Canyon Diablo.....	15
Figura 5. Skematikisht paraqitet dy furrë hekuri cilindrike e tipit me nxjerrjen e skorjes jashtë (slag tapping), majtas sipas Scott (2013) dhe djathas sipas Pleiner (1965).....	17
Figura 6. Sistemi Fe-O për presione parçiale të ndryshme. Sistemi tregon tre faza oksidesh të ngurta të pavarura, hematit, magnetit dhe wustit.....	18
Figura 7. Sistemi FeO-SiO ₂	19
Figura 8. Skema e procesit të përpunimit të hekurit në furrat me nxjerrje të skorjes, Romake-Britanike.....	24
Figura 9. Paraqitja e tipeve të furrave të përdorura në kohë të ndryshme.....	25
Figura 10. Vizatim i një furre të vogël kupë të cilat mund të jenë përdorur në parahistori për të prodhuar lingota plano-konveks.....	26
Figura 11. Fazat e prodhimit gjatë përpunimit të mineraleve të hekurit.....	28
Figura 12. Diagram skematike e mekanizimit të procesit të blumerit tek furrat miniere.....	29
Figura 13. Rindërtimi i një furre të Epokës së Hershme të Hekurit nga periudha e Merow, Sudan, nga R. F. Tylecotet.....	30
Figura 14. Pamja ballore e kacekut i cili shërben si fryrës ajri tek furrat.....	32
Figura 15. Mase blumeri e marre nga furra e parë në Starachowice.....	33
Figura 16. Skorje hekuri të zbuluara gjatë ekspeditës në sitin arkeologjik të West Walk, Wickham (Soberton parish) në 1974.....	36
Figura 17. Ndryshimi i kompozimeve të mineraleve të skorjeve në varësi të zvogëlimit të wustit.....	37
Figura 18. Shembuj skoriesh të gjetura ne <i>Beechwood, Skoci</i> ; a) nga procesi i përpunimit të blumerit në farkë (smithing slag), b) nga procesi i shkrirjes së mineralit në furra (smelting slag).....	37
Figura 19. Skorie e zbuluar në 2011 në Brislington, Bristol, skorie e përfutur nga rrjedhja jashtë furrës nëpërmjet një kanali (tapping slag). Kjo skorie është e lëmuar nga njëra anë e saj.....	38
Figura 20. Fotografi të mbetjeve të ndryshme metalurgjike.....	38

Figura 21. Diagrama treshe paraqet temperaturat likuidus për sistemin $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$...	43
Figura 22. Shpërndarja e përbërjeve të skorjeve pre-moderne të shkrirjes dhe të farkëtueshme në sistemin $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
Figura 23. Diagrama ternare $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e përbërjeve të skorjeve të shkrirjes që i përkasin periudhës mesjetë e hershme.....	45
Figura 24. Në të majtë paraqitet skorje wustit-qelq në një hekur ferritik (hekur i lëmuar, 1850 e.j) dhe në të djathtë skorje fajalit-qelq në një hekur ferritik-perlitik.....	46
Figura 25 . Pamje gjatë ekspeditave për mbledhjen e skorjeve në Mërqi dhe Qukës.....	51
Figura 26. Pamje nga procesi i përgatitjes së kampioneve në gjendje pluhuri; a) copëzimi me havan, b) paisja për bluarjen, c) peshorja për matjen e densitetit.....	54
Figura 27. Pamje gjatë montimit të kampioneve pluhur dhe copë metalike për tu analizuar me XRD.....	55
Figura 28. Aparaturat e përdorura në analizimin mikroskopik. (a) stereomikroskopi XTL6445, (b) mikroskopi optik Kozo XJP304, (c) mikroskopi metalografik Metalloplan..	56
Figura 29. Pamja paraqet aparatin difraktometër “PANANALYTICAL X’Pert Plus”	57
Figura 30. Portabëli μ – XRF i përdorur për analizimin e objekteve të hekurit.....	59
Figura 31. Mikroskopi elektronik FEI/Philips XL 30 ESEM FEG.....	63
Figura 32. a) procesi i evaporimit në pajisjen <i>208C High Vacuum Turbo Carbon Coater</i> , b) vendosja e kampioneve në dhomën e SEM-it.....	64
Figura 33. Forma e depërtuesit Vickers dhe e gjurmës së lënë prej tij në material.....	65
Figura 34. Diagrama fazore hekur –karbon dhe variacionet e mikrostrukturave tek çeliqet.	66
Figura 35. Pamje gjatë llogaritjes së karbonit me softin Olympus.....	67
Figura 36. Sistemet karbon & sulfur CS-244-784-000.....	70
Figura 37. Vendet nga të cilat kampionët e këtij studimi janë marrë; Mërqi & Qukës dhe zonat kryesore të nxjerrjes së mineraleve krom, bakër dhe hekur-nikel në Shqipëri (sipas AIDA-Agjencia Shqiptare e Zhvillimit të Investimeve).....	72
Figura 38. Pamja e jashtme; lart skorja Mërqi 1, poshtë majtas skorja Mërqi 1 sëbashku me copat e ndara prej saj, të përgatitura për tu vëzhguar me mikroskop optik dhe poshtë djathtas skorja Mërqi 2. Çdo katror në shkallë = 1 cm.....	73
Figura 39. Fotot e marrë me stereomikroskop të brendësive të skorjeve Mërqi 1 në të majtë dhe skorjes Mërqi 2 në të djathtë.....	74
Figura 40. Pamje e marrë me stereomikroskop e një sipërfaqe të poleruar të skorjes Mërqi 1. E qarkuar me elips është kokrriza me shkëlqim metalik e hekurit.....	75
Figura 41. Kampionët e skorjeve të gjetura në e Qukës.....	76

Figura 42. Varësia e % Ti nga %Fe për kampionet e skorjeve të studiuara.....	82
Figura 43. Varësia e % Mn nga %Fe për kampionët e skorjeve të studiuara.....	82
Figura 44. Tablloja e difraksionit të skorjes Qukës 1 (Fa=Fajalit, Wu=Wustit, Mg=Magnetit dhe Ku=Kuarc).....	85
Figura 45. Shpërndarja e përbërjeve të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 në sistemin FeO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	87
Figura 46. Mikrografitë e skorjeve; a) Mërqi 1.1 me dritë të reflektuar, b) Mërqi 1.1 me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar, c) Mërqi 1.2 me dritë të reflektuar, d) Mërqi 2 me dritë të reflektuar.....	88
Figura 47. (a) Mikrografia e marrë me ndihmën e mikroskopit metalografik Metalloplan, me dritë të reflektuar, e skorjes Mërqi 1, pas matjes së mikrofortësisë Vickers në zonën e kokërrizës metalike të kësaj skorjeje. Rreth zonës metalike shihen qartë fazat prezente të skorjes. (b) Kokrriza ferriti të mëdha me çimentit fin në kufirin kokrrizor tek një kokërrizë metalike e parë me mikroskop optik pas polirimit dhe atakimit me 2% nital për 60 sekonda.....	89
Figura 48. Mikrografitë e skorjes Qukës 1.a) dhe b) me dritë të reflektuar.....	91
Figura 49. Mikrografitë e skorjes Qukës 2 me dritë të reflektuar.....	91
Figura 50. Mikrografitë e skorjes Qukës 3 me dritë të reflektuar.....	92
Figura 51. Mikrografitë e skorjes Qukës 4 me dritë të reflektuar.....	92
Figura 52. Mikrografitë e skorjes Qukës 5 me dritë të reflektuar.....	93
Figura 53. Mikrografitë e skorjes Mërqi 1 në të cilat janë treguar me katrorë të vegjël të etiketuar me germat a, b, c, d, e, f, g dhe h pikat e analizimit me SEM-EDAX.....	95
Figura 54. Mikrografitë e marra me mikroskop elektronik me skanim tek skorja Mërqi 2: a) dhe b) paraqesin konkretisht pikat e analizuar në tre pika të ndryshme, c) dhe d) paraqesin zonën e analizuar në katër pika të ndryshme, e) paraqet një kokërrizë hekuri metalik në skorjen Mërqi 2, f) paraqet një zonë analizimi brenda një zgavre e cila ndodhet në sipërfaqen e kësaj skorje.....	97
Figura 55. Analizimi i skorjes Qukës 1 me SEM-EDAX. Rezultatet e përfutur paraqiten në tabelë Figura 56. Spektri i përfutur nga analizimi i skorjes Qukës 1 me SEM-EDAX.....	98
Figura 56. Spektri i përfutur nga analizimi i skorjes Qukës 1 me SEM-EDAX.....	99
Figura 57. Në të majtë dy nga kokërrizat metalike të nxjerra gjatë bluarjes së skorjes Qukës 1 (një shirit i zi=2cm) dhe në të djathtë një nga kokërrizat e futur në epoksi rezin dhe e poliruar. Numrat tregojnë pozicionet e analizuara me μ -XRF.....	100
Figura 58. Spektri me fluoreshencë me rreze X (XRF) i kokërrizës metalike nga skorja Qukës 1	100
Figura 59. Mikrografi e kokërrizës metalike (e gjetur tek Qukës 1) me mikroskop optik (me reflektim) në të cilën paraqitet mikrostruktura widmansttate e përfutur pas atakimit me nital 2% për 30 sekonda.....	101

Figura 60. Pamje me SEM me zmadhime të ndryshme të një inkluzioni skorje i pranishëm në sipërfaqen e kokrrizës metalike të gjetur në skorjen Qukës 1: a) 500µm, b) 200µm.....	101
Figura 61. Pamje me SEM të kokrrizës metalike të gjetur në skorjen Qukës 1.....	102
Figura 62. Mikrografia e kokrrizës metalike nga skorja Qukës 1 gjatë analizimit me SEM-EDAX.....	103
Figura 63. Në të majtë janë paraqitur foto e objekteve dhe në të djathtë skicimet e tyre. Konkretisht (a)- hanxhar1, (b)- hanxhar 2, (c)- hanxhar 3. Me rreth tek objekti hanxhar 3 është treguar pozicioni i marrjes së kampionit për analizim të mëtejshëm.....	105
Figura 64. Paraqitja e fotove dhe skicave për tre veglat bujqësore: (a)-bel, (b)-kazmë dhe (c)-plor. Me rreth tek objekti bel është treguar pozicioni i marrjes së kampionit për analizim të mëtejshëm.....	106
Figura 65. Varësia e përmbajtjes së Mn (%) ndaj Fe (%) tek 6 veglat e punës të analizuar me XRF.....	108
Figura 66. Mikrografitë e objektit hanxhar 3, foto në të majtë me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar dhe foto në të djathtë me dritë të reflektuar.....	108
Figura 67. Mikrostruktura widmanstatte: (a) Ilustim skematik (Ashkenazi et al, 2012), (b) Mikrografi e hanxhar 3, ku A = widmanstatten primare, B = perlit, C = widmanstatten sekondar, D = kufijt e ish kokrrizës së austenitit para transformimit fazor.....	110
Figura 68. Mikrografi të objektit bel të marra me mikroskop optik me reflektim; në të majtë sipërfaqja e pa atakuar dhe në të djathtë pasi është atakuar me nital 2% për 30 sekonda.....	111
Figura 69. Mikrografitë e objektit bel të marra me SEM në të cilat tregohen katër pozicionet e analizimit.....	112
Figura 70. Paraqiten katër varësi të oksideve për rrezultatet e mara nga analizimi në katër pozicionet e treguara më lart. Vlerat janë të shprehura në përqindje peshe.....	113
Figura 71: Paraqitja e pamjeve të skicave në të majtë dhe fotot e objekteve në të djathtë. Me rreth është shënuar pozicioni i marrjes së kampionit për studim metalografik.....	115
Figura 72. Varësia e përmbajtjes së Mn (%) ndaj Fe (%) tek 7 majat e heshtave dhe tek një majë shigjete të analizuar me XRF.....	117
Figura 73: Mikrografi optike e objektit majë heshte (e).....	118
Figura 74. Mikrografi e objektit maj heshte (e) e marr me SEM, ku tregohen katër pozicionet e analizimit tek inkluzionet e gjetura në brendësi të sipërfaqes metalike.....	120
Figura 75. Katër varësi të oksideve për kampionin majë heshte (e) për rrezultatet e mara nga analizimi në katër pozicionet e treguara më lart. Vlerat janë të shprehura në përqindje peshe.....	120
Figura 76: Mikrografi optike e objektit majë heshte (f).....	122
Figura 77: Mikrografi optike e objektit majë heshte (g).....	124

Figura 78. Katër varësi të oksideve për rezultatet e mara nga analizimi në tre pozicionet e treguara më lart.....	125
Figura 79. Mikrografi optike e objektit majë shigjete (h).....	126

PËRMBAJTJA E TABELAVE

Tabela 1. Llogaritja e bazicitetit dhe indeksit të viskozitetit tek disa skorje hekuri (Bachmann, 1982).	48
Tabela 2. Vlerat e faktorit shumëzues të intervalit të besueshmërisë 95% (t) në funksion të numrit të fushave të matura (n).....	69
Tabela 3: Densitet e matura (gr/cm^3) për skorjet e gjetura dhe vetitë magnetike.....	77
Tabela 4. Analizat kimike të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 të matura me metodat klasike.	78
Tabela 5. Tabelë përmbledhëse për skorjet Mërqi 1 dhe Qukës 1.....	79
Tabela 6. Përbërja kimike e skorjeve analizuar me XRF.....	81
Tabela 7. Përbërja mineralogjike e skorjeve të gjetura në Mërqi dhe Qukës sipas XRD.....	85
Tabela 8. Studim i përbërjes kimike të analizuar me SEM-EDAX.....	96
Tabela 9. Të dhënat e përbërjes kimike të analizuar me SEM-EDAX tek kokrriza metalike e gjetur në skorjen Qukës 1.....	102
Tabela 10. Të dhënat e objekteve vegla pune prej hekuri sipas arkeologeve.....	105
Tabela 11. Analizat sasiore me XRF për çdo objekt në teh e në dorezë. Rezultatet janë paraqitur në përqindje peshe dhe devijimi standard për secilën matje ($\% (\text{m} / \text{m}) \pm \text{SD}$)....	107
Tabela 12. Analizimi me SEM-EDAX të inkluzioneve të skorjes tek kampioni i objektit bel.....	112
Tabela 13. Të dhënat e objekteve majë heshatsh dhe shigjetash sipas arkeologeve.....	114
Tabela 14: Analizat sasiore me XRF për çdo objekt në majë e në bisht dhe devijimet standarde ($\% \pm \text{S.D.}$).....	116
Tabela 15. Analizimi me SEM-EDAX i kampionit të objektit majë heshte (e).....	119
Tabela 16. Analizimi me SEM-EDAX i skorjes si inkluzione tek kampioni majë heshte (g).....	125

PËRMBLEDHJE

Deri tani studimet e objekteve prej hekuri të zbuluara në Shqipëri janë studiuar nga arkeologët me metodat arkeologjike si; makroskopikisht, shpërndarja e gjetjeve mbi zonat e investiguara, nga pikëpamja e kontekstit social, datues etj. Megjithatë, për të nxjerrë informacion teknologjik mbi procesin, ato duhen studiuar me metoda arkaeometalurgjike. Arkaeometalurgjia, si një nga komponentët e disiplinës së përgjithshme të njohur si arkaeometri, është ajo fushë e kërkimeve ku informacioni për objektet metalike antike, arkeologjike dhe historike merret nëpërmjet studimit të teknologjisë së prodhimit dhe përdorimit të metaleve dhe përlidhjeve të tyre, me anë të metodave të shkencave natyrore (ASM vol 9, 2004, Scott, 2013). Tërësia e investigimit të kryer lidhur me përbërjen kimike, makro/mikrostrukturën dhe mikrofortësinë, përbërjen fazore etje, na jep mundësi të gjykojmë mbi nivelin e teknikës/teknologjisë së përdorur nga paraardhësit tanë të epokës përkatëse, diagnostikimin e gjendjes së ruajtjes së objektit ashtu dhe për interpretime më të gjera, që hedhin dritë mbi rrugët e shkëmbimit të produkteve apo lëndëve të para, etj. Ky ishte dhe qëllimi i këtij studimi. Skorjet e studiuar u morën nga dy zona të ndryshme konkretisht Mërqi dhe Qukës. Analizat e mostrave të analizuar kanë treguar se skorjet rrjedhin nga procesi i përpunimit të hekurit. Gjithashtu u studiuan dhe disa objekte hekuri të grupuara në dy grupe të ndryshme, vegla pune dhe armë (maja heshtash dhe shigjetash). Të gjitha mostrat e ekzaminuara në këtë studim janë lloje skorjesh fayalite, dhe janë konsideruar produkte të metalurgjisë së hekurit. Teknikat kryesore e prodhimit të objekteve prej hekuri janë ajo e rrahjes dhe derdhja. Prania e manganit ishte e pranishme si tek veglat e punës ashtu dhe tek armët, kjo mund të ketë lidhje me mineralin e përdor ose me trajtimin termik të pësuar.

Fjalë kyçe: skorje antike hekuri, objekte antike hekuri, Shqipëri, arkaeometalurgji, XRD, SEM-EDAX, OM, XRF

ABSTRACT

The iron objects found in Albania till now have been studied by archeologists using archeological methods as, macroscopically, the distribution of the findings according to the investigated areas, according to the social context, time etc. However, to take technologic information about the process, the iron objects should be studied by archaeometallurgic methods. Archaeometallurgy, as one of the components of the general discipline known as archaeometry, is the field of research where the information for antique metal objects, archaeological and historical obtained through the study of the technology of production, the use of metals, and their alloy through the methods of natural science (ASM vol 9, 2004 Scott, 2013) The whole set of the investigation conducted in relation to chemical composition, macro/microstructure and micro hardness, phase composition etc, enables us to judge the level of technique / technology used by our ancestors in respective era, diagnosis of the state of preservation of the object as well for other interpretations that shed light on the ways of exchange of products or raw materials. This was the aim of this study. The studied samples were taken from two different areas from Merqi and Qukes. Analyzed samples showed that the slags derived from the iron refinement process. We studied also some iron objects grouped into two different sets such as tools and weapons (spear heads and arrows). All examined samples in this study are kind of fayalite slag, and are considered metallurgic iron products. The main techniques of the production of objects made from iron are those of beating method and casting method. The presence of Mn in tools and weapons may be connected with the mineral used or with thermal treatment.

Key words: ancient iron slag, ancient metal object, Albania, archaeometallurgy, SEM-EDAX, XRD, OM, XRF

HYRJA

E vendosur në pjesën perëndimore të Gadishullit Ballkanik, me dalje në detet Adriatik dhe Jon, Shqipëria zotëron pozicionin më të favorshëm për lidhjen midis Evropës dhe Azisë. Kështu, që në kohët më të hershme, banorët e Shqipërisë kanë qenë në gjendje të zhvillojnë lidhjet me shumë rajone, jo vetëm brenda Ballkanit, por edhe me pjesën tjetër të Evropës dhe Azisë (Prendi, 1982; Ceka, 2000). Kultura e periudhës së parë të hekurit në Shqipëri deri para çlirimit të vendit tonë qenë fare pak e njohur. Materialet që mund t'i atribuoheshin në atë kohë periudhës së hekurit ishin gjetje të rralla, kryesisht të rastit, shpesh pa adresë të saktë dhe pa kurrfarë informatash rreth zbulimit të tyre. Gërmimet sistematike kanë nxjerrë në dritë materiale me vlerë, të cilat ndihmojnë për të zgjidhur një sërë problemesh të karakterit kronologjiko - kultural dhe etnik të vendbanimeve të ndryshme. Materiale interesante dhe ekspresive në këtë drejtim kanë dhënë veçanërisht varrezat tumulare, si ato të Gajtanit të Shkodrës, të luginës së Matit dhe të Drinosit, të Bajkaj të Sarandës, të Vajzës së Vlorës, të Kuçit të zi dhe Barçit të Korçës, të Krumës dhe Cinamakës së Kukësit, Pazhokut të Elbasanit dhe Prodani të Kolonjës. Sipas Frano Prendit fillimet e epokës së hekurit në territorin e Shqipërisë i përkasin shek. XI p.e.s. ose diçka më përpara d.m.th. në periudhën mbas shkatërrimit të qytetërimit të Mikenës, periudhë e cila në vendin tonë përkon dhe me shfaqjen e objekteve të para prej hekuri të një prodhimi lokal. Objektet e para prej hekuri të zbuluara ishin një thikë e vogël teli harkuar me një thumb bronz i te doreza, si edhe një pincetë, të gjetura të dyja në një varr çist të datuara si të shek. XI p.e.s (Prendi, 1982; Prendi, 1985; Ceka & Korkuti, 1993). Për lehtësi të ekspozimit të materialit janë preferuar sistemi prej 3 fazash të zhvillimit të përgjithshëm kulturor të periudhës së parë të hekurit në vendin tonë, duke e konsideruar atë si më të përshtatshme aktualisht. Faza e I përfshin kohën nga fundi i shek. XII deri në shek. VIII p.e.s, që i korrespondon periudhës submikene, protogjeometri dhe asaj të hershme gjeometrike të Greqisë. Faza e II përfshinë shek. VIII-VII p.e.s, kurse faza e III periudhën që nga shek. VI dhe deri në kohën e formimit të kulturës qytetare, e cila në krahinat më të zhvilluara nga pikëpamja social-ekonomike të vendit tonë, bie rreth shek. V p.e.s, kurse në të tjerat më vonë aty nga shek. IV p.e.s. Faza e I nga pikëpamja historiko-kulturore i përgjigjet periudhës së tranzicionit nga bronz i në hekur, kurse në kuadrin më të gjerë ballkanik, kjo është periudhë e dyndjes së madhe nga Egjeu, ndikimet e së cilës preken pjesërisht dhe territorin e Shqipërisë. Deri tani kjo fazë njihet më mirë në rajonet në jug të

Shkumbinit. Si vend gjetjet më të rëndësishme mund të përmenden: Shpella e Trenit si dhe Nekrololet tumulare të Barcit, të Vajzës, të Luginës së Drinosit, të Bajkaj, të Prodanit, Pazhokut etj. Në Shqipërinë e veriut kjo fazë është përfaqësuar tani me pak dhe konkretisht vetëm nga qyteza e Gajtanit dhe nga disa varre tumulare të Luginës së Matit, dhe me sa duket dhe të Kukësit. Inventari i objekteve metalike që mund ti atribuohen fazës së parë përbëhen kryesisht prej armësh dhe zbukurimesh bronzit. Objektet prej hekuri janë akoma shfaqje shumë të rralla ; megjithatë ato ekzistojnë, duke provuar me praninë e tyre dhe procesin e ngadaltë të transformimit të epokës së bronzit në atë të hekurit. Midis armëve interes të veçantë paraqesin shpatat dhe kamat me dorezë në formë gjuhe, tip ky i njohur për përhapjen e tij të gjerë në tërë Evropën, që nga Veriu i saj e deri në Mesdhe.

Në fazën e parë të epokës së hekurit janë në përdorim tipa të ndryshme maja heshtash dhe shigjetash prej bronzit, nga fundi i kësaj faze majat e heshtave prej bronzit filluan të zëvendësoheshin nga ato prej hekuri. Në grupin e objekteve me karakter praktik dhe dekorativ, një kategori e veçantë dhe karakteristike përbëjnë gjilpërat e gjata prej bronzit, rrallë prej hekuri.

Faza e II përfaqëson periudhën e zhvilluar të hekurit në Shqipëri. Ky metal aq i rrallë në fazën pararendëse, tani përdoret gjerësisht sidomos për prodhimin e armëve dhe të veglave të punës dhe më pak për zbukurime. Kultura materiale pasurohet me forma të reja dhe fiton tiparet e saj vendase, të qarta dhe të qëndrueshme. Kultura e kësaj faze, është përfaqësuar në shpellën e Trenit, në qytezën e Gajtanit, si edhe në varrezat tumulare të Kuçit të Zi, të Matit të zonës së Kukësit, të Vajzës, Pazhokut etj. Shpatat me dorezë në formë gjuhe të tipit “Naue 11” nuk ndeshen më në këtë fazë. Në vend të tyre hynë në përdorim shpatat e tipit Glasinac. Të tilla shpata janë gjetur në Korçë, Mat etj. Në këtë periudhë në territorin e Shqipërisë shfaqet dhe një formë tjetër shpate që përmban të gjitha hollësitë tipologjike të shpatës Glasinac me përjashtim të kokës së dorezës e cila nuk është në formë kërpu dhe, por është dallëndyshe. Në këtë etapë të dytë të zhvillimit të epokës së hekurit shfaqen hanxharët dhe shpatat me prefëse të harkuar lehtë. Përveç armëve të zakonshme sulmi, në këtë kohë shfaqen dhe armët mbrojtëse që mbante ushtria luftarake vendase. Të tilla janë parzmoret e tipit Mat të zbukuruar me dekoracione të pasura gjeometrike, si edhe tipi i kallçive të Dobraqit.

Kulturën e fazës së III e njohim nga varrezat tumulare të Matit, të Kukësit, të Kuçit të Zi, të Korçës etj. Në fondin e kësaj kulturës së kësaj periudhe hyjnë një seri elementesh të rinj, që e karakterizojnë këtë fazë si një shkallë të veçantë më të lartë dhe të fundit në procesin e

zhvillimit të pandërprerë të kulturës proto historike në Shqipëri. Pjesërisht këto shfaqje të reja janë rezultat i zhvillimit të brendshëm autokton, kurse të tjerat të futura nga jashtë dhe kryesisht nga importi grek, i cili në atë kohë hyn në territorin e Shqipërisë në një masë të gjerë. Armët dhe një tok zbukurimesh prej bronzi dhe hekuri, zhvillojnë format e atyre të fazës paraprijëse, duke ruajtur kështu vulën e zhvillimit të pandërprerë autokton. Armët prej hekuri janë përfaqësuar kryesisht nga maja heshtash që nuk dallojnë tipologjikisht nga ato të periudhës pararendëse. Hanxharët, riprodhojnë trajta të ngjashme me ato të Glasinacit. Në grupin e armëve bëjnë pjesë dhe sëpata bipene prej hekuri, të cilat nga pikëpamja gjenetiko-tipologjike lidhen me sëpatat dytehëshe prej bronzi, të njohura në Shqipëri në disa ekzemplarë, sigurisht si importe ose ndikime të kulturës kreto-mikene në vendin tonë. Në fazën e III janë në qarkullim sëpatat shpatuke kryqëformë, të cilat duhet të jenë shfaqur këtu më përpara, që në fazën pararendëse. Futja në përdorim e këtij materiali të ri, që i dha emrin epokës shënon, edhe për ilirët, nismën e një periudhe të re historike. Hekuri kishte cilësi të pakrahasueshme ndaj lëndëve të para të njohura deri atëherë për përgatitjen e veglave të punës dhe të armëve.

Ekspeditat arkeologjike, por jo vetëm, kanë treguar se Shqipëria është mjaft e pasur me objekte prehistorike të zbuluara. Janë rreth 6000 gjetje arkeologjike në muzeume në Shqipëri. Gjetjet arkeologjike të hekurit janë zbuluar në qytete të ndryshme si Apolonia, Durrësi, Lezha, Dibra etje. Këto gjetje arkeologjike hekuri i përkasin periudhave të ndryshme historike (Prendi, 2008).

Periudha e hekurit, shekulli X-IX p.e.s

Periudha arkaike, shekulli VII-VI-V p.e.s

Periudha helenistike, shekulli III p.e.s

Periudha e antikitetit të vonë deri në shekullin e II e.j

Periudha mesjetare e hershme shekulli IV-VI e.j

Periudha mesjetare e vonë shekulli XI e.j

Gjetjet arkeologjike të hekurit prezantojnë një qytetërim në periudhën e shoqërisë Ilire, të cilat i korrespondojnë kalimit nga një nivel teknologjik tek një tjetër nivel më i lartë teknologjik, konkretisht nga periudha e bronzëve në periudhën e hekurit, i cili është më shumë i avancuar në të gjithë aspektet e jetës. Deri tani studimet e objekteve prej hekuri të zbuluara në Shqipëri janë studiuar nga arkeologët me metodat arkeologjike p.sh.

makroskopikisht, shpërndarja e gjetjeve mbi zonat e investiguara, nga pikëpamja e kontekstit social, datues, tipologjikisht etj

Megjithatë, për të nxjerrë informacion teknologjik mbi procesin, ato duhen studiuar me metoda arkaeometalurgjike. Arkaeometalurgjia, si një nga komponentët e disiplinës së përgjithshme të njohur si arkaeometri, është ajo fushë e kërkimeve ku informacioni për objektet metalike antike, arkeologjike dhe historike merret nëpërmjet studimit të teknologjisë së prodhimit dhe përdorimit të metaleve dhe përlidhjeve të tyre (ASM vol 9, 2004).

“Leximi i historisë” është i printuar në mikrostrukturën e objekteve. Nëpërmjet analizave të mikrostrukturës dhe atyre kimike e mikrokimike merren informacione rreth procesit të shkrirjes, rafinimit, prodhimit të përlidhjeve dhe vjetërimit nga koha. Aplikimi i metodave shkencore në shkencën e arkaeometrisë dhe konservimit kërkon një shkallë shumë të madhe bashkëveprimi midis specialistëve që punojnë dhe studiojnë direkt aspekte të ndryshme të materialeve të trashëgimisë kulturore, si arkeologët, shkencëtarët e konservimit, historianët e artit, artistët nga njëra anë me shkencëtarët e disiplinave të ndryshme nga ana tjetër (Wayman, 2000; Scott, 1991; Artioli, 2010; Dilo et al, 2013).

Me analizat përkatëse për këto gjetje, mund të arrihet një informacion shumë i vyer i cili mund të na ndihmojë për rikonstruktimin dhe të kuptuarin e shumë aspekteve të jetës në të kaluarën. Evolucioni i shoqërisë gjatë 3000 viteve të fundit është reflektuar gjithashtu në zhvillimin e përpunimit të hekurit, ku pushteti politik dhe ekonomik vareshin kryesisht nga kontrolli i prodhimit dhe shpërndarjes së hekurit (Hyenstrand 1979, Crossley 1981, Crew 1984, Westphalen 1989, Bielenin 1996). Tylecote (1962) dha për herë të parë një trajtim të gjerë mbi teknologjinë e prodhimit të hekurit. Tërësia e investigimit të kryer, lidhur me përbërjen kimike, makro / mikrostrukturën dhe mikrofortësinë, përbërjen fazore etj, duhet të na japë mundësi të gjykojmë mbi nivelin e teknikës/teknologjisë së përdorur nga paraardhësit tanë të epokës përkatëse, diagnostikimin e gjendjes së ruajtjes së objektit ashtu dhe për interpretime më të gjera, që hedhin dritë mbi rrugët e shkëmbimit të produkteve apo lëndëve të para, (ASM Vol 9, 2004; Mentovich et al., 2010; Ashkenazi et al., 2011; Eliyahu et al., 2011). Shkëmbimi i kulturave, siç janë lidhjet tregtare dhe luftërat, si edhe aftësitë e ndryshme teknologjike, mund të shqyrtohen përmes studimit të materialit të objektit. Këto teknologji janë deshifruar në bazë të njohjes së historisë të vetive termike, mekanike dhe kimike të objekteve. Bazuar në interpretimin e mikrostrukturës dhe atyre kimike e mikrokimike marrim informacion të rëndësishëm rreth procesit të shkrirjes, rafinimit,

prodhimit të përlidhjeve dhe vjetërimit të tyre. (Wayman, 2000; ASM Vol 9,2004; Ashkenazi et al., 2013, Eliyahu et al., 2011)

Prendi e shumë arkeologë të tjerë kanë treguar se nuk mjafton thjeshtë një studim arkeologjik i këtyre artefakteve, por një studim i hollësishme me metoda fiziko-kimike do të jepte shumë informacion për artefaktet e zbuluara duke mbështetur ose jo studimin nga pikëpamja arkeologjike të tyre.

Metalurgjia është një nga shkencat më të vjetra të aplikuara. Historia e saj i ka fillesat 6000 vjet p.e.s. Forma e saj në atë kohë ishte fillestare, por për të fituar një perspektivë në proceset metalurgjike është fillimisht e nevojshme studimi i fillimit të kooperimit të njerëzimit me metalet. Shtatë metalet e njohura si Metalet e Antikitetit, ishin metalet mbi të cilat ishte bazuar qytetërimi. Këto shtatë metale ishin: 1) ari 6000 vjet p.e.s, 2) bakri 4200 vjet p.e.s, 3) argjendi 4000 vjet p.e.s, 4) plumbi 3500 vjet p.e.s, 5) kallaji 1750 vjet p.e.s, 6) hekuri 1500 vjet p.e.s, 7) merkuri 750 vjet p.e.s. Këto metale ishin të njohura për mesopotamët, egjiptianët, grekët dhe romakët. Nga shtatë metalet, pesë prej tyre mund të gjenden në formë native, për shembull, ari, argjendi, bakri, hekuri (nga meteorë) dhe merkuri (Alan W. Cramb). Periudha e hekurit fillon me prodhimin e hekurit në Anatolian –Iran 1500 vjet p.e.s. Epoka e hekurit në Europë, Azi dhe në Afrikën e Veriut vjen pas kohës së bronzit, pas shek. X p.e.s. (Value, 1984). Deri në shekullin 13 prodhohej hekuri i varfër me karbon për farkëtim; prej shekullit 14 fillon shkrirja dhe derdhja e hekurit; prej shekullit 16 bëhet shkrirja në furnalta; pas shekullit 18 fillon prodhimi i çelikut nëpërmjet fryrjes. Prej shekullit 20 prodhohen çeliqet e lidhura. Një ndër stolitë më të vjetra të punuara nga hekuri është gjetur në Piramidën e Madhe (Egjipt) që daton nga koha rreth 2900 vjet para erës sonë. Një kohë të gjatë dhe deri rreth 1000 vjet para erës sonë stolitë zbulueset nga hekuri kanë qenë më të shtrenjta se stolitë nga ari, sepse ato ishin nga hekuri i meteorëve: copa të meteorëve të rënë në tokë. Zbulimet e njëpasnjëshme arkeologjike vërtetuan zhvillimin e pandërprerë të teknikave metalurgjike kineze për shkrirjen e çelikut. Kina kishte teknikë më të përparuar se shumë vende të tjera.

Ekspertët e arkeometalurgjisë e mohojnë ekzistencën e prodhimit të hekurit në Europë para mijëvjeçarit të parë p.e.s. Artefaktet prej hekuri, të gjetura brenda territorit të kontinentit, të datuara si prej fundit të mijëvjeçarit të dytë para erës sonë, janë prodhuar me lëndë të para të importuara nga Lindja e Mesme ose prej hekuri meteorik (Pleiner, 2000). Megjithatë, hulumtimet arkeologjike dëshmojnë ekzistencën e qendrës së metalurgjisë së hekurit në Brnjica siti Hisar në Leskovac, Serbi i cili daton që nga shekulli 14-13 p.e.s. Zbulimi i një

gjilpërë të madhe prej hekuri në vendin Hisar, në Leskovac, stimuluan edhe më shumë kërkimet arkeologjike rreth metalurgjisë së hekurit. Prova të mundësisë të ekzistencës të metalurgjisë së hekurit në Ballkanin qendror ishin zbulimi i disa artefakteve të cilat i përkasin shekujve 14-13 p.e.s. Në dhjetëra furra të gjetura, karakteristikë e të cilave është struktura e tyre në formë kupole, u gjetën artefakte të cilat ishin një kombinim i hekurit me bronzin. Gjatë gërmimeve arkeologjike në Leskovac u gjetën disa kilogram mbetje hekuri, hekur amorf, artefakte hekuri, skorje, mbeturina nga furrat e shumta të shkrirjes, gropa qymyri, fryrëse ajri prej qeramike, minerale, duke konfirmuar ekzistencën e metalurgjisë dhe zejtarisë në Hisar, bazuar në hekur. Sëpata Rajkinac, objekte hekuri nga Stari Kostolac, fibula hekuri nga Gornja Stražava dhe artefaktet hekuri nga Leskovci janë objekte hekuri më të vjetra në rajonin qendror të Ballkanit, duke treguar për faktin se hekuri ishte shfrytëzuar nga të gjitha zonat gjatë shekuj 14-13 (12) p.e.s. (Krstić, 1991; Stojić, 2002)

Letchman .H (1984) studioi zhvillimin e metalurgjisë prehistorike në Andean. Ajo jep shembuj të objekteve me materiale të ndryshme dhe ecurinë e teknologjisë sipas periudhave në këtë zonë.

Mihok L. dhe bashkëpunëtorët e tij kryen studime në Sllovaki për skorjet dhe objektet e hekurit të zbuluara në këto site të cilat i përkasin fillimit të epokës së hekurit deri në mesjetë. Gjithashtu, nga studimi i skorjeve të gjetura në Karpatet qendrore janë përshkruar metodat e përdorura për shkrirjen e hekurit në periudhat e lartpërmendura, për lloje të ndryshme furrash. Koritnica dhe Baca ishin depozitat kryesore të hekurit në epokën e hekurit të cilat u përdoren për prodhimin e artefakteve në Bohinj, Slloveni (Giumlia-Mair, 2009).

Buchwald, F V. dhe Wivel, H (1998) analizuan rreth 900 skorje dhe objekte prej hekuri të periudhave 700 p.e.s -1850 e.j duke përdorur mikroskopin optik si dhe metodat analitike me dispersion energjitik. Edhe pse objektet e lashta prej hekuri janë shumë heterogjene, ata treguan një lidhje të caktuar midis fazës metalike dhe inkluzioneve.

Ashkenazi, D. dhe bashkëpunëtorët e tij studiuan një mori objektesh lufte të gjetura në Jerusalem me metoda të ndryshme shkencore. Qëllimi i këtyre studimeve ishte studimi i metodave të luftës dhe teknologjitë e prodhimit të armëve të gjetura në Mamluk dhe Crusader (Ashkenazi, D. et al, 2013)

Snodgrass (1980), tregoi se fillimet e hekurit ne Greqi janë 900 vjet p.e.s. Fillimet shihen në Qipro, Aegean dhe Krete. Kur është fjala për tranzicionin dhe përdorimin e hekurit, procesverbale arkeologjike dhe studime analitike të qindra objekteve e tregojnë më së miri. Skorjet e gjetura janë te tipit fajalitike nga hekuri blumer. Një numër i madhe artefaktesh prej hekuri si shpata , maja heshtash, thika e të tjerë janë gjetur nëpër varre. Kështu në varret Athinës dhe Verginia janë gjetur rreth 151-156 artefakte hekuri. Industria e hekurit në Maqedoni, e cila është një nga rajonet më të pasura me metal në Greqi, karakterizohet nga lidhje të ngushta tipologjike ndërmjet shpatave, thikave e tjerë duke treguar një origjinalitet të pavarur. Objekti i parë prej hekuri i prodhuar mendohet të ketë qenë thika. Pavarësisht mungesës së gjetjeve të furrave, ekzaminimi i mbetjeve metalurgjike të gjetura tregojnë për një vazhdimësi të prodhimit të hekurit për 30 shekuj. Hekuri blumer i gjetur në site të ndryshme të Greqisë ishte i pasur me nikel (1-1.4% Ni), titanium(1.85% oksid titani TiO_2) dhe mangani (27-43% okside hekuri, 18-43% okside mangani). Hekuri i pasur me arsenik ndodhej vetëm në ishullin Kokoti. Në Varvaroftsa të Maqedonisë gjenden skorje nga shkrirja e hekurit të cilat datojnë që në shekullin e 10 p.e.s (Photos, 1987).

Në Turqi përdorimi i hekurit në stoli dhe në prodhimin e armëve ishte përmirësuar, pasi teknologjia e shkrirjes sidomos pas gjysmës së dytë të mijëvjeçarit të 2 p.e.s. pati një zhvillim të madh. Minerali hekuri u bë mjaftë i zakonshëm pas përdorimit të gjerë të hekurit në të gjitha llojet e armëve dhe mjeteve. Kur hekuri nuk ishte diçka luksi, bujqësia, industria dhe lufta u bënë faktorët më efektivë në shoqërinë e Hiteut, Urartians, Phrygians, Neo-Asirianët, Hititët, Lycians, dhe Jonianët të cilët janë disa popuj dhe shoqëri që u shfaqën kryesisht në Epokën e Hekurit. Analizimi i skorjeve të hekurit të gjetura në Kaman-Kalehoçuk treguan që, hekuri mund të ketë qenë në kontakt me skorjen tërësisht apo pjesërisht të shkrirë. U vu re se skorjet e analizuara kishin përmbajtje të lartë hekuri. Gjithashtu përmbajtja e tre elementeve Ni, Co dhe Cu mundësoi dallimin e artefakteve si dhe mënyrën e prodhimit, në saj të shkrirjes, farketimit apo rafinimit. Elementet kimikë si As, Mn, Ti dhe P mund të jenë si rezultat i dheut, ndërsa squfuri është pjesë e mineralit të hekurit të përdorur. Përmbajtja e elementeve si Si, Ca, Al dhe P, shuma e të cilave arrin deri në 1% peshe, tregojnë që mostra e nxjerr nga kjo copë materiali përbëhet kryesisht nga skorje (Akanuma, 2002, 2003, 2007).

Giardino (2005) tregoi se përhapja e hekurit ishte një risi e rëndësishme në përpunimin e metaleve në Itali. Shumica e objekteve të gjetura në varre e tjerë janë prej bronzi, disa prej

tyre janë prej hekuri apo përlidhje hekur-bronz. Objekti më i hershem prej hekuri, i cili daton 1500 p.e.s. është një unazë nga varrezat e Castelluccio di Noto në Sicili e cila mendohet të jetë prej hekuri meteorit. Te dhënat tregojnë që objektet e hekurit kanë filluar të shfaqen në fund të epokës së bronzit dhe në fillim të hekurit në Sardenja. Objekte hekuri, të gjetura më së shumti, janë; sëpata, maja heshte, kazma dhe shpata. Objektet prej hekuri, si armët dhe fibulat, patën një rritje gjatë shekujve 9-8 p.e.s. në qendër të Italisë. Skorjet hekurore patën një përmbajtje shumë të lartë Al_2O_3 dhe një përqindje relativisht të ulët të oksidit të hekurit krahasuar me mesataren e skorjeve të hekurit blumer (Bachmann 1982). Teknologjia e hekurit në Itali mund të jetë përhapur në dy drejtime të ndryshme: e hershme, lidh Qipron me Sardenjën dhe Sardenjën me Etrurinë veriore; një tjetër, ndoshta pak më vonë, nga Egje në Italinë Jugore, nëpërmjet detit Adriatik. Në rajonin e Friuli - Venezia Giulia nuk ka pothuajse asnjë nga llojet e tjera të xeheroreve veçse depozita hekuri, ndoshta të shfrytëzuara që në kohën romake (Giumlia-Mair, 2005).

Studimi i metalurgjisë nxjerrëse në periudhën antike në Shqipëri përfshin grumbullimin e të gjithë informacionit në lidhje me mbetjet metalurgjike. Kjo përfshin së pari njohjen e burimeve minerale të vendndodhjes (rajonit), përshkrimet historike të tyre, dhe së dyti ekzaminimin shkencor të gjetjeve arkeologjike (mbetje metalurgjike dhe artefakte). Metalurgjia nxjerrëse mund të studiohet me metoda arkeometalurgjike përmes analizimit të skorjeve dhe të metalit. Ky është studimi i parë i këtij lloji që me metodat e shkencave të natyrës studion skorjen antike, artefaktet metalike si armë dhe vegla pune nga Muzeu Historik i Shkodrës dhe inkluzionet e skorjeve brenda metalit.

Qëllimi i parë i studimit ishte studimi i skorjeve: (i) përcaktimi i karakteristikave morfologjike, mineralogjike, kimike dhe fazore të skorjeve të ndryshme, (ii) përcaktimi i temperaturës së nevojshme për formimin e skorjeve dhe reduktimi i oksidit të hekurit në hekur metalik, (iii) përcaktimin i flukseve të përdorura gjatë shkrirjes, e tjerë.

Qëllimi i dytë ishte: (i) studimi i objekteve arkeologjike prej hekuri, të zbuluara në rrethinat e Shkodrës, konkretisht vegla pune dhe armë, (ii) përcaktimi i mundshëm i vendit dhe kohës së prodhimit, (iii) përcaktimi i procesit dhe i cilësisë së materialeve të përdorura, (iv) zbulimi i lidhjes ndërmjet skorjeve dhe metalit përreth saj, gjatë studimit të artefakteve të ndryshme (Buchwald & Wiel, 1998; Todd & Charles, 1978; Hedges & Salter, 1979). Një qëllim ishte dhe ndërtimi i një databazi të gjetjeve arkeologjike prej hekuri gjë e cila mungon në Shqipëri. Në muzetë e Shqipërisë ruhen mjaft objekte interesante të zbuluara nga Jugu në Veri të Shqipërisë. Prendi (1958) Pjesë e këtij studimi janë një pjesë e këtyre objekteve prej hekuri,

konkretisht nga Muzeu Historik i Shkodrës, i cili ka një numër të madh objektsh prej hekuri të gjetura në rrethinat përreth Shkodrës.

Ky studim përmban 7 kapituj; në kapitullin e parë jepet një hyrje e këtij punimi duke paraqitur një informacion mbi epokën e hekurit në Shqipëri, për objektet e hekurit të zbuluara sipas fazave përkatëse dhe vend gjetjet kryesore të objekteve prej hekuri të zbuluara. Në hyrje paraqitet rëndësia e një studimi të tillë dhe qëllimi i këtij studimi. Në kapitullin e dytë flitet për historinë e përpunimit të hekurit në Shqipëri, Europë e më gjerë dhe përhapja e përpunimit të hekurit. Gjithashtu, në këtë kapitull trajtohen llojet e furrave dhe teknikat e përdorura për prodhimin e artefakteve të ndryshme prej hekuri nga epoka e hekurit deri në atë Romake. Kapitulli i tretë na jep informacion mbi hekurin dhe karakteristikat e tij, mënyrën e përfutimit të hekurit dhe llojet e furrave të përdorura në periudha të ndryshme historike. Ky kapitull na njeh dhe me skorjet, rëndësinë, klasifikimin dhe analizimin e tyre. Kapitulli i katërt na njeh me materialet dhe metodat eksperimentale të zhvilluara në këtë studim. Kapitulli pestë përmban rezultate dhe diskutime, konkretisht për skorjet e gjetura dhe artefaktet prej hekuri të marra në studim. Në kapitullin e gjashtë jepen konkluzionet e këtij studimi. Në fund paraqiten referencat e përdorura në këtë studim.

KAPITULLI 1

HISTORIA E PËRPUNIMIT TË HEKURIT

1.1 Hekuri i parë në botë dhe në Europë

Përdorimi i hekurit daton që nga periudha neolitike, 5000 vjet më parë. Mendohet se hekuri është shfaqur në mënyrë aksidentale në epokën e vonë të bronzit, në shek. e VIII p.e.s. Evoluimi i njerëzimit dhe përsosja e gjendjes sociale, ekonomike, kulturore lidhet dhe me historinë e përpunimit të hekurit, duke nisur me hekurin e farkëtuar, përlidhjet e hekurit për të bërë çelique si dhe giza të ndryshme. Trajtimet termike të bakrit, shkrirja dhe përpunimi i tij, mund të kenë shërbyer si shembull për nisjen e përpunimit të hekurit. Nisja e përpunimit të bakrit daton që 4000 vjet më parë, në Lindjen e Mesme, duke zëvendësuar kështu mjetet e punës si dhe armët prej guri. Hekuri i parë shfaqet 3000 vjet më parë në Lindjen e Mesme për të cilin thuhet se ka qenë më i butë se bakri. Objektet e prodhuara me çelique me karbon të mesëm shfaqen në Lindjen e Mesme në 1100 p.e.s dhe në 800 p.e.s. Hekuri, gjithnjë e më shumë, zëvendësoi bronzin në të gjithë Lindjen e Mesme dhe në Europë. Kjo përhapje e gjerë dhe e shpejtë e hekurit vinte si rezultat i vetive mekanike si dhe mundësisë më të madhe për të gjetur mineralet e hekurit. (Pleiner 1994)

Objektet e hekurit filluan të shfaqen më shpesh në Europën Qendrore dhe atë Perëndimore. Gjithashtu, mendohet se metalurgjia e hekurit lindi në Greqinë e lashtë e më pas u përhap në Evropën Qendrore, ku përdorimi i objekteve prej bronzit u zëvendësua gradualisht nga ato prej hekuri në fillimet e mijëvjeçarit të I p.e.s. Gjetja e blumerit të hekurit, produkt i përfutur nga shkrirja e mineralit të hekurit, në Karpate, të datuara në shek. VIII p.e.s., tregon se duhet të ketë pasur përpunim të hekurit në lindje të Alpeve (Pleiner, 1994). Sipas Tylecote në Europë, përdorimi i hekurit mbulon vitet e fundit të periudhës prehistorike dhe vitet e para të periudhës historike nga 1200 p.e.s. deri në 1 p.e.s. Objektet e para prej hekuri në Europë i përkasin shek. XI p.e.s., të cilat u gjetën në Kaukaz dhe dalëngadalë për 500 vite u përhapën nga Veriu drejt Perëndimit.

1.2 Origjina dhe përhapja e përpunimit të hekurit

Njihën dy teori të ndryshme rreth origjinës dhe përhapjes së metalurgjisë së hekurit. E para propozon origjinën nga Lindja e Mesme, ndërsa e dytë thekson zhvillimin autokton të

industriisë së hekurit në Europë. Teoria e fundit supozon se, duke pasur parasysh praninë e bollshme dhe të mirë të mineraleve të hekurit, teknologjia e përpunimit në mënyrë të pavarur ka qenë e zhvilluar në zona të ndryshme gjeografike. Sidoqoftë, prodhimi i hekurit është shumë i vështirë dhe kërkon kushte ekstreme në furra, gjë e cila mbështet teorinë se përpunimi i hekurit e ka zanafillën në Lindjen e Mesme. Përgjithësisht është pranuar, që Epoka e Hekurit fillon në Azinë e Vogël ku njerëzit, që përdornin hekurin pushtuan vendin 3000 vjet p.e.s (Tylecote, 1992). Gjatë periudhës së bronzit metali i bakrit mund të jetë shkrirë me ndihmën e flukseve të hekurit, me dallimin e mundshëm që hekuri është reduktuar në pjesën e poshtme të furrës. Kjo mund t'u ketë shkaktuar fundeve të furrës të përmbajnë shumë skorje dhe hekur duktil, gjë e cila vërehet kohët e fundit në furrat e bakrit në Iranin Qendror. Në periudhën neolitike në dispozicion të njerëzimit ishte hekuri meteorik i cili zakonisht përmban rreth 10% Ni dhe për këtë arsye ishte më i vështirë për tu punuar. Një shembull është pjata nga piramida në Gizeh, e cila pretendohet se kjo ishte e mirë shtresuar (stratifikuar) kur është gjetur dhe për këtë arsye duhet të datojë 2750 p.e.s. Sigurisht, përbërja dhe struktura nuk janë tipike të një metali hekur të punuar vonë. Prania e damarëve të skorjeve fajalite mund të jetë një shembull i bërjes së hershme të hekurit. Nuk dihet me siguri se kush e filloi të bërin e hekurit në sasi duke e planëzuar atë. Mund të ketë ndodhur në Anadoll në Alaca Huyuk, ku janë dhe thikat më të vjetra të bëra nga dora e njeriut. Furnizimi me hekurin e bërë nga njeriu, në mijëvjeçarin e dytë, ka qenë i vogël dhe me ngërçe, por është rritur gradualisht, deri sa u përdor në një shkallë mjaft të madhe tek armët në vitet 1200-1000 p.e.s. Zhvillimi i ngadalshëm i hekurit në botë edhe gjatë epokës së hekurit, bëri që, për një periudhë të gjatë kohore, bronzi do të vazhdonte të shërbente në shumë aplikacione të metalit. Për shkak se ishte i rrallë, hekuri në fillim u përdor në artikuj bizhuterish të vogla. Përveç kësaj, përdorimi i tij në fillim, duket se ka qenë për bërjen e shpatave dhe thikave. Kur u shfaqën shpatat prej hekuri avantazhet kanë qenë të dallueshme lehtë. Një shpatë, që përkulet, mund të kthehet në formën e mëparshme, por ajo që thyhet është e padobishme. Farkëtarët nga Luristani kanë prodhuar shpata hekuri me dorezë bronzi në shekullin e 11 p.e.s. Një thikë e tillë nga Marlik Tepe, Iran, kishte një dorezë të derdhur prej bronzi 10-12% Sn. Thika, e cila ishte prej çeliku me karbon të ulët jo homogjen, ishte më e fortë se sa një e derdhur prej bronz-kallaj dhe shumë më duktile. Në shekullin e 8 p.e.s, hekuri filloi të shfaqet në masë. Në Pallatin Sargon II, në Khorsabad (720-705 p.e.s) u zbuluan shufra me seksione katrore (figura 1). Pa dyshim, këto ishin kontribute, që vinin nga një zonë e gjerë, shumica nga jashtë mbretërisë aziatike.

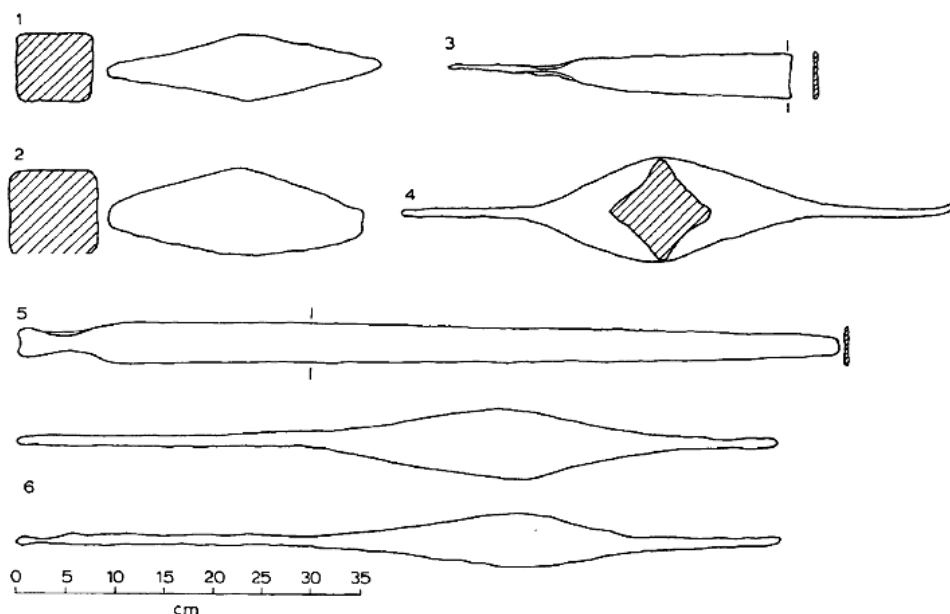


Figura 1. Shembuj shufrash hekuri të përdorura si artikuj tregtie gjatë epokës së hershme të hekurit. 1. Kon nga Mt/Lassois, Francë, pesha e së cilës ishte 5200 g; 2. Zbuluar në Strasbourg, pesha e së cilës ishte 6540 g, e ngjashme me atë të gjetur në Khorsabad; 3. La Tene, Zvicër, pesha e së cilës ishte 700 g; 4. Shufër në formë boshti nga Portland, Britani e Madhe; 5. Shufër në formë shpate nga Bourton, Britani e Madhe, pesha e së cilës ishte 560 g; 6. Shufër në formë boshti nga Neu Ulm, Gjermania Perëndimore, pesha e së cilës ishte 5260 g (Tylecote, 1992).

Në qoftë se supozohet se njohuritë e përpunimit të hekurit kishin filluar diku në rajonin e Anadollit-Iranit gjatë periudhës 1500-1000 p.e.s., mund të shpjegohet përhapja e përpunimit të hekurit në të gjithë pjesët e Europës, Azisë dhe Afrikës së Veriut në këto pesë shekuj. Pas viteve 1000 p.e.s. përpunimi i hekurit depërtoi menjëherë në brigjet e Palestinës. Prania e hekurit tek Filistinët vihet re që në shekullin e 11 p.e.s., kurse Galilu dhe Egjipti ishin ende në epokën e bronzit. Nuk ka dyshim se dhe Fonikianët e kishin atë dhe e përhapën në Mesdheun perëndimor dhe në Kartagjen. Nga aty, ka mundësi është përhapur në Nigeri, ku kultura e epokës së hekurit në vitet 400-300 p.e.s. ishte shkrirja e hekurit. Në Greqi hyri në vitet 900 p.e.s. dhe duket që ka arritur Egjiptin nga tregtarët grekë ose carianë, sikurse është e vërtetë evidencat e shkrirjes nga punëtoritë e Naukratis, ku janë gjetur evidenca të shkrirjes së hekurit të shekullit të VII p.e.s. Afrika Qëndrore dhe Lindore mund t'i ketë marrë njohuritë e përpunimit të hekurit në vitet 500 e.j nga Nigeria me migrimin e fiseve Bantu. Kjo rrugë përfundon në vitet 1000 e.j. me Afrikën perëndimore. Ndërkohë, ndikimet greke dhe ato të Anadollit, kishin filluar të ndiheshin në Italinë Etruske dhe Spanjë. Rreth viteve 500 p.e.s njohuritë arritën në Britani. Në të njëjtën kohë, në vitet 400 p.e.s lëvizja në drejtimin lindor

nga Irani kishte arritur në Indi dhe ndoshta dhe në Kinë. Kina do të ishte vendi ku teknologjia e hekurit kishte marrë një drejtim ndryshe, d.m.th. drejt gizës në vend të përpunimit të hekurit dhe për këtë arsye ka mundësi që metalurgjia e hekurit ka evoluar në mënyrë të pavarur nga teknika shumë të sofistikuara jo hekuore të rajonit. Pleiner, duke u bazuar në gjetjen e objekteve prej hekuri, ka sugjeruar tre rrugë të ndryshme nga Azia Jugperëndimore në Europë. (Pleiner 1980, 2000)

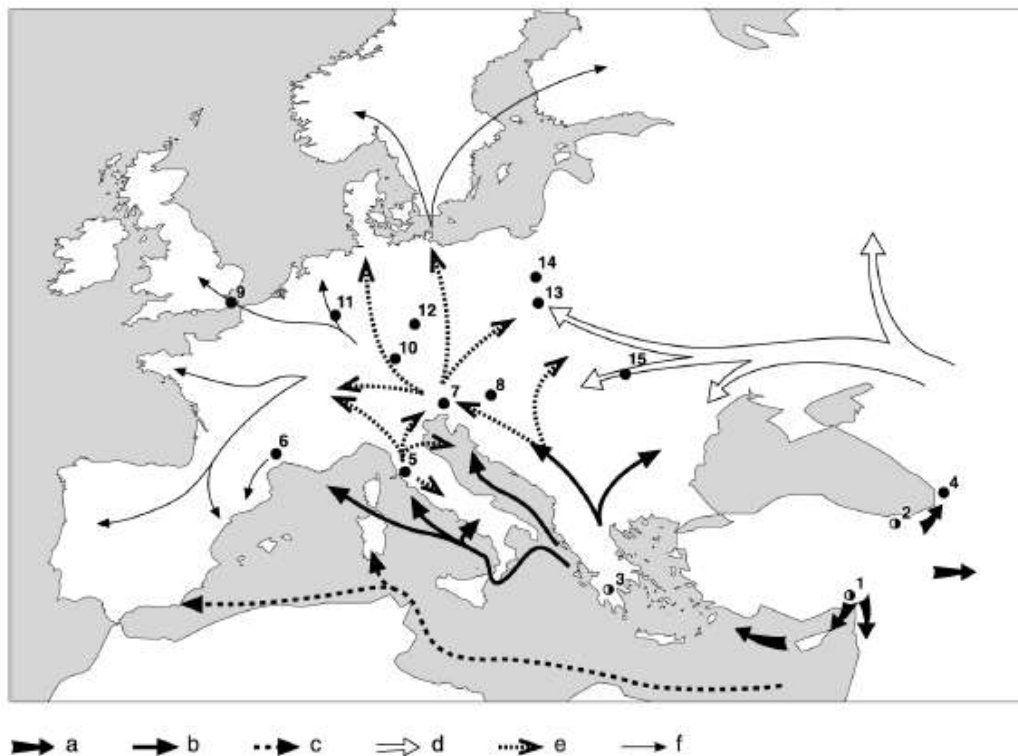


Figura 2. Përhapja e hekurit në Europë si dhe zona të rëndësishme të prodhimit të hekurit në antikitet dhe epokën e hekurit. (Pleiner 1980, 1994, 2000; Joosten, 2004), a: gjysma e dytë e mijëvjeçarit të dytë p.e.s. në Azi dhe në Mesdheun Lindor, b: Rajoni i Greqisë me gjetjet e hershme dhe si përhapës kryesor, c: Ndikimi Fenikas, d: Influenca Kimmeriane (ishin një popull Indo-Evropiane) dhe Scythian (fise Iraniane), e: Hekuri në qendër të Europës dhe Italis në epokën e vonë të bronzit dhe fillimet e epokës së hekurit; f: Përhapja e hekurit për 500 vite nga Veriu drejt Perëndimit. 1: Kilikisë; 2: Zona tradicionale e Chalybean; 3: Greqia; 4: Gjeorgjia Perëndimore, shekujt 10-7 p.e.s; 5: Elba-Populonia, Itali; 6: Gali Jugor dhe Mali i Zi, Franca, fundi i mijëvjeçarit të I p.e.s; 7: Noricum; 8: Burgenland; 9: Ultësira e Sussex, Angli; 10: Rajoni Kelheim, Gjermani; 11: Siegerland; 12: Bohemia Qëndrore, 13: Malet e kryqit të shenjtë, Poloni; 14: Masovia, Poloni; 15: Novoklinove, Karpitet.

Metalurgjia e hekurit do të kishte arritur në Europën Qëndrore nga Greqia , nëpërmjet Ballkanit, apo nga Greqia përmes Italisë dhe Ballkanit Verior, ose në fund, nga Kaukazi nëpërmjet Jugut të Rusisë nga Karpitet (figura 2). Gjithashtu Pleiner pohon se burimet e

metalurgjisë së hekurit ndodhen në një zonë që përfshin Anadollin Lindor, Sirin veriore dhe Qipron. Por për fat të keq deri tani ky rajon nuk ka asnjë gjurmë të prodhimit të hershëm të hekurit. Zonat e rëndësishme të prodhimit të hershëm të hekurit datojnë nga shek. X p.e.s deri në shek. VII p.e.s. Sitet e zonës bregdetare në Detin e Zi të Gjeorgjisë, ku janë zbuluar katër grupe të përpunimit të blumerit gjatë gjurmëve, përfaqësojnë një nga qendrat më të vjetra të përpunimit të hekurit. Shumica e siteve u atribuohen fillimeve të mijëvjeçarit të parë p.e.s. në bazë të gjetjeve arkeologjike, datimeve me radiokarbon dhe matjeve arkeomagnetike.

1.3 Epoka e hekurit në Europë

Në fazën e dytë dhe të tretë të epokës së hekurit nga shek. V-I p.e.s. përdorshin dy tipe furrash përveç asaj të shkrirjes në një enë: furra kube dhe furra pus. Përdorimi i tyre duhet të ketë rezultuar në një rritje të konsiderueshme të prodhimit të hekurit, sidomos në rajonin e banuar nga fiset kelte, të cilët ishin të njohur për armët e tyre prej hekuri (Pleiner, 1994). Në këtë kohë, hekuri ishte prodhuar në një shkallë të madhe. Kjo nuk ishte vetëm për prodhimin e armëve dhe të veglave të punës, por hekuri nisi të përdorej si element konstruktiv në ndërtimin e banesave. Zonat e prodhimit u përqendruan në rajone me kushte të favorshme, p.sh. të pasura me mineral dhe lëndë djegëse (Pleiner 1994). Teknologjia e përpunimit të hekurit u zgjerua dhe me përdorimin e çelikut. Si rezultat i vetive që mbartë ky material bëri që veglat e punës si dhe armët, të prodhoheshin prej hekuri duke zëvendësuar kështu ato prej bronzit. Metalurgjia e përpunimit të metaleve në Itali daton ndërmjet fundit të epokës së bronzit dhe fillimit të epokës së hekurit. Por Italia prehistorike ka kultura si dhe teknologji të ndryshme në rajone të ndryshme të vendit. Metalurgjia e hekurit në Itali daton 1500 vjet p.e.s. në Sicili me gjetjen e disa shufrave prej hekuri në varrin Tapos. Në të gjithë sitet e Italisë janë zbuluar një numër i madh furrash të përpunimit të hekurit dhe një numër i madh objektesh. Shkrirjet e para të hekurit kanë ndodhur në mënyrë aksidentale për të përftuar bakrin dhe duke përdorur mineralet e hekurit si flukse. Në Greqi objektet e para të hekurit janë gjetur në Minoan, Kretë, të cilat ishin ornamente personale, më shumë unaza. Në sitin e Qipros, në Idalion, janë gjetur dy thika hekuri të datuara nga arkeologët në shek. XII-XI p.e.s (Giardino, 2005). Objekti më i vjetër hekuri, që gjendet në territorin e Sllovakisë është një kamë me dorezë, zbuluar në Gánovce, në lindje të Sllovakisë. Kjo kamë daton në shek. XV p.e.s. Objekti i dytë më i vjetër është një thikë e zbuluar në Radzovce, në Jug – Lindje të Sllovakisë, datuar në shek. VIII p.e.s. Shkrirja e hekurit dhe përhapja e përpunimit të hekurit

nga Mesdheu në Europën Qendrore daton nga shek VI-V p.e.s. Nga gërmimet arkeologjike në fshatin Čečešovc, në Lindje të Sllovakisë, janë gjetur mbetjet e metodës së parë të shkrirjes së hekurit të cilat datojnë në shek. VI p.e.s. Dy masa hekuri blumer të cilat datojnë po në të njëjtën kohë, u gjetën në shpellën Perecs në Sllovaki, kufi me Hungarinë. Keltët ishin përgjegjës për shkrirjen e hekurit dhe metodat e përpunimit të tij në periudhën LaTène në Europë. Furrat e para, që Keltët përdoren për shkrirjen e hekurit, ishin furra me oxhak të lartë (shaft furnace). Në Eden, në lindje të Sllovakisë, janë gjetur furnalta të cilat datojnë në shek. I. e.j. Furra kupë, të cilat datohen në shek. I e.j janë përdorur kryesisht në territorin Gjerman, por është shumë e mundur, që dhe Keltët të kenë kontribuar në këtë shpikje. Shkrirja e hekurit në furra kupolë, gjithashtu, daton në shek. I e.j. Këto janë gjetur nga gërmimet arkeologjike në veri të Sllovakisë në sitin e Varín (Mihok, 2000).

1.4 Hekuri në Periudhën Romake

Kjo mund të duket e vështirë për të justifikuar termin "Periudha Romake e Hekurit" për një periudhë kronologjike të historisë botërore të metaleve, pasi dihet se kontributi i Perandorisë Romake në teknologjinë botërore ishte i madh. Kjo do të duket tek efekti që pati Perandoria Romake në përhapjen e gjerë të teknikave më të mira që ekzistonin kudo në botën e Romanizuar. Kjo përhapje nuk ishte e kufizuar vetëm në zonën e Romanëve, por ndikuar nga fiset e epokës së hekurit, që jetonin në periferi të saj, dhe së bashku me romakët tregtonin metale dhe përdornin ato për të mbrojtur veten kundër pushtuesve. Megjithatë, ka pasur një rritje shumë të madhe në fushën e industrisë, përderisa sasia e skorjeve të gjetura në zonat e shkrirjes së hekurit para-Romake është matur në kilogram apo qindra kilogram. Grumbuj skorjesh të periudhës Romake janë zakonisht të matshme në qindra ton. Kjo rritje erdhi si rezultat i përmirësimit të teknikave, për shembull përdorimi i furrave me oxhak (cilindrikë) dhe fryrës në vend të furnaltave me shpërthim të detyruar ose furrave të tipit kupolë në vend të furrave të vogla kupolë, të periudhave para-Romake dhe jo-Romake të Hekurit në botë. Nevojat civile dhe ushtarake të qytetërimit romak patën kërkesë të konsiderueshme për hekur dhe metale me ngjyra. Në rastin e plumbit, ku mineralet ishin gjithmonë të shumta, sasi e vogël plumbi ka qenë përdorur. Standardi i jetesës romake solli një rritje të madhe në prodhimin e plumbit, i nevojshëm për të prodhuar pajisje metalike hidraulike. Përdorimi i sasive të mëdha të përlidhjeve me bazë bakri tek monedhat, tek elementë që përdoren në ndërtim dhe tek stolitë duhet të ketë shkaktuar një rritje në depozitat e përpunimit të

mineraleve më gjerësisht të përhapur, por kjo nuk është e dokumentuar aq mirë. Nevoja për bakër do të kishte ngritje në fund të Epokës së Vonë të Bronzit dhe më pas, depozitat e shfrytëzuara do të kishin qenë të mjaftueshme për nevojat e Epokës së hershme të Hekurit dhe asaj romake. Kërkesa kryesore për nevojat e civilëve dhe ushtarakëve ishin për hekur, si pasojë duhet të kenë pasur një rritje të konsiderueshme e minierave me minerale hekuri. Në përgjithësi, teknika nuk kishte ndryshuar; ndryshimi është ilustruar në madhësinë dhe numrin e punimeve.

Prodhimi i hekurit

Shumica e informacionit të prodhimit të hekurit, në këtë periudhë, lidhet me Europën Qëndrore, Lindore dhe Britaninë. Zona e Europës mbulon nga lumi Rhine në Vistula, ku pjesa më e madhe e të cilës është kufiri Romak i Veriut dhe i Lindjes. Në këto zona ka pasur shume vende ku prodhohej hekur. Më të mëdha kanë qenë malet e Polonisë Qendrore, në veri të Çekisë, Styria dhe Carinthia, Jutland, Schleswig-Holstein dhe Rhineland. Këto janë zona, në të cilat janë gjetur mbetjet më të spikatura, por në pikëpamjen e gjithë përfshirjes së mineraleve të hekurit mund të supozohet se hekurit ka qenë shkrirë në të gjitha zonat. Gjithashtu, ka informacione të mjaftueshme për përpunimin e hekurit në Francë, por nuk gjenden informacione të mjaftueshme për sa i përket përpunimit të hekurit në periudhën Romake në Spanjë. Në Egjipt, ndikimi i pushtimit Romak, ka qenë i vogël, por hyrja Romake në Nubia ishte faktori kryesor në përmirësimin e teknikave në Sudan (mbretëria Meroitike) dhe më në perëndim. Gjithashtu janë shfrytëzuar zonat Etruskiane me minerale të Elbës dhe Toskanës si dhe depozitat e mineraleve në Maqedoni dhe Turqinë moderne.

Blumeri, i cili shërbente si lëndë e parë, ka qenë siguruar nga oficerët blerës, të cilët e blinin nga popullata lokale brenda dhe jashtë kufijve. Dëshmia e efikasitetit të furnizimit romak u gjet në një grumbull të madh gozhdësh të zbuluara në fortesën legjionare të Inchtuthil në Skoci, por nga pikëpamja metalurgjike këto gozhda nuk kishin asgjë befasuese në lidhje me përbërjen ose strukturën e tyre. Këto gozhda kishin përmasa të ndryshme; ishin bërë nga blumer hekuri heterogjen si dhe përmbajtja e karbonit ishte më e lartë tek gozhdët e gjata se tek ato të shkurtra. Tek këto gozhda ishte karakteristikë përmbajtja e ulët e fosforit dhe nikelit gjithashtu. Kjo ishte përbërje tipike e periudhës Romake. Në këtë periudhë ka evidenca se, hekuri i farkëtuar që vinte nga epoka e hekurit ja la radhën gizës. Gjithashtu janë gjetur shume kacekë që i përkasin kësaj periudhe të përdorur si fryrës ajri. Objektet kryesore të prodhuara në këtë periudhë kanë qenë veglat bujqësore të cilat përbëheshin nga material gizë

e më pas visheshin me bronz. Përpunimi zgjaste deri në disa ditë në temperatura 900-950 °C në furra qeramike.

Teknikat e farkëtimit dhe artefaktet e prodhuara në periudhën romake

Madhësia e blumerit në periudhën romake varion nga 5 deri në 6 kg për shufër, të cilat shërbenin për shkëmbim monetar, në 10 kg blumer të formës të panjohur inkorporuar në traversa shtëpie nga Corbridge (Bell, 1912) dhe Catterick (Wright, 1972) në Mbretërinë e Bashkuar dhe nga Saalburg (Jacobi, 1897) në Gjermani. Furrat e përdorura për farkëtim dhe ngjitje (saldim) janë bërë në forma dhe madhësi të ndryshme, të përshtatshme për punë (figura 3). Siç mund të shohim nga praktikat primitive, ato nuk kanë nevojë të jenë shumë të sofistikuara; thjeshtë një vrimë në tokë dhe një kanal i vetëm prej balte për të mbrojtur dhe vendosur kacekun. Një furrë e tillë, mbase e njohur, si më e madhja gjendet në Corbridge (Bell, 1912).

Vendosja e qymyr drurit përreth furrës si dhe prania e një kanali ku futej ajri me shpejtësi ishin të nevojshëm për të ngritur temperaturën. Një metodë e tillë është përdorur në prodhimin e skeleteve të anijeve edhe në shekullin e 20-të. Masat e blumerit ishin jo më pak jo homogjene se ato të Epokës së Hershme të Hekurit, me përmbajtje të ndryshueshme karboni gjë e cila ka çuar në supozimin e një procesi karburizimi të qëllimshëm.

Heqja apo shtimi i përmbajtjes së karbonit do të varej nga pozicionimi i masës metalike në vatër në lidhje me kanalin e futjes së ajrit. Artefaktet Romake tregojnë një ulje të konsiderueshme në sasinë e përmbajtjes së fosforit krahasuar me atë të Epokës së Hershme të Hekurit; kështu mund të supozohej se metalet me përmbajtje të ulët fosfori ishin më të mira për karburizim. Por ka shumë shembuj me material prej hekuri, të cilat i përkasin periudhës romake, me përmbajtje të lartë të fosforit dhe me përmbajtje të ulët të karbonit, tek të cilët nuk ndodh karburizimi. Arma kryesore ishte ende shpata kjo është një tregues për zëjtari të mirë në atë periudhë.

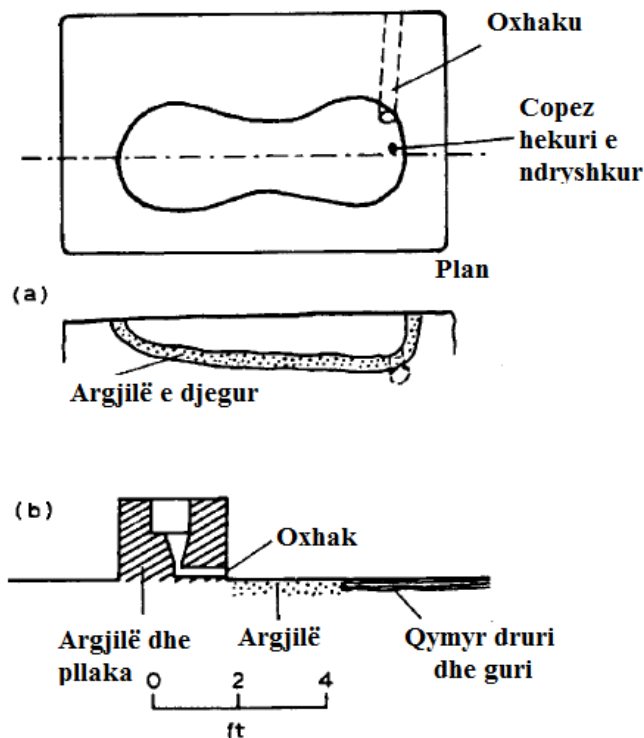


Figura 3. Furrë farkëtimi tipike romake

1.5 Epoka e hekurit në Shqipëri

Epoka e hekurit në territorin e Shqipërisë përfshin periudhën që nga shek. XI p.e.s, kur për të parën herë shfaqen, në zonat jugore të Shqipërisë, objekte prej hekuri të prodhimit lokal, ndonëse ende shumë të rralla e deri në fund të shekullit V/IV p.e.s, kur zë fill në vendin tonë jeta dhe kultura qytetare Ilire (Prendi, 1982; Prendi, 1985). Hekuri nuk gjendej në natyrë i pastër ndaj nxjerrja dhe përpunimi i tij ishin një punë e vështirë. Megjithatë, epërsia e tij ishte shumë e madhe pasi si mineral ai gjendej kudo dhe për një kohë të shkurtër zëvendësoi të gjitha veglat e punës prej guri dhe bronzit. Futja në përdorim e veglave të punës prej hekuri krijoi mundësi të mëdha për zhvillimin e të gjitha degëve të ekonomisë. Përhapje të gjerë mori bujqësia me lërim, u zhvillua zejtaria, sidomos farkëtimi i armëve dhe i veglave të punës, u zhvilluan mjetet e transportit, u përsos teknika ushtarake, u zgjerua këmbimi, tregtia dhe në mesin e mijëvjeçarit I p.e.s. dolën monedhat metalike si mjet këmbimi (Ceka & Korkuti, 1993). Një faktor ishte pozita e favorshme gjeografike e territorit të Ilirisë, e ndodhur midis botës mesdhetare dhe Evropës Qendrore, si edhe rrugët e tij të hapura të komunikimit natyror, tokësor dhe detar. Këto marrëdhënie pasqyrohen qartë në prodhimet e ndryshme të zejtarisë greke apo në imitacionet lokale të modeleve të tyre, në stilitë e tipave

italikë ose në qelibarin me prejardhje nga Baltiku. Nga ana tjetër, stilit dhe armët tipike ilire, që gjenden në Traki, Maqedoni, Itali ose në Greqi janë dëshmi tjetër e gjallë e këtyre lidhjeve reciproke tregtare, që ekzistojnë midis ilirëve dhe vendeve të tjera përreth. Një zhvillim të madh morën veçanërisht shkëmbimet tradicionale me Greqinë, sidomos pas shek. VIII p.e.s, me themelimin e kolonive helene në brigjet e Ilirisë.

Shtrirja e territorit të Ilirisë gjatë brigjeve të Adriatikut dhe të Jonit krijonte mundësinë për një hov të madh të lundrimit. Në fillim të epokës së hekurit, ilirët përshkonin me anijet e tyre të shpejta ujërat e këtyre deteve duke kaluar deri në brigjet perëndimore të Greqisë dhe në ato jugore të Italisë. Disa prej fiseve ilire, si Mesapët dhe Japigët, u vendosën përgjithmonë në brigjet e Italisë së Jugut. Shumë aktivë në këtë veprimtari të hershme lundruese u treguan sidomos Liburnët, të cilët themeluan edhe vendbanime të veçanta në ishullin e Korkyrës si dhe në brigjet e Gadishullit Apenin.

Duke e vështuar në një kuadër të përgjithshëm kulturën ilire të epokës së hekurit në Shqipëri, spikasin qartë dy zona kryesore gjeografike kulturore, secila prej tyre me disa veçori dalluese krahinore e mikrozonale dhe konkretisht; zona e Shqipërisë së Veriut, me kryeqendër Matin, e cila shtrihet në veriperëndim të Shqipërisë dhe ajo e Shqipërisë së Jugut (Prendi, 1985).

Punimi i metaleve në qytet ilire përfaqësohej kryesisht me prodhimin e veglave të punës dhe të armëve. Edhe pse nuk ka gjurmë të sigurt të shfrytëzimit të mineraleve dhe shkrirjes së tyre ka mjaft gjetje, që tregojnë për veprimtarinë e punishteve zejtare të punimit të metaleve në qytetet ilire. Kjo vërtetohet nga gjetja e rëndomtë e skorjeve të farkave dhe nga veglat e farkëtarëve, siç janë masha e kovaçit, çekanët, daltat etj. Nga duart e kovaçit ilir kanë dalë vegla bujqësore, si; kazma, kazma sëpatë, beli, sëpata bipene, kosoret, drapër, kizat për krasitje e shumë të tjera, të gjetura në gërmimet arkeologjike, por dhe nga gjetje të rastit. Teknika kryesore e punimit ishte ajo me rrahje. Prodhime të kovaçëve dhe të bashkëpunuesve ishin armët ilire. Armët e sulmit, si; shpatat, hanxharët, thikat, majat e heshtave dhe të shigjetave, punoheshin të gjitha prej hekuri, me përjashtim të një lloji majash shigjete në formë trekëndëshi, që punoheshin prej bronzit. Arma më e përdorur ishte hanxhari, i përshtatshëm për luftime trup me trup, të zbatuara gjerësisht nga ilirët. Hanxhari kishte një gjatësi 40-50 cm, me një teh dhe kurriz të përthyer. Po këtë formë kishte edhe thika ilire, e njohur në antikitet me emrin sika. Ndër majat e heshtave dalloheshin ato të tipit sarisa, të

gjata e të rënda, që përdoreshin për të shpuar nga afër armikun dhe heshtat e lehta, që flakeshin nga larg kundër tij (Ceka & Korkuti, 1993).

Bujqësia në Shqipëri ka filluar në epokën neolitike. Lindja e bujqësisë u pasua nga ndryshime të mëdha në shoqërinë njerëzore. Bujqësia u bë prioritet për mjeshtrit shqiptarë. Shumë nga objektet e lashta dhe ato më të vona, kanë ngjashmëri me njëri tjetrin edhe me veglat e ditëve të sotme. Ata flasin për traditat e lashta, për vazhdimin e teknikave dhe rregullat e lashta bujqësore. Mjetet bujqësore janë përsosur ngadalë gjatë shekujve, duke pësuar modifikime të vogla nga një shekull në një tjetër. Fakti që ata janë përdorur në kohët e lashta nga popuj të ndryshëm, ka krijuar shpesh vështirësi për datimin dhe përcaktimin e përkatësisë të përdorueseve etnikë të tyre. Pavarësisht nga këto vështirësi, një gjë është e sigurtë se këto mjete bujqësore të gjetura nga gërmime të ndryshme në përgjithësi ishin produkte të prodhuara nga zejtarët ilirë. Llojet e ndryshme të mjeteve bujqësore, forma e tyre e përsosur, gjithashtu dëshmojnë për një kulturë ilire të zhvilluar. (Anamali.S. 1979, Ceka.N. 2002)

Rajoni i Shkodrës zotëron potencial të konsiderueshëm për sa i përket arkeologjisë. Shkodra është qytet në Shqipërinë veri perëndimore i themeluar rreth shekujve të V - IV p.e.s. Në këtë qytet dhe në rrethinat e tij janë zbuluar shumë objekte hekuri të periudhave të ndryshme me anë të gërmimeve arkeologjike si dhe gjetjeve të rastit. Fondi arkeologjik i Muzeut përmban rreth 500 objekte që përfaqësojnë të gjitha periudhat historike, nga Neoliti (6000 vjet p.e.s) deri në Mesjetën e vonë (shekulli XVI).

KAPITULLI 2

TEKNOLOGJIA E PËRPUNIMIT TE HEKURIT

Studimi i teknologjisë përfshin së pari studimin e proceseve. Një mënyrë për ta bërë këtë është nëpërmjet vëzhgimit në sekuencën e akteve teknologjike të përfshira në çdo hap të transformimit të lëndës së parë deri te produkti i përdorshëm (Leroi-Gourhan 1964 dhe 1965). Në çdo hap ka të përfshirë një seri zgjedhjesh, në lidhje me zgjedhjen e mineraleve, lëndëve djegëse, llojet e furrave, teknikat e shkrirjes/farkëtimit, veglat, produktet). Në studimin e çdo teknologjie të caktuar ka pesë zona ku zgjedhjet teknologjike mund të shihen (Sillar & Tite, 2000).

1. Lëndët e para duke përfshirë zgjedhjen e mineraleve të hekurit, balta dhe gurët për ndërtimin e furrave, lëkura për kacakët, ujë apo vaj për ftohje.
2. Mjetet e përdorura për përpunimin e lëndëve të para, për shembull, sharrat për prerje drurësh, lopata për nxjerrjen e qymyrit, çekanë për copëzimin e mineraleve, enë për larjen e mineralit, kacakët, kallëpet, kudhrat.
3. Burimet e energjisë për transformimin e materialit të parë në produkt për konsumim, domethënë, lënda djegëse (dru, qymyr druri, qymyr guri) për pjekje, shkrirje apo farkëtim, ujë ose ajër për kacakët, njerëzit për të kryer veprimet teknologjike.
4. Teknikat e përdorura për të koordinuar të gjitha veprimet e ndryshme në mënyrë që të arrihet produkti i veçantë, për shembull, përgatitjen e mineralit për shkrirjen, përgatitjen e qymyrit, furrave, grumbullimin e blumerit, farkëtimin e blumerit në një formë të përshtatshme për tregti, prodhimin e artefakteve.
5. Sekuencat në të cilat të gjitha aktet e mësipërme zhvillohen, duke përfshirë numrin e individëve të përfshirë në secilin veprim, kohën dhe vendndodhjen e akteve, teknikat e përdorura, llojin dhe shpërndarjen e produkteve dhe nënprodukteve.

Zgjedhjet teknologjike mund të ndikohen nga një numër faktorësh të lidhura me vetitë fizike të materialeve të përfshirë dhe me kontekstin kulturor në të cilën këto materiale janë të ngulitura për sa i përket aspektit social, ekonomik dhe ideologjik të njerëzve të përfshirë (Scott, 2013)

Nëpër muze ekzistojnë një numër i madh objekteve hekuri të marra nga gjurmimet, shumë të tjerë koleksionohen. Këto sigurojnë një burim të vazhdueshëm problemash në stabilizimin e

tyre, ekzaminimin dhe dokumentimin. Përpos hekurit meteorik, i cili nuk është i zakonshëm, nxjerrja e hekurit nga minerali i tij duhet të priste zhvillime efikase ose furra me temperatura të larta për shkrirje. Teknologjia e punimit të hekurit ndahet në dy sektorë: shkrirja dhe farkëtimi në të nxehtë, ku më vonë do të praktikohet dhe të njëjët përpunimi mbi hekurin meteorik me anë të farkëtimin në të ftohtë, pa ngrohje. Hekuri i pastër ka një pikë shkrirje prej 1540°C. Kjo temperaturë nuk do mund të merret deri në shekullin e 19 e.j., por me ndihmën e qymyrit ishte arritur të merret hekur afërsisht i pastër në 1200°C.

2.1 Hekuri dhe karakteristikat e hekurit

Hekuri, i cili në lashtësi njëhet me mitin e planetit Mars dhe me Zotin e luftës, është një nga elementët më të rëndësishëm në koren e Tokës (7 %) dhe është prezent tek të gjithë llojet e shkëmbinjve. Përlidhjet e hekurit janë materiale shumë të rëndësishme. Ato janë të kudogjendura dhe historikisht kanë qenë pjesë e eksperiencës njerëzore, duke filluar me masa të vogla të hekurit meteorik, të cilat duhet të jenë vënë re dhe të marra nga njeriu i parë për pigmentin e kuq dhe të portokallinjte, të përdorur që në kohën e paleolitit, deri tek hekuri i shkrirë nga minerali i tij. Epoka e bakrit i hapi rrugën epokës së hekurit dhe, duke u zhvilluar më tej, përdorimi i çelikeve dhe gizave filloi gradualisht të bëhet mbizotërues. Përlidhjet e hekurit kanë qenë dhe janë materiali i objekteve të përdoruara më së shumti nga njerëzimi si tek veglat bujqësore, gozhdët, urat, zbukurimet e të tjerë e deri tek armët që janë shkatërruese për njerëzimin. Kjo mund të ketë ardhur mbase për faktin se hekuri është elementi i gjashtë më me shumicë në koren e tokës. (Weast 1985). Përdorimi i hekurit solli ndryshime të mëdha social-kulturore tek njerëzimi si zhvendosje të popullsisë dhe ndryshime në zakonet e varrimit.

Karboni është elementi përlidhës më i rëndësishëm tek hekuri (hekur < 0.02 % C; çelik 0.02 – 2 % C dhe giza 2 – 6 % C). Prania e karbonit rrit fortësinë dhe brishtësinë e kësaj përlidhje. Ai zvogëlon temperaturën e shkrirjes nga 1530°C deri në 1130°C. Ftohja e shpejtë (kalitja) mund ta forcojë çelikut gjithashtu dhe elementë të tjerë si fosfori, sulfuri, kromi, nikeli etj ndikojnë në mënyra të ndryshme tek vetitë fizike të materialit. Vetëm tek meteoritët hekuri ndodhet në natyrë si një metal. Në përgjithësi hekuri është kombinim me atomin e oksigjenit duke formuar kështu okside (magnetit: Fe_3O_4 , hematit: Fe_2O_3 , limonit: $\text{FeO} \cdot \text{OH}$) por ekzistojnë edhe karbonate (siderit: FeCO_3), sulfide (pyrit: FeS_2), silikate e kështu me radhë. Përlidhjet e hekurit; natyrale apo sintetike, numërohen afërsisht 200,000 (Nelson, 1991) ku

shumica e këtyre përlidhjeve janë përbërës sintetik, pra një ndërlidhje e natyrës me laboratorin (Serneels, 1993). Hekuri i pastër është me ngjyrë të argjendtë i cili korrodohet shpejt në ajër me lagështi. Nëse hekuri coptohet shumë imët ai është piroforik d.m.th. vetë ndizet në ajër. Ky metal është ferromagnetik deri në temperaturën Kuri (Curie) në 770°C kur ai fillon të bëhet paramagnetik. Mbi temperaturën 910°C hekuri ka një strukturë kubike vëllim centruar e cila është quajtur alfa-hekur (α -Fe) ose ferrit. Nga 910°C deri në 1390°C ai ka strukturë kubike faqe centruar e cila i korrespondon zonës fazore austenitike (γ -Fe) dhe mbi 1390°C ai sërish bëhet strukturë kubike vëllim centruar (δ -Fe). Strukturat kubike vëllim centruar kanë një kombinim të rezistencës me punueshmërinë, ndërsa struktura kubike faqe centruar tenton ta bëjë të butë dhe duktile. Ngrohja e hekurit në farkë sjell ndryshime vetish si pasojë e kalimit nga strukturë kubike vëllim centruar në strukturë kubike faqe centruar duke e bërë atë lehtësisht të punueshëm për t'i dhënë formën e dëshiruar nga farkëtari.

2.2 Hekuri Meteorit

Hekuri meteorit, me origjinë 4.6 miliard vjet më parë, me të njëjtën moshë si sistemi solar, përmban në pjesën më të madhe nga 5-20% Ni si dhe sasi të vogla elementësh përlidhës. Objektet e para prej hekuri të gjetura rastësisht në Lindjen e mesme datojnë që para 3000 vjet p.e.s. (Scott, 2013). Në civilizimin e lashtë, gjatë kalimit nga epoka e bronzit tek ajo e hekurit, shumë kovaçë (vegla bërës) filluan të nxirrnin hekurin nga burime kozmike të cilin egjiptianët e quajtën “bakër i zi”. Hekuri meteorik nuk është lloj minerali i cili mund të gjendet në sasi të mëdha, por ai është i shpërndarë në distanca të mëdha. Përgjithësisht meteorët përbëhen nga shkëmbinj me bazë silikate si olivine, piroksen apo plagioclase feldspar, por shumica përbëhej nga hekur, i cili është i leguar me nikel ose kompozite hekur-minerale të njohura si pallasite ose mesodiderite, shumica e të cilëve gërryhen nga oksidimi (Bevan, 1992; Scott, 2013). Ky material qiellor është përdorur kryesisht në bizhuteri dhe zbukurime. Analizimi i shumë objekteve ka treguar se shumica e tyre janë bërë nga hekuri meteorik dhe vetëm shumë pak prej tyre duhet të jenë prodhuar nga shkrirja e mineralit të hekurit në furra. Një tregues tjetër për përdorimin prehistorik të hekurit meteorik (tek objektet e analizuara) lidhet dhe me terminologjinë e tij, i cili është përdorur nga qytetërimet e para të Mesdheut Lindor dhe Lindja e Mesme. Hekuri meteorik ka qenë përhapur mbi gjithë sipërfaqen e Tokës edhe pse në sasi të vogël, ai ka qenë kudo në dispozicion të njerëzimit. Pasja e ndonjë burimi tjetër për nxjerrjen e hekurit telurik (ose Fe në gjendje native), është

shumë i pakët. Ai nxirret nga reaksioni i një tip shkëmbi, i ashtuquajtur basalt me koks dhe vetëm fisi Inuit në jug të Norvegjisë është i njohur për mundësinë e përdorimit të tij.

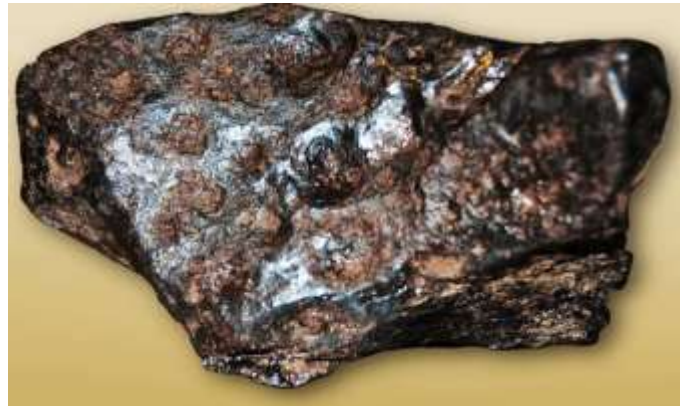


Figura 4. Fragment meteori (90mm) nga Canyon Diablo , Arizona i cili ra në tokë 49500 vjet më parë duke krijuar një krater të madh dhe duke shpërndarë qindra copa të vogla. Struktura e këtij meteoriti ngjason me strukturën martensitike. (Meteoritical Bulletin Database: Canyon Diablo)

Për të studiuar prodhimin e hershëm të hekurit nga minerali, fillimisht duhet të dimë dallimet themelore mes hekurit meteorik dhe hekurit të shkrirë. Së pari, hekuri meteorik ka një strukturë dhe përbërje të veçantë. Ai përmban rreth 5% peshe Ni dhe në disa raste më shumë se 20% peshe Ni. Gjithashtu dihet se rreth 80% e hekurit meteorik përmban nga 6 deri në 13% peshe Ni (Buchwald, 1992) Greqia është një nga vendet ku shumica e objekteve prehistorike janë nga hekuri meteorik. Ndryshe nga hekuri meteorik, hekuri i shkrirë (pra hekuri i nxjerrë nga minerali në furrë) nuk përmban Ni. Së dyti hekuri meteorik përmban dy faza të diagnostikuara; metal i varfër me Ni (deri në 6%) që quhet kamacite (alfa-fazë BCC) dhe metal i pasur me Ni (>30%) që përmban fazën e ashtuquajtur taenite (gama fazë e FCC), të cilat shfaqin një strukturë widmanstate. Zakonisht hekuri i shkrirë përmban inkluzione skorjesh dhe struktura mund të përmbajë faza që janë karakteristike për hekur me përmbajtje të ulët karboni ose pa karbon, çimentit dhe ferrit. Copat më të vjetra të objekteve të hekurit ishin, ose shumë të çmuara, ose shumë të korroduara, kështu që, për fat të keq, studimi metalografik i tyre ishte i pamundur, si pasojë ato janë studiuar me metoda jo shkatërruese dhe u është matur përmbajtja e Ni. Shembuj të objekteve prej hekurit meteorik të zbuluara ka pafund. Së fundmi, arkeologët britanik, kanë zbuluar nëntë perla të vogla, të cilat datojnë rreth 3200 vjet p.e.s të gjetura në një varr egjiptian të realizuara me hekur meteorik.

2.3 Procesi i përftimit të hekurit (procesi i reduktimit)

Diferenca në cilësinë e prodhimit të hekurit në zona të ndryshme gjeografike ka ndodhur për shkak të sofistikimit të mënyrës së shkrirjes apo aftësisë së marrjes të komponentëve të çelikut, në saj të përpunimit të hekurit (Scoot, 2013). Mineralet e hekurit zakonisht përbëhet nga okside (hidrokside) hekuri dhe minerale si, përlidhjet e silicit, kalciumit, magnezit, fosforit, të cilat do të largohen nëse shkrirja është e suksesshme. Këto minerale, që janë si papastërti, dalin jashtë furrës, në formën e skorjeve. Temperatura e nevojshme në furrë duhet të jetë nga 1150°C deri në 1350°C. Kjo është e vështirë të arrihet nëse mbetet ende mjaft monoksid karboni gjatë procesit të reduktimit (Scott, 2013; Tylelcot, 1992). Prodhimi i hekurit lidhet me reduktimin e oksideve të hekurit d.m.th., i gjithë oksigjeni duhet të hiqet nga hekuri dhe pjesa metalike të veçohet nga mineralet e tjera. Reduktimi i oksideve të hekurit realizohet nga reaksionet kimike të monoksidit të karbonit, CO, një reduktim i fortë në temperatura të larta i gjeneruar nga djegia jo e plotë e karbonit, d.m.th. qymyrit të drurit (reaksioni 1).



Shumica e mineraleve, që janë përdorur për nxjerrjen e hekurit, përbëhen në pjesën më të madhe nga okside (hidrokside) hekuri. Uji largohet nga minerali në temperatura poshtë 300°C. Hekuri mund të reduktohet nga oksidet afërsisht në 800°C, i cili është poshtë temperaturës së shkrirjes së hekurit 1540°C.



Minerali mund të jetë pjekur përpara se ai të futet në furrë. Te oksidi i hekurit hematit, Fe_2O_3 , hekuri është në gjendjen tre valent dhe përmban 3/2 atome oksigjen për atome hekuri. Gjatë procesit të prodhimit, monoksidi i karbonit hyn në reaksion kimik me oksigjen nga oksidet e hekurit dhe më pas formohen okside me raport oksid/ hekur, të cilat ulen nga 3/2 në 4/3 deri në 1. Me fjalë të tjera, Fe_2O_3 reduktohet në Fe_3O_4 , magnetit dhe Fe_3O_4 reduktohet akoma në FeO, wustit. Minerali i hekurit dhe qymyri futen në furrë nga lart në shtresa të veçanta ose të përziera. Minerali lëviz nga lart poshtë oxhakut duke kaluar zona të ndryshme reduktimi. Oksidet e hekurit tek minerali reduktohen në hekur nga gazi i monoksidit të karbonit. Ndarja e hekurit dhe skorjeve ndodh në temperatura rreth 1200°C kur FeO reagon me SiO_2 duke formuar një masë të shkrirë. Kjo masë metalike e quajtur blumer formohet afër zonës ku ajri futet me presion.

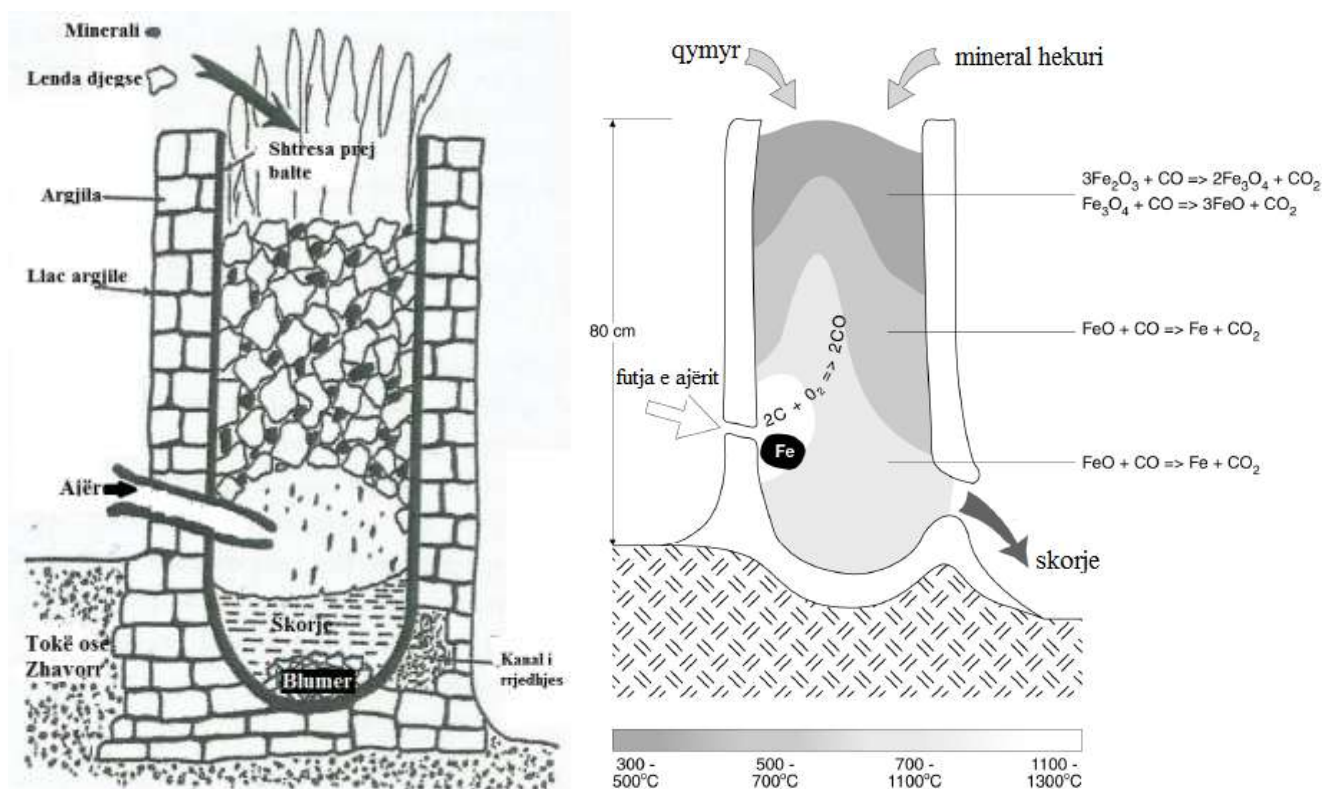
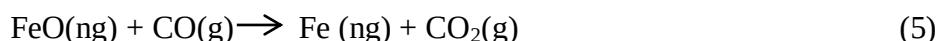
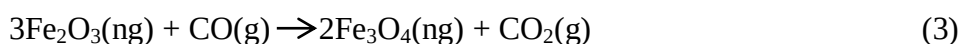
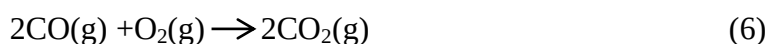


Figura 5. Skematikisht paraqitet dy furrë hekuri cilindrike e tipit me nxjerrjen e skorjes jashtë (slag tapping), majtas sipas Scott (2013) dhe djathas sipas Pleiner (1965).

Wustiti më pas reduktohet në hekur. Varësia ndërmjet temperaturave dhe shtypjes, të hekurit dhe oksideve të hekurit paraqiten në figurën e mëposhtme (figura 6).



Reaksionet 4 dhe 5 ndodhin mbi temperaturën 720°C , në një presion total 1 bar të CO dhe CO_2 (figura 6). Gjatë procesit të reduktimit monoksidi i karbonit hyn në reaksion me oksigjenin duke çliruar gazin e dioksid karbonit CO_2 .



Reaksioni ndodh në zona të ndryshme në varësi të temperaturës dhe kushteve në furrë. Minerali dhe lënda djegëse (qymyri) futen së bashku në furrë. Lënda djegëse ndizet duke siguruar temperaturën e përshtatshme në furrë për plotësimin e kushteve të procesit të

reduktimit. Në pjesën e sipërme të furrës digjet qymyr druri, ndërsa minerali drejtohet për në fund të furrës duke kaluar në zona të ndryshme reduktimi.

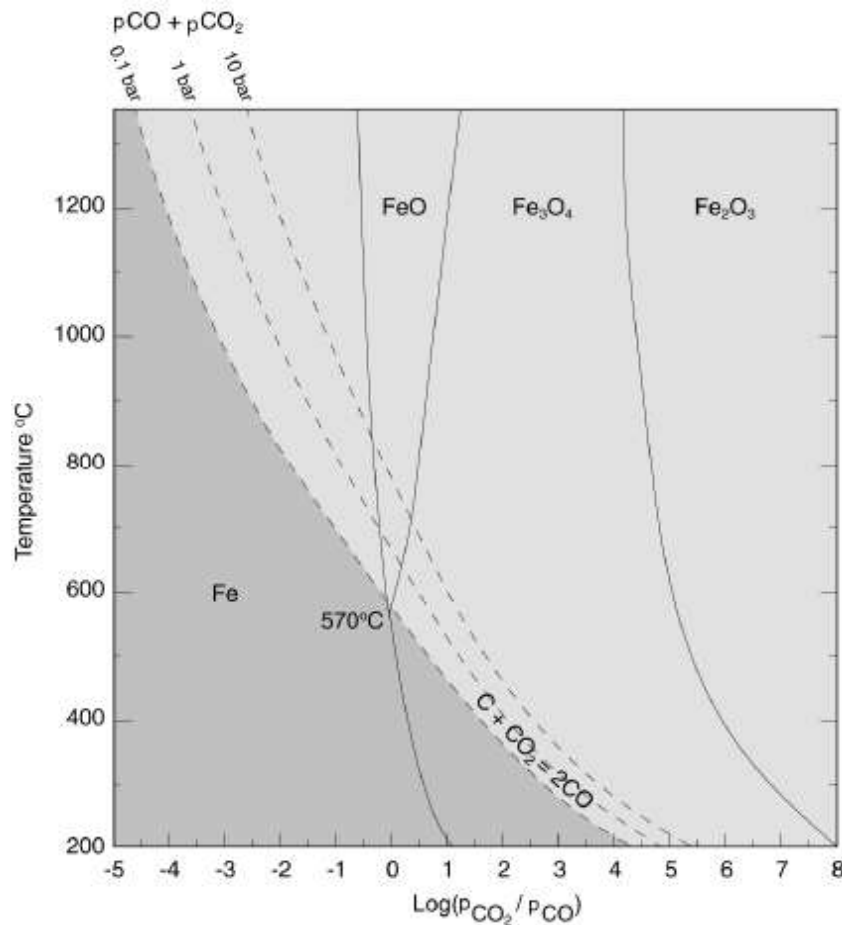


Figura 6. Sistemi Fe-O për presione parciale të ndryshme. Sistemi tregon tre faza oksidesh të ngurta të pavarura, hematit, magnetit dhe wustit. Wustiti është prezent si një fazë ndërmjetëse e qëndrueshme vetëm në temperatura mbi 570°C. Wustiti reduktohet në hekur në zonën ku CO është e qëndrueshme (zona e errët tek diagrama) (Barin, 1993; Joosten, 2004).

Grimcat metalike bashkohen së bashku duke formuar një masë metalike prej hekuri (blumer). Meqenëse procesi zhvillohet në kuadër të skorjeve, është e pashmangshme që skorjet të mos jenë të pranishme tek blumeri, por gjithashtu blumeri përmban qymyr druri si dhe minerale që nuk kanë hyrë në reaksion. Blumeri zakonisht formohet në zona të furrës ku temperatura është e lartë, pranë zonës ku futet rryma e ajrit me ndihmën e një kaceku. Farkëtimi dhe konsolidimi i blumerit nga farkëtari bën të mundur konvertimin nga blumer i papërpunuar në hekur blumer të përdorshëm. Si rezultat i farkëtimit dhe dhënies formë të blumerit shikohet një humbje peshe e vazhdueshme e saj nga largimi i disa oksideve dhe skorjeve (Scott, 2013). Ndarja e hekurit nga elementet e tjerë fillon rreth temperaturës 1176°C, kur wustiti vepron me silicin dhe formojnë një masë të shkrirë me një formulë të përafërt $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

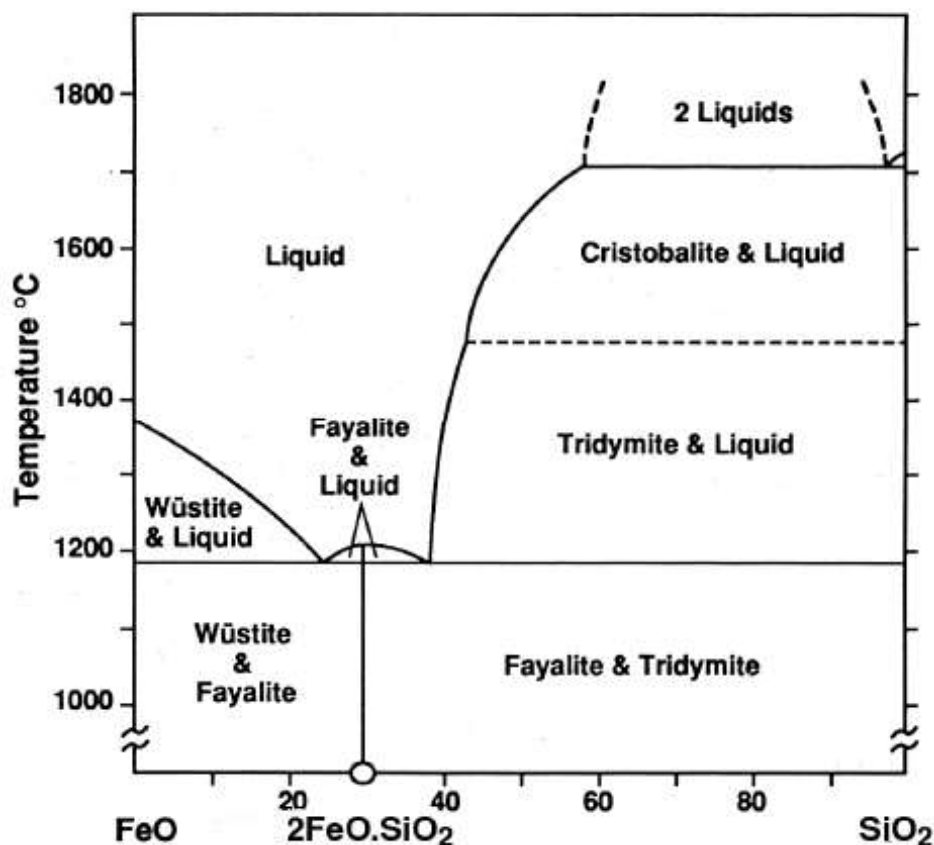


Figura 7. Sistemi FeO-SiO₂ (Slag Atlas 1981).

Minerali pasues është një hekur olivin i quajtur fajalit, i cili ka një pikë shkrirje 1205°C dhe mund të absorbojë sasi të vogla okside magnezi, okside mangani, okside alumini dhe okside hekuri, të cilat kanë një pikë shkrirje rreth 50°C më shumë se sa fajaliti (Tylecote, 1962). Brenda kësaj mase të shkrirë mund të futen dhe elemente minerale duke përfshirë dhe skorjet. Lënda djegëse dhe materiali nga e cila është ndërtuar furra mundet gjithashtu të kontribuojnë tek skorjet. Mbas ngurtësimit, skorjet përbëhen nga fajalite, wustit dhe matrica qelqore. Varësia e dy fazave të para është e varur nga raporti FeO:SiO₂ si dhe nga sasia e qelqit dhe oksideve të tjera prezente.

2.4 Lëndët e para për prodhimin e hekurit

Prodhimi i hekurit kërkon sasi të konsiderueshme mineral hekuri si dhe qymyr druri. Sigurimi i lëndës djegëse ka qenë një faktor i rëndësishëm për prodhimin e hekurit. Tek materialet e papërpunuara futen mineralet e hekurit, koksi, gurët gëlqeror si dhe skorje të ndryshme.

Minerali i hekurit

Hekuri meteorik ishte burimi i parë që u përdor nga njerëzit për prodhimin e objekteve të ndryshme prej hekuri. Greqia karakterizohet për sasi të mëdha hekuri meteorik. Shumica e objekteve të zbuluara në Greqi janë prodhuar nga hekurit meteorik. Në sitin helen të Maqedonisë (Greqi), në periudhën helenistike, janë gjetur skorje apo blumer ku minerali Ni nuk ishte shkrirë në mënyrë të suksesshme. Greenlanda është një tjetër vend ku objektet prej hekuri meteorik janë të shumta me përmbajtje nikeli rreth 8% Ni, por njiheshin gjithashtu dhe ato prej hekuri telurik i cili është një burim i dytë për nxjerrjen e hekurit. Hekur telurik gjendet në dy forma në Disko Island, jashtë Greenlandës. E para; një formë e farkëtueshme, përmban mesatarisht rreth 0,3-2,5% Ni dhe 0,1-1,0% C, e dyta, gizë e bardhë jo e farkëtueshme, përmban 1-2% Ni dhe 1-4% C. Hekuri meteorik me përmbajtje të lartë karboni ka përmbajtje të ulët nikeli.

Mineralet e hekurit janë shkëmbinj dhe minerale prej të cilave hekuri mund të nxirret. Këto minerale janë të pasura me okside hekuri dhe kanë ngjyra të ndryshme, të cilat variojnë nga gri të errët, në të verdhë të ndritshme, të purpurt të thellë deri e kuqe e kaftë. Hekuri gjendet zakonisht në formën e magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), gëtit ($\text{FeO}(\text{OH})$), limonite ($\text{FeO}(\text{OH})_n (\text{H}_2\text{O})$) ose siderite (FeCO_3). Mineralet që përmbajnë sasi të larta hematiti dhe magnetiti (përmbajnë rreth 60% hekur), të njohura dhe si minerale natyrore, mund të përdoren direkt në furnalta për prodhimin e hekurit, por reduktimi i tyre është i vështirë për shkak të densitetit të lartë.

Disa veti, të cilat e bëjnë një mineral hekuri të përshtatshme për përdorim direkt në procesin e prodhimit të hekurit, janë: kategoria e mineralit, përmasat e mineralit dhe përbërja kimike e materialit, që rrethon mineralin i cili mund të jetë shkëmb ose argjilë. Vetëm disa prej komponimeve të hekurit janë përdorur për prodhimin e hershëm të hekurit, d.m.th. okside hekuri, hidrokside hekuri dhe karbonate hekuri.

Përbërje të tjera, si silikate hekuri, kërkojnë një temperaturë shumë të lartë për tu reduktuar në hekur. Së pari, bazuar në përmbajtjen e hekurit, jo të gjitha komponimet e hekurit mund të quhen xeherore hekuri. Në ditët e sotme, depozitat me të paktën 20 deri në 30 për qind hekur janë konsideruar xeherore hekuri. Megjithatë, procesi i shkrirjes së hekurit të hershëm dha një skorje që ende përmbante 40 deri 50 për qind hekur. Si pasojë, cilësia e mineralit duhet të jetë mjaft e lartë për të pasur më tepër hekur gjatë procesit të reduktimit. Mbledhja me dorë e mineralit, larja e më pas pjekja e tij, e përmirësojnë cilësinë e mineralit. Gjatë procesit të pjekjes, minerali ngrohet në temperaturë nga 500 deri në 800 °C për largimin nga minerali të

ujit, materialeve organike dhe squfurit, nëse ato janë të pranishme. Dëshmi të mbetura në lashtësi për procesin e pjekjes janë të pakta. Mundësia me e madhe është që minerali të jetë pjekur në një zjarr të hapur duke përdorur trungjet e pemëve si lëndë djegëse (Craddock, 1995).

Faktori i dytë, i reduktimit, është një veti që përcakton aftësinë e mineralit, që të reduktohet në metal. Meqenëse reaksioni i reduktimit zhvillohet në sipërfaqen e komponimeve të hekurit, reduktimi i mineralit kontrollohet kryesisht nga poroziteti i tij. Parametrat që përcaktojnë këto sipërfaqe janë madhësia e kokrrizave, struktura kristaline e mineraleve të hekurit, si dhe dendësia e mineralit. Pjekja rrit porozitetin e mineralit në mënyrë të konsiderueshme dhe për këtë arsye reduktimin (Jakobsen, 1983).

Përbërja kimike e materialeve të ndryshme, qofshin shkëmbor apo argjila, të cilat rrethojnë mineralin e hekurit, është shumë e rëndësishme. Kryesisht bën pjesë SiO_2 , i cili në shumicën e rasteve shoqërohet nga okside të tjera si, Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO dhe P_2O_5 . Analizat paraprake tregojnë se oksidet CaO , K_2O , MgO , P_2O_5 e të tjerë, hyjnë në reaksion me mineralin e hekurit duke u vendosur në skorje. Skorjet janë komponimeve të oksideve të hekurit (wustite, FeO), fajalite ($(\text{Fe},\text{X})_2\text{SiO}_4$, ku X mund të jetë Mn, Mg ose Ca), hercynite (FeAl_2O_4), leucite (KAlSi_2O_6) dhe qelq. Këto faza ndodhin në raporte gjerësisht të ndryshme dhe pasi ato janë të vogla, me diametër rreth 0.05mm, i nënshtrohen vëzhgimit mikroskopik për identifikim. Magnetiti, sipas studimeve, rrallë ndodh tek skorjet. Skorjet mundësojnë njohjen e teknologjisë së prodhimit si dhe të origjinës së artefakteve prej hekuri (Buchwald, 2005). Këto okside vijnë si rrjedhojë e hirit të qymyrit dhe varen nga lloji i drurit apo qymyrit të përdorur si lëndë djegëse. Këto okside vendosen në lëvoren e pemës dhe vijnë si rezultat i ujerave nëntokësore. Në këtë mënyrë skoria do të pasurohet me oksidet e sipërpërmendura.

Mineralet e tjera bashkekzistuese me mineralin e kërkuar (gangue), si dhe oksidet e hekurit formojnë skorje fajalitesh në temperatura të ulëta. Element të tillë si, kalciumi (Ca), magnezi (Mg), dhe mangani (Mn) mund të futen si inkluzione tek hekuri duke rritur kështu qëndrueshmërinë e procesit të shkrirjes. Prandaj, për të vlerësuar cilësinë e mineralit në procesin e përfutimit të masës metalike nuk nevojitet vetëm përqindja e hekurit, por gjithashtu duhet të merren parasysh elementet Ca, Mg dhe Mn. (Tylecote & Clough, 1983) Elemente të vegjël ose gjurmë tek minerali, që mund të hyjnë në fazën metalike gjatë procesit të shkrirjes janë gjithashtu me rëndësi p.sh. arsenik (As), fosfor (P), squfurit (S), bakër (Cu), nikeli (Ni) dhe kobalti (Co). P dhe S, mund të ketë një efekt të dëmshëm mbi punueshmërinë e metalit,

duke e bërë hekurin të brishtë. Gjatë procesit të shkrirjes, fosfori vendoset në fazën predominuese të skorjes. (Elburg, 1992). Fosfori është element që nuk gjendet në industrinë moderne dhe është përdorur në vende të ndryshme në periudhën e mesjetës, kryesisht për dekorim si dhe për mbrojtjen nga korrozioni. Fosfori nuk ndjek ligjin e korrelacionit sipas ndryshimeve redoks dhe nuk rritet me rritjen e SiO_2 . Sjellja e fosforit është kryesisht e kontrolluar nga temperatura dhe aciditeti i skorjeve, gjithashtu prania e fosforit rrit fortësinë e materialit. Hekuri në Britanin para –Romake përmbante sasi të larta fosfori deri në 1% P dhe arsenik deri në 0.6% As, të cilat shkaktonin rritjen e fortësisë tek objektet prej hekuri. Squfuri mund të përjashtohet nga minerali nëpërmjet pjekjes (Tylecote & Clough 1983, Tylecote 1987).

Qymyri –lënda djegëse

Qymyrin do ta përkufizonim si një masë e zezë amorge karboni i cili mund të jetë prej druri apo ndonjë lëndë organike dhe që përdoret për nxehje në procesin e shkrirjes së metaleve në furra. Brishtësia e këtij materiali ka qenë një faktor jo i mire pasi, si rezultat i peshës të vendosur mbi të, bënte që ajo të grimcohej në furrë. Ky material është prodhuar nga djegia jo e plotë e drurit në prani të kufizuar të ajrit duke larguar kështu hidrokarburet e paqëndrueshme dhe duke lënë pas karbon në gjendje të qëndrueshme. Prodhimi i kësaj lëndë djegëse është realizuar në një gropë, në temperatura nga 400°C deri në 600°C, të mbuluar me plisa bari dhe dheu (Lutzer, 1993). Si lëndë të parë janë përdorur dru ahu, lisi, të cilët kanë përmbajtje të lartë karboni duke na dhënë kështu një qymyr druri të fortë, por mund të jenë përdorur dhe materiale të tjera drusore të cilat njerëzit e lashtë mund t'i siguronin lehtësisht. Në epokën e bronzit shihet se është përdorur druri zabel (shkurre). Trungjet e tyre kishin një diametër nga 10 deri në 15 cm dhe rriteshin për rreth 12 deri në 15 vjet. (Buis, 1985; Craddock, 1995) Këto trungje, para se të përdoreshin, stivoheshin në mënyrë të tillë që të ajroseshin e më pas liheshin të thaheshin për disa muaj. Në varësi të sasisë së drurëve që digjeshin lidhej dhe kohëzgjatja e këtij procesi, i cili mund të shkojë dhe deri në disa javë. (Percy, 1860-80, Delfs 1989; Lutzer, 1993) Sasia e qymyrit të përftuar nga djegia e një stive është rreth 15% deri në 20% (Rehder, 1987).

2.5 Llojet e furrave që janë përdorur për shkrirjen e hekurit

Kushtet e ndryshme të cilat ndikojnë në shkrirjen e hekurit përfshijnë një gamë të gjerë faktorësh, të cilat përcaktohen si mjedisore dhe kulturore. Kriteret baze shkencërisht të domosdoshme janë, së pari; mundësia për të marrë një temperaturë rreth 1150°C me orë të tëra dhe së dyti prodhimi i monoksidit të karbonit në furrë. Kuptimi fizik i përfundimit të kësaj gjendje përfshin: 1-përzgjedhjen e një vendi të përshtatshëm për ndërtimin e një furre, 2-sigurimin e një vendi për farkëtarin për ta copëtuar dhe përpunuar blumerin, 3-përzgjedhja dhe përpunimi i mineralit të hekurit, 4-mundësia e një argjile të përshtatshme apo guri shkëmbor për të ndërtuar strukturën e një furre, 5-sigurimi i një kaceku apo mjete të tjera të cilat mundësojnë futjen e një rryme ajri me presion në furrë, 6-sigurimi i një qymyr druri të përshtatshëm, shpesh herë nga pemë të përzgjedhura të cilat kanë dru kompakt si, qershia, dushku etj., 7- mundësia e të bërit një kupolë të përshtatshme, 8-mundësia e aplikimit të ajrit me presion për orë të tëra deri në përfundim, 9-aftësi teknike për të vlerësuar temperaturën apo ngjyrën predominante në momentin e reaksionit të ajrit me mineralin. Faktorët socialë të cilat influencojnë në kryerjen e gjithë procesit janë: 11- njohuritë që farkëtarin ka nga paraardhësit e tij, 12-nëse gratë janë lejuar për të mbledhur mineralin, për të qenë të pranishme gjatë shkrirjes, apo për të asistuar ose jo në proces, 13- procedura e cila mund të jetë e nevojshme përpara se furra të ndërtohet, 14-procedura e nevojshme gjatë shkrirjes, 15-ritualet e lidhura me heqjen e masës metalike prej hekuri (blumerit) nga furra, 16- ritualet të cilat mund të jenë esenciale në termat e legjitimitetit të produktit final të shkrirë dhe vendin e saj brenda shoqërisë.

Të gjithë këto faktorë janë miksuar në mënyrën se si kultura të ndryshme vendosin se çfarë procedure shkrirje ato do të ndjekin. Disa nga ato mund të lidhen me zgjidhjen që shoqëritë në mënyrë individuale kanë bërë në lidhje me llojet e proceseve teknologjike që ato do të ndërmarrin dhe të tjerët mund të lidhen nga faktorët mjedisor ose gjeologjik përfaqësojnë farkës.(Scott, 2013)

Njohja e procesit të përpunimit të hekurit është përmirësuar shumë nga puna eksperimentale e Wynne dhe Tylecote (1958), Tylecote dhe bashkëpunëtorët. (1971), Gilles (1958 dhe 1960) dhe Pleiner (1965), të cilët së bashku me të tjerët, në mënyrë të pavarur, shqyrtuan raportet e mineralit, lartësinë e furrës, llojin e mineralit dhe përmasat e mineralit dhe e qymyr drurit. Mënyra më e thjeshtë për të kuptuar procesin është shpjegimi i variablave në drejtim të një pikë të vetme referimi-kohë qëndrimit, në vend se për t'i trajtuar ato si faktorë të pavarur.

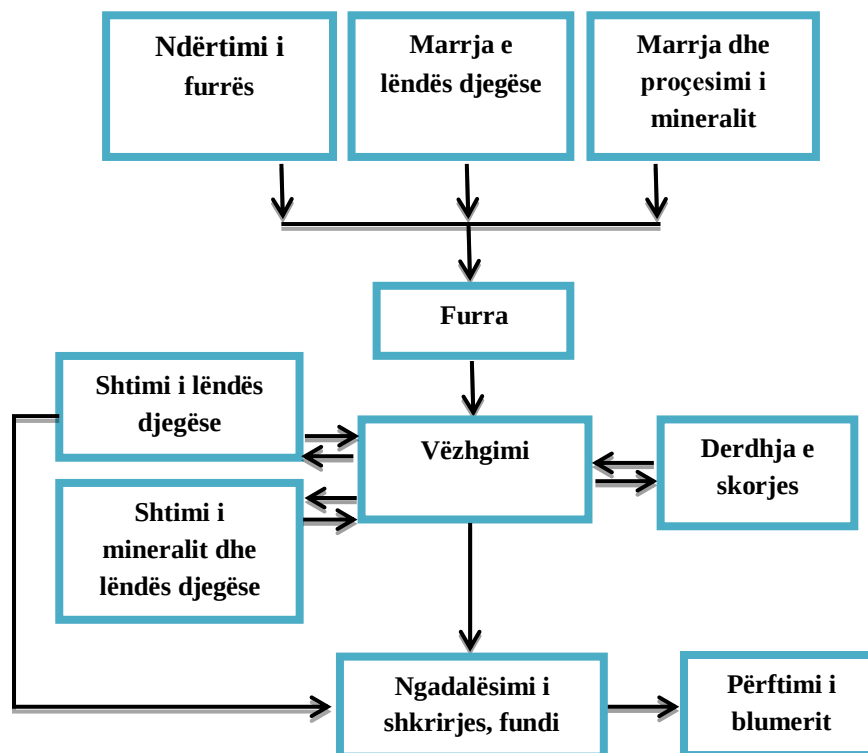


Figura 8. Skema e procesit të përpunimit të hekurit në furrat me nxjerrje të skorjes, Romake-Britanike. (Ruth Fillery-Travis, Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0)

Koha e qëndrimit të një grincë minerali në çdo zonë të furrës, ndikon në sasinë dhe cilësinë e produktit. Percy (1860-1880) vuri re se me rritjen e lartësisë së oxhakut të furrës rritet dhe sasia e prodhimit, kështu furra me lartësi 0.6 m prodhonte 2.3 - 2.7 kg hekur, ndërsa kur lartësia e furrës arrin 1.2m, sasia e hekurit të prodhuar arrin deri në 14 kg për çdo mbushje të furrës duke u shfaqur në kundërshtim me pohimin Tylecote-së (në Pleiner 1981) se, lartësia e furrës nuk ka nevojë të tejkalojë 0.5m. Rritja e lartësisë së furrës shërben si avantazh për furrat duke rritur nxehtësinë dhe kohën e pjekjes, një periudhë më e gjatë efektive reduktimi përpara fillimit të skorjes dhe relativisht më pak lëndë djegëse për njësi minerali të përdorur. (Percy, 1860-1880)

Në 1956 Coghlan, në përpjekje për të karakterizuar natyrën e furrave përcaktoi disa tipe si a) furra kupë (bowl furnace), b) furra kube (domed furnace) c) furra miniere (cilindrike) dhe d) furrat me fryrje ose furnaltë (blast furnace). Gjithashtu ai bëri krahasimin për secilën nga furrat e lart përmendura. Më poshtë janë paraqitur karakteristika e secilës prej furrave.

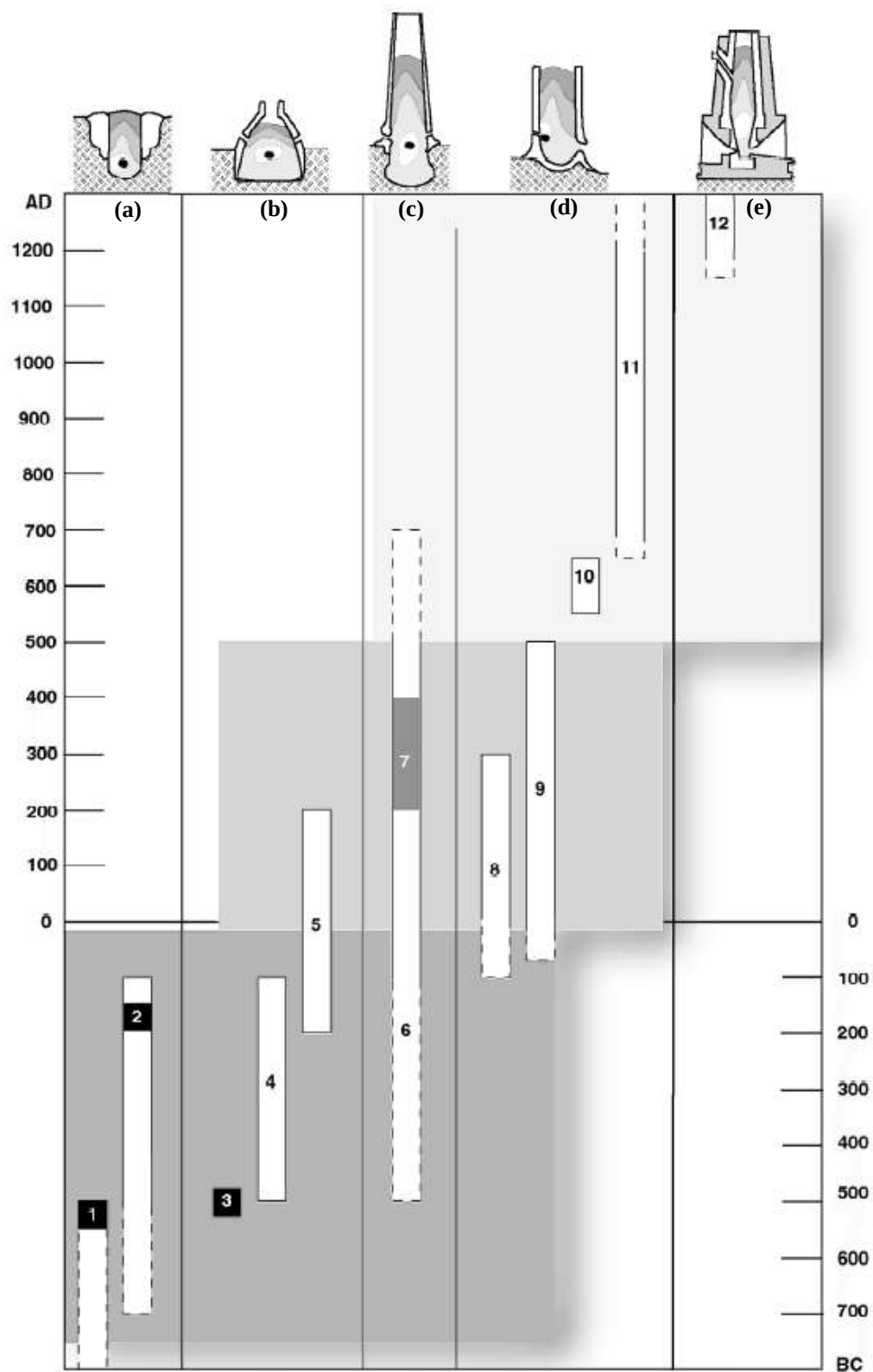


Figura 9. Paraqitja e tipeve të furrave të përdorura në kohë të ndryshme: a) furra kupë, b) furra kube, c) furra miniere (cilindrike), d) furnaltë me daljen e skorjes jashtë, e) furnaltë. (Numrat tregojnë vendet ku janë zbuluar sipas Joosten, 2004)

Furra kupë

Furrat kupë, të njohura si furrat më të thjeshta, datojnë që 1000 p.e.s., janë përdorur gjatë epokës së hekurit në Europë. Fillimisht këto furra janë parë në Gjeorgjinë perëndimore, Colchisin antik dhe në Azinë e Vogël. Këto furra kanë qenë ndërtuar duke gërmuar një gropë të vogël në tokë me diametër nga 30 cm deri në 100 cm me thellësi nga 20 cm deri në 100 cm, si dhe me rregullimin e ajrit nga një kacek duke e futur nëpërmjet një tubi / kanali (tuyere). Por nga gërmimet është parë që shumica e këtyre lloj furrash kanë pothuajse diametër të njëjte me lartësinë. Njihet se raporti i lartësisë së këtyre furrave me diametrin luhetet rreth 2:1. Këto tip furrash janë të pajisura me një hapje cilindrike të vogël në majë. (Martens, 1978; Tylecote, 1991; Scott, 2013; Gerrard, 2000)

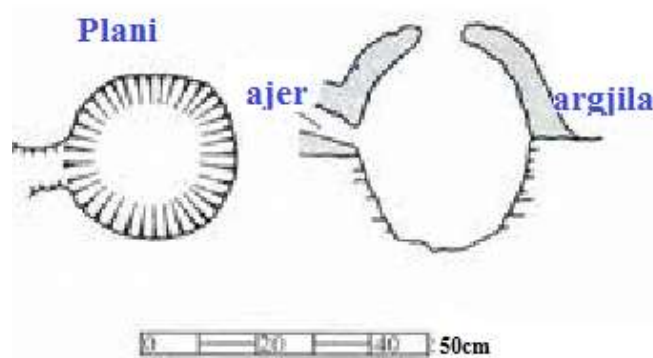


Figura 10. Vizatim i një furre të vogël kupë të cilat mund të jenë përdorur në parahistori për të prodhuar lingota plano-konveks (Gerrard, 2000).

Një miksim i mineralit me qymyrin futet në gropën e kësaj furre. Maksimumi i temperaturës arrin deri në 1150°C. Kjo lloj furre nuk ka nxjerrje të skorjeve jashtë, kështu që skorjet vendosen në fundin e kësaj furre në formë keku apo në formë rrethore. Masa metalike prej hekuri sfungjeror (sponge blumeri) qëndron mbi skorjen. Pas përfundimit të procesit, struktura prej balte e kësaj furre thyhet duke pastruar furrën dhe duke nxjerrë jashtë masën metalike (Tylecote, 1991). Sasia e blumerit të prodhuar ka qenë rreth 2.5 kg, bazuar nga pesha e blumerit e gjetur nga gërmimet në Sllovaki dhe në Ballkan. Këto tipe furrash u avancuan në kohën romake. Ato ngjasonin më shumë me furrat e shkrirjes së bakrit. Kjo mund të jetë një dëshmi, se hekuri nuk u shpik aksidentalisht nga furrat e shkrirjes së bakrit. Duke u bazuar në të dhënat e tyre eksperimentale, autorët Rostoker dhe Bronson (1990) sugjeruan që raporti i lëndës djegëse me mineralin mund të ketë qenë 10:1 ose dhe 20:1.

Furrë kube

Fillimisht këto furra ishin të zakonshme në veri të Europës, por nga mesi epokës së hekurit deri në shekullin e dytë e. j. këto furra u përhapen dhe në qendër të Europës. Furrat kube janë parë fillimisht në Engsbachtal, në Siegerland, Gjermani. Avantazhi i kësaj tip furre ishte që minerali dhe qymyri mund të futen vazhdimisht në furrë nga sipër, gjë e cila nuk është e mundur tek furrat e thjeshta kupë. Struktura e kësaj furre nuk është nën nivelin e tokës. Skoria, e cila formon një masë likuide, mund të jetë larguar nëpërmjet procesit të shkrirjes. Këto janë furra antike, të cilat mbështeten tek përdorimi i kacekëve të fuqishëm (Scott, 1991; Pleiner, 1978). Vatra e kësaj furre është rreth 60 deri në 140 cm dhe me një diametër mesatar rreth 100cm. Skorjet tek ky tip furre nuk veçohen jashtë nga rrjedhja, por skorjet, blumeri dhe pjesë të qymyrit veçohen nëpërmjet rrahjes apo farkëtimit, karakteristikë kjo edhe për furrën kupë. Kjo karakteristikë e mos veçimit të skorjes nga pjesa tjetër, shërbeu dhe si një diferencim të furrave të epokës së hershme të hekurit me ato proto-Romake në Europë. Gjetjet e fundit në Uells, si rezultat i skorjeve jo të diferencuara, tregojnë ekzistencën e këtyre furrave në periudhën e hekurit para Romake (Scott, 1991).

Furrë miniere

Furrat miniere, të njohura ndryshe si furra me oxhak të lartë, datojnë nga mesi i Epokës së Hekurit deri në fillimet e Epokës së Mesjetës në të gjithë Europën, duke përjashtuar Perandorinë Romake. Në Afrikë këto furra datojnë 150 ± 110 e.j. Furrat cilindrike janë të ngjashme me ato kube, por me ndryshimin që pjesën e sipërme e kanë cilindrike, shpesh nën veprimin e presioneve të vogla për të larguar skorjen e formuar në të. Furra të tilla janë parë në Poloni, Çekosllovakia, Danimarkë e në shumë vende të tjera (Cleere 1972). Nga gërmimet është parë se pjesët e poshtme të këtyre furrave, të cilat janë veshura me shtresë të hollë balte për ta mbajtur atë të thatë si dhe për ta izoluar, janë të mbushura me skorje në formë keku të quajtura Schlackenklodz dhe mund të jenë e vetmja pjesë që mbetet pa u prishur. Përpara procesit të shkrirjes, gropa e tyre mbushet me materiale organike, si p.sh: dru ose shkurre, me qëllim parandalimin e rënies së masës drejt e në gropë. Përdorimi i këtyre kërcejve, në fund të gropës, u pa nga gërmimet në Danimarkë, Suedi, Brandenburg dhe në trekëndëshin Elba-Weser (Mikkelsen, 1997; Rijk, 2003; Tylecote, 1980). Këto furra nuk kanë dalje të skorjeve (tapped slag), por ato në bazën e tyre prodhojnë masa të mëdha skorjesh në formë keku. Kjo nënkupton, që pjesa e sipërme e furrës duhet të priset që të merret masa metalike prej hekuri (blumeri). Kompleksiteti i zgjedhjeve kulturore dhe disponibiliteti i mineralit ndikojnë

fuqishëm në llojet e ndryshme të strukturave të furrave dhe mënyrat në të cilat gropat e skorjeve janë konfiguruar (Mikkelsen, 2003; Scott, 2013). Rasti i një shembulli etnografik në Mali, ku shumë burra përfshihen në mbledhjen e qymyrit të drurit si dhe në ndërtimin e furrave cilindrike prej argjile përreth së cilës vendoset me kujdes kashtë e thatë. Vetë argjila përziehet me kashtë të thatë të copëtuar imët. Kur struktura është kompletuar, kashtës mund ti vihet flaka, me qëllim formimin e hapësirës së brendshme të furrës dhe të vepruarit si agjent, i cili digjet duke larguar argjilën. Më vonë, dy kacekë të mëdhenj pompohen vazhdimisht nga dy burra të rinj e të fortë. Më poshtë paraqitet skematikisht mënyra e funksionimit në një furrë deri në përfundimin e blumerit dhe diagrama e mekanizmit të procesit të përfundimit të blumerit tek një furrë e tillë.



Figura 11. Fazat e prodhimit gjatë përpunimit të mineraleve të hekuri. 1. nxjerrja e mineraleve të hekuri, 2. pjekja e mineralit, 3. para përgatitja e mineralit, 4. prodhimi i lëndës djegëse, 5. ndërtimi i një furre cilindrike (shaft furnace), 6. ndezja e furrës, 7. shkrirja e mineralit duke furnizuar me lëndë djegëse shtesë dhe mineral, 8 dhe 9. heqja e blumerit nga furra, 10. farkëtimi primar.

Fillimisht në këtë furrë hidhet qymyri i drurit, më pas minerali dhe mbas një kohe relativisht të gjatë skorjet drejtohen për nga gropa e skorjeve, ndërsa blumeri qëndron sipër. Më pas boshti i furrës priset për të nxjerrë blumerin dhe rindërtohet aty afër përsëri nga fillimi. Këto lloj furrash nuk visheshin zakonisht me gurë gëlqeror pasi, gjatë ngrohjes, mund të dekarbonizohet dhe si rezultat furra do të shkatërrohej. Furrat mund të jenë bërë nga tulla, gur ranor, granit ose gurë, që mund t'i rezistonin nxehtësisë. Raporti i lëndës djegëse me mineralin mund të ketë qenë ndërmjet raporteve 10:1 dhe 20:1 (Rostoker & Bronson, 1990). Shumica e furrave miniere të gjetura janë rreth 2m të gjata, me diametër të brendshëm rreth 1m. Njihen furra të tilla të ngjashme, por me përmasa më të vogla, me gjatësi 1m dhe diametër të brendshëm rreth 60cm (Scott, 2013). Mëposhtë paraqitet skematikisht mekanizmi i procesit të blumerit te furrat miniere sipas Tylecote (1971).

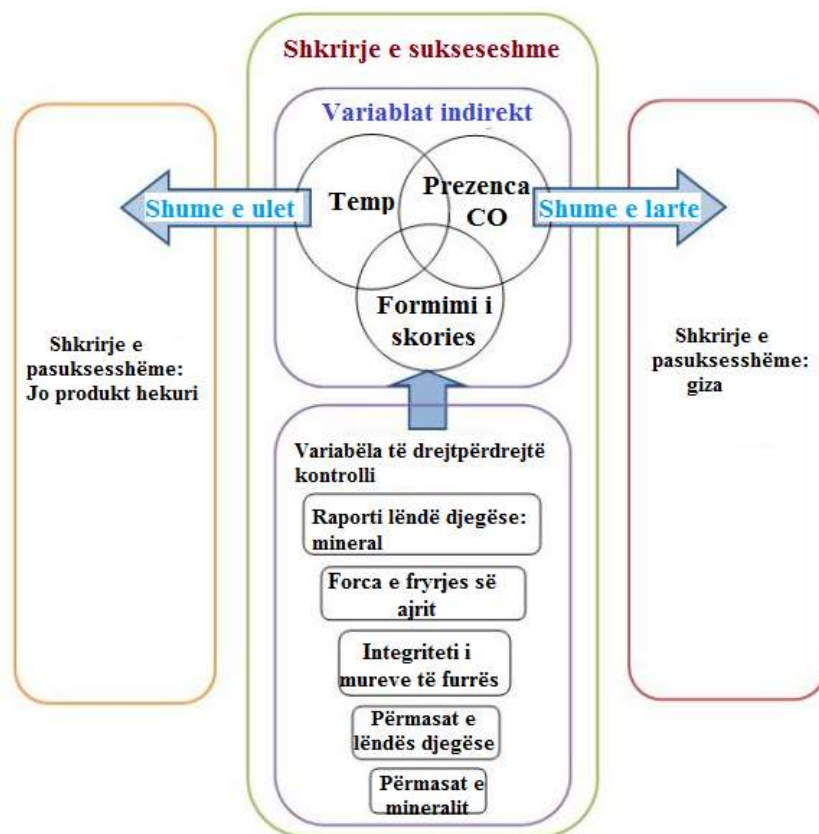


Figura 12. Diagram skematike e mekanizimit të procesit të blumerit tek furrat miniere. (Tylecote et al, 1971)

Furra me nxjerrje të skorjes jashtë

Këto lloj furrash datojnë në fundin e Epokës së Hekurit, deri në Mesjetën e vonë. Karakteristikë e këtyre furrave është se skoria vazhdimisht është nxjerrë jashtë gjatë procesit

të prodhimimit nëpërmjet një kanali. Kanali i daljes mund të ketë qenë vendosur përballë ose në mes të folesë së ajrit. Në pjesën e poshtme të këtyre furrave ndërtohej një grope e cekët, ndërsa oxhaku kishte formë parabolike. Këto lloj furrash janë parë kryesisht në Mandara Hills, Nigeri etj.

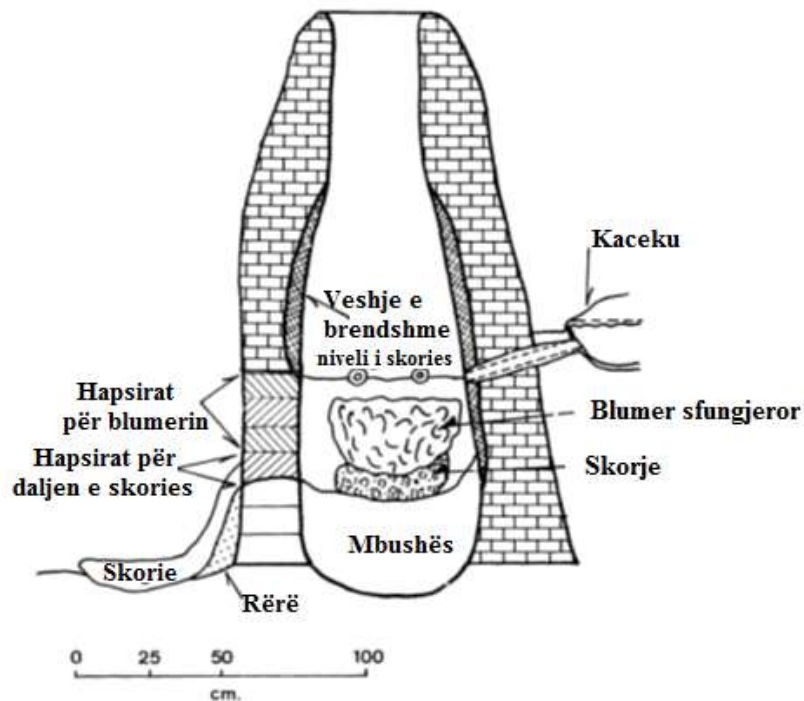


Figura 13. Rindërtimi i një furre të Epokës së Hershme të Hekurit nga periudha e Merow, Sudan, nga R. F. Tylecotet. Ky tip furre është i lidhur ngushtë me furrat cilindrike Romake ku skoria del jashtë.

Furra me fryrje (furnaltë)

Një furnaltë (furrat me fryrje) është një furrë tipike metalurgjike, e cila përdoret për prodhimin industrial të metaleve, kryesisht hekur, por gjithashtu bakër, plumb e etj. Këto furra veprojnë në temperatura të larta (1400-1600 °C). Masa metalike e reduktuar është likuid dhe, duke qenë më e dendur se skoria, formon një shtresë poshtë skorjes së shkrirë. Në një furnaltë, lënda djegëse, minerali dhe fluksi (gurët gëlqeror) futen vazhdimisht nga maja e oxhakut, ndërsa një ajër i nxehtë shpërthyes vjen nga poshtë furrës nëpërmjet disa kanaleve fryrëse në mënyrë të tillë që reaksionet kimike të zhvillohen për gjatë gjithë furrës dhe materiali të zbresë poshtë. Produktet që përftohen si rezultat i reaksioneve kimike që ndodhin në furrë; janë metal i shkrirë, skorjet që dalin jashtë furrës dhe gazrat që dalin nga maja e furrës. Masa metalike e përftuar nxirret nga pjesa hyrëse e oxhakut ose duke e shkatërruar oxhakun e duke e nxjerrë më pas atë. Këto lloj furrash kanë ekzistuar në Kinë, rreth shekullit të parë pas Krishtit dhe në Perëndim (Europë) në mesin e epokës së Mesjetës. Furnaltat më

të vjetra të njohura në Perëndim janë ndërtuar në Dürstel, në Zvicër, në Sauerland Märkische në Gjermani dhe në Lapphyttan në Suedi. Më aktive ishin në mes të 1205 dhe 1300 e.j. Ata u përhapën nga rajoni Namur në Wallonia (Belgjikë) në fund të shekullit të 15-të, duke u futur në Angli në 1491. Lënda djegëse që u përdorur në këto ishte qymyri i drurit. Zëvendësimi i suksesshëm i qymyr drurit me koks i atribuohet gjerësisht Abraham Darby në 1709. Efikasiteti i procesit rritet më tej nga praktikimi i djegies me ajër të nxehtë (hot blast), patentuar nga James Beaumont Neilson në 1828. Këto furnalta nuk ishin shumë efikase në fillim, në krahasim me ato të përdorura sot. Hekur nga kompleksi Lapphyttan është përdorur për të prodhuar topa hekuri të farkëtuar, të njohura si osmonds dhe të tregtuara ndërkombëtarisht. Furrat e tjera në shekujt 13 deri në 15 janë identifikuar në zonën e Vestfalisë.

Materiali për ndërtimin e furrave

Furrat ishin në përgjithësi të ndërtuara nga balta, me tretësirë kryesisht rëre, materiale organike ose gurë. Tretësira ishte zakonisht shumë më e ashpër se ajo e përdorur në qeramikë, e nevojshme që furrat të jenë të forta dhe të përballojnë sforcën mekanike dhe termike. Argjilat e përdorura janë marrë nga zonat përreth. Shumica e argjilave nuk ishin shumë të forta, d.m.th të qëndrueshme ndaj zjarrit, kishin temperaturë të ulët të shkrirjes dhe pak rezistencë ndaj skorjeve dhe flukseve të hirit të qymyr druri. Bartuska dhe Pleiner (1965), në studimet e tyre në furrat e Bohemias, treguan se disa mund t'i rezistojnë temperaturave prej vetëm 1300 °C për shkak të një përmbajtje të lartë CaO prej 10% të masës. Veshja e brendshme e furrës ka vepruar si një fluks ndaj mineralit gjatë procesit të prodhimit. Ka dallime të vogla në materialet e përdorura për të ndërtuar furra dhe në vetitë kimike të lëndëve të para, por këto dallime duket se kanë pasur efekt të vogël në vetë procesin teknologjik midis furrave të Epokës së Hekurit dhe ato të kohëve të fundit. (Schmidt & Avery, 1983).

Kacekët- furnizuesit me ajër

Në Europën Qendrore, si fryrës të ajrit në furra janë përdorur kacek, të bërë nga druri dhe lëkurat e kafshëve, të cilat mezi mbijetuan. Provë indirekte është gjetur nga kohët greko-romake e tutje, p.sh. qese-kaceku janë të paraqitur në vazo greke dhe piktura murale në Katakomb i Domitilla (Tylecote 1987). Kaceku mund të ketë qenë i lidhur me shkrirjen e

hershme të hekurit European (Craddock, 1995). Presioni i ajrit i drejtohej zonës së djegies nga një kanal (tuyère), pra një tub cilindrik ose bllok drejtkëndësh i shpuar tek balta e fortë, për të mbrojtur kacekun nga nxehtësia e vazhdueshme. Pjesa që lidhet me furrën, e quajtur gryka e kacekut, zakonisht vishej me skorje dhe verifikohej pasi një pjesë e saj digjej.

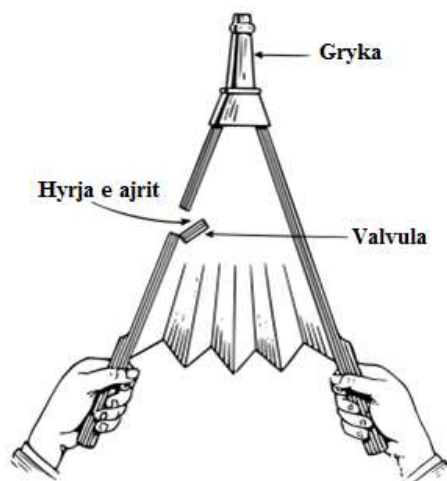


Figura 14. Pamja ballore e kacekut i cili shërben si fryrës ajri tek furrat.

2.6 Hekuri dhe skorjet

Produktet e procesit të përpunimit të hekurit janë blumeri dhe skoria. Blumeri zakonisht nuk është gjetur në ndonjë vend të përpunimit të hekurit, por sasi të mëdha skorjesh janë gjetur, pasi ajo u konsiderua si një mbeturinë e këtij procesi. Skoria është një miksim i oksideve të hekurit dhe dioksيدة të silicit. Morfologjia dhe përbërja kimike e skorjes na jep informacion mbi teknologjinë e procesit të prodhimit të tilla si lloji i mineralit, lloji i furrës së përdorur dhe të prodhuar. Prandaj, skorjet e hekurit janë një zbulim arkeologjik me rëndësi. (Bachmann, 1982).

2.6.1 Blumeri

Blumeri, i cili njihet gjithashtu dhe si reduktim i menjëhershëm, është metoda fillestare e prodhimit të hekurit në kohën e Vikingëve dhe në periudhën e hershme të mesjetës. Kështu në Europë ishte e zakonshme nga shekulli XV deri në shekullin XVI, kur më pas u zëvendësua me furrnaltat (blast furnace). Ky kalim, nga blumeri tek furrnaltat, ndodhi gradualisht. Furrat u shfaqen rreth shekullit XII në Skandinavi, por në zona si Katolonia blumeri ka vazhduar të përdoret deri në shekullin XIX. Gjenden shkrime që dëshmojnë këtë si proces të vonshëm të Europës, por furrat janë në shkallë masive, ndërkohë që bartin pak

ngjashmëri me gjetjet arkeologjike. Nga ana tjetër blumeri ishte akoma shumë i përdorur në të gjithë Azinë dhe Afrikën gjatë shekullit të XIX dhe shumë pak kampion janë regjistruar gjatë shekullit të XX. Disa nga furrat ishin të mëdha, por shumica ishin njësi të vogla prodhimi, përmasat e të cilave ishin të ngjashme me ato të gjendura në sitet arkeologjike. Ndonëse shpesh njihet si metoda direkte, në fakt ajo përfshin katër hapa të ndryshme, ku secila prej tyre kërkon pajisjet e veta dhe secila rezulton në një produkt të caktuar dhe materialet e mbetura (mbeturina) (Bachman, 1981; Tylecote et al. 1971; Clough, 1984). Fillimisht minerali hekurit përqendrohet në mënyrë për ta thar atë, me qëllim largimin e mineraleve sulfure dhe hidrate, për të kaluar më pas në hapat në vazhdim. Temperatura rritet me vështirësi mbi 500°C dhe ky proces zgjatë pak orë. Skorjet nuk formohen në këtë hap. Në disa raste hapi i pjekjes ka qenë lënë mbas dore. Sidoqoftë, ka qenë një praktikë e zgjuar për të aplikuar pjekjen tek mineralet masive të hekurit, mineralet e pasura me sulfure si dhe lagështi. Në hapin e dytë të pjekjes së mineralit, minerali për pluhurizim apo copëzim futet në furrë dhe si lëndë djegëse përdoren druri ose qymyri. Prosesi i reduktimit rezulton në hekur të pastër, të shpërndarë në një matricë skorje, formuar në sajë të bashkëveprimit të mineraleve të hekurit, oksideve të hekurit dhe hirit të qymyrit. Ky proces vepron në masë të vogël dhe në temperatura relativisht të ulëta, nuk nxehet mbi 1250°C dhe ka përmbajtje të ndryshme karboni, por zakonisht të ulët. Blumeri me përmbajtje të lartë karboni ngjason me çelikun modern. Blumeri, kur del nga furra, ka ngjyrë të zezë. Ai është një masë poroze me përmbajtje hekuri, në gjendje për t'u punuar ose për t'i dhënë formë nën shtypje apo rrahje pa u thyer. Më poshtë është paraqitur fotoja e një mase blumeri në Starachowice (figura 15).



Figura 15. Mase blumeri e marre nga furra e parë në Starachowice (Wrona & Przychodni, 2013).

Gjithashtu, ajo përmban skorje dhe pjesë nga lënda djegëse. Ky produkt ringrohet në një temperaturë mbi atë të shkrirjes së skorjes, ku disa bien në fundin e vatrës së farkëtimit. Ringrohja dhe rrahja përsëriten deri sa pjesa më e shumtë e skorjeve të jenë larguar duke e bërë pjesën metalike më të konsoliduar. Materiali farkëtohet duke i dhënë forma të ndryshe si, p.sh. shufra (me bazë katrore apo rrethore) me përmbajtje të ulët karboni, të përdorura më shpesh në punë dekorative të ashtuquajtur hekur i farkëtuar (i cili do shpjegohet me poshtë). Këto përbëjnë dhe hapin tretë e të katërt të përpunimit. Në hapin e tretë farkëtari fut gjatë përpunimit rërë kuarci SiO_2 ose ndonjë material tjetër, por e pasur me SiO_2 . Ngrohja e përsëritur, si dhe farkëtimi, e konsolidojnë blumerin duke rezultuar në një gjysmë produkt hekuri i cili është mjaft i varfër me skorje dhe me një formë të caktuar të dhënë nga farkëtari. Kështu, në hapin e katërt, bëhet pastrimi nga skorjet duke shërbyer si një fillim i përpunimit nga farkëtari. Si rezultat i goditjes me çekan (procesi i rrahjes), në brendësi të blumerit, shpërndahen kokrriza të vogla hekuri. Këto mund të dalloheshin nga pjesa tjetër e materialit sepse ata ishin duktilë dhe shkatërroheshin nga goditjet me çekan. Në disa raste blumeri ishte në përmasa të mëdha dhe duhej të ndahej në pjesë më të vogla, të cilat farkëtoheshin veçmas. Masa metalike prej hekuri, e përfutur, mund të jetë shumë heterogjene, me zona me karbon të lartë dhe të ulët, me sasi të ndryshme të elementëve si As dhe P. Kjo shkakton një pasiguri, kur studiojmë objekte me qëllim përcaktimin e nivelit të teknikës në antikitet. Është e rëndësishme të theksojmë se furrat zakonisht janë ngrohur përpara me dru apo qymyr, duke krijuar kështu një temperaturë të përshtatshme për futjen e mineralit. Ky hap është i rëndësishëm për djegien e mineralit dhe lëndës djegëse, d.m.th. arritjen e shpejtë në temperaturën e reaksionit (Buchwald & Wiel, 1998).

2.6.2 Hekuri i farkëtuar

Hekuri i farkëtuar ka përqindje karboni nga 0.1 deri 0.25% ndryshe nga gizat ku përqindja e karbonit varion nga 2.1% deri 4%, gjithashtu ka dhe inkluzione të njohura si skorje deri në 2% peshe. Hekuri i farkëtuar njihet dhe si hekuri komercialisht i pastër, por ky klasifikim nuk është shumë i saktë pasi hekuri komercialisht i pastër ka përmbajtjen e karbonit më të ulët se sa 0.008%. Shumë objekte të përshkruara si hekur i punuar, janë bërë nga çelik i butë, por ato e mbajnë këtë përshkrim si hekur i përpunuar (i farkëtuar) pasi ato janë punuar me duar nga farkëtari (rrahja).

Kur ne shohim strukturën martensitike, mund të supozojmë se procesi kalitjes, për ta prodhuar atë, ishte e qëllimshme ose thjesht bëhej nga farkëtari për ta ftohur atë? Nëse raporti i lëndës djegëse me mineralin është i madh dhe kacekët janë efikas, hekuri mund të absorbojë aq shumë karbon duke formuar një përlidhje hekur-karbon ose 'gizë', e cila shkrihet në 1150°C. Me sa duket njerëzit e hershëm në Azinë e Vogël dhe në Europë rastësisht kanë prodhuar gizën në mënyrë aksidentale, por vetëm kinezët vlerësuan përparësitë dhe e bënë atë rregullisht. Megjithatë, ajo nuk do të përmbushë të gjitha aplikacionet e kërkuara të hekurit: hekur i farkëtuar duhet të bëhet ose nga konvertimi i gizës në zjarr nga farkëtari, ose në mënyrë të drejtpërdrejtë, me uljen e raportit lëndë djegëse / mineral.

2.6.3 Formimi dhe përbërja e skorjeve të hekurit

Skoria është tregues për prodhimin e hekurit (shkrirja) dhe përpunimit të tij (farkëtimi) gjithashtu, duke shërbyer kështu si element kryesor në hulumtimet arkeometalurgjike. Ajo tregon se njëra apo te dy këto procese mund të kenë ndodhur në atë vend apo në zonat përreth saj. Skorjet mbesin zakonisht si një e dhënë e dukshme, afër zonës, ku mund të jetë prodhuar apo farkëtuar hekur (Rehren et al. 2007). Pavarësisht se mbetjet metalurgjike mbulojnë një sipërfaqe të madhe të tokës dhe që përfshin më shumë se dy mijëvjeçar, ka shume pak ndryshime në produktet e rezultuara, blumer dhe skorje fajalitike. Madhësia, forma, mikrostruktura e skorjeve, rezistenca ndaj korrozionit dhe përbërja kimike bëjnë të mundur lidhjen e skorjeve dhe mineraleve për të zbuluar trajtime specifike të mineraleve dhe teknologjive specifike (shtimi i flukseve, etj). Studimi i përbërjes mineralogjike na jep më shumë informacion mbi kushtet e formimit si dhe mund të përcaktohet origjina e metalit.

Skorjet formohen si rezultat i bashkëveprimit të elementeve përbërës të mineraleve, qymyrit, dhe në disa raste, flukseve të futura qëllimisht tek furnaltat, të tilla si gurët gëlqerorë (CaO). Përveç përbërësve të mineraleve, flukseve, lëndës djegëse (qymyrit), materialit nga e cila është ndërtuar furra, ndikojnë gjithashtu dhe shpejtësia e reaksionit si dhe kushtet klimaterike gjatë këtij procesi.

Për të ndarë këto minerale nga hekurit, është e rëndësishme që skoria të ketë viskozitet të ulët dhe temperaturë shkrirje gjithashtu të ulët. Këto skorje janë një miksim i silikateve dhe oksideve në gjendje qelqore ose kristaline, por gjithmonë të shkrira në të disa faza të procesit. Tek furnaltat, skorjet janë zakonisht silikate kalcium – alumini. Prania e kalciumit nga 5% deri në 10% rrit temperaturën e shkrirjes si dhe viskozitetin e skorjes, gjë e cila ishte e

padëshirueshme për sa i përket temperaturës të blumerit të hershëm (Tylecote, 1962; Salter, 1984).



Figura 16. Skorje hekuri të zbuluara gjatë ekspeditës në sitin arkeologjik të West Walk, Wickham (Soberton parish) në 1974 (<http://www.winchestermuseumcollections.org.uk/>).

Këto silikate janë formuar nga vazhdimësia e procesit të reduktimit, pra si rezultat i temperaturave të larta të cilat çojnë në formimin e skorjeve rreth sipërfaqes së grimcave të mineralit. Difuzioni për reduktimin e gazrave frenohet dhe procesi mund të dështojë për të shkuar në përfundim, pasi fajaliti është më i vështirë për tu reduktuar se sa FeO (Baldwin, 1954). Reduktimi procedon me heqjen e sa më shumë të sasisë së hekurit nga skoria dhe rrjedhimisht duke ndryshuar përbërjen e tij minerale, nga i pasur me hekur olivine tek pirokseni të cilat janë më të varfër në hekur e deri tek formimi i skorjes të pasur me kuarc (figura 17). Si pasojë, pika e shkrirjes dhe viskoziteti i skorjeve rritej duke frenuar reduktimin për shkak të difuzionit të ngadalshëm. Si pasojë pas formimit të skorjes, karburizimi i metalit procedon më shpejt se reduktimi i mëtejshëm i skorjes. Natyrisht, në një skorje me bazë hekuri të lartë, dekarburizimi i metalit do të ndodhë gjithashtu duke formuar CO₂ dhe hekur.

Largimi i skorjes ndodh nëse viskoziteti është i ulët ose nëse furra punon me temperatura mbi temperaturën e shkrirjes së skorjeve dhe kjo arrihet më së miri duke rritur lartësinë e boshtit (oxhakut). Raporti i skorjes me masën metalike të prodhuar varion në 3:1, por edhe kjo është e mundshme të jetë një vlerësim konservator, pasi përdorimi i mineraleve të varfra do të rezultojë në vëllime më të mëdha të skorjeve për njësi të prodhimit të hekurit (Glues, 1961; Bielenin, 1974).

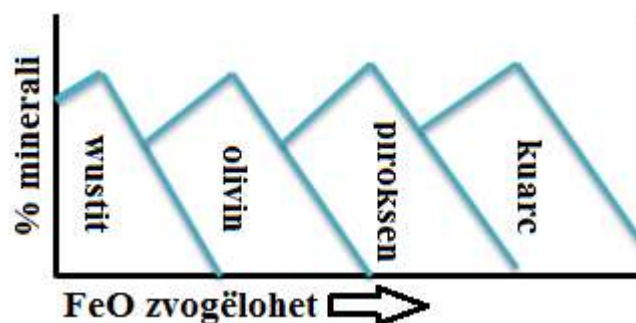


Figura 17. Ndryshimi i kompozimeve të mineraleve të skorjeve në varësi të zvogëlimit të wustitit.

2.6.4 Klasifikimi i skorjeve

Ekzistojnë shumë tipa skorjesh hekuri. Disa kanë qenë prodhuar si rezultat i procesit të shkrirjes si dhe nga procesi i rrahjes (përpunimit); disa janë të mëdha dhe disa të vogla; disa janë magnetike dhe disa jo. Procesi i shkrirjes lidhet me prodhimin e hekurit nga minerali i hekurit dhe qymyrit në një furrë. Masa metalike e prodhuar ka formën e sfungjerit, e quajtur blumer dhe sasi të konsiderueshme skorjeje e cila nxirret jashtë nga furra (në varësi të furrës së përdorur). Prodhimi i skorjeve varet nga teknologjia e përdorur, por përfshin skorjet nga shkrirja si dhe skorjet nga përpunimi (Joosten, 2004). Më poshtë paraqiten disa tipa të ndryshme skoriesh.



Figura 18. Shembuj skoriesh të gjetura ne Beechwood, Skoci; a) nga procesi i përpunimit të blumerit në farkë (smelting slag), b) nga procesi i shkrirjes së mineralit në furra (smelting slag).



Figura 19. Skorie e zbuluar në 2011 në Brislington, Bristol, skorie e përftuar nga rrjedhja jashtë furrës nëpërmjet një kanali (tapping slag). Kjo skorie është e lëmuar nga njëra anë e saj.



Figura 20. Fotografi të mbetjeve të ndryshme metalurgjike (Bandama, 2013).

Skorje nga shkrirja

Gjatë reduktimit të mineralit të hekurit në një furrë, pjesa më e madhe e përbërjes së skorjes është fajalite (Fe_2SiO_4), por, gjithashtu, skorjet mund të përmbajnë pjesë minerali, papastërti si rezultat i lëndës djegëse të përdorur dhe në disa raste wustite dhe silikate. Këto lloj skorjesh janë në sasi më të mëdha si rezultat i rezistencës ndaj erozionit. Në varësi të kushteve të ndërtimit të furrave si dhe ngurtësimit të skorjeve, jashtë apo brenda furrës, mund të gjykohej në dy lloje skorjesh të tilla: të parat quhen skorje të tipit rrjedhës, e cila ngurtësohet nga gjendja e shkrirë ose gjysmë e shkrirë, në dukje si llavë (me ngjyrë të zezë, e lëmuar dhe densitet të lartë), dhe tipi i dytë skorje që mbeten në fund të furrës në formën e një keku të cilat përmbajnë sasi të mëdha papastërtish si minerale, qymyr dhe blumer dhe karakterizohen nga një formë jo e rregullt poroze si dhe nga shpërndarje të kokrrizave dhe matricë jo uniforme. Gjithashtu, lloji i furrave të përdorura, si dhe trajtimi i tyre gjatë shkrirjes, bëhet shkak në përcaktimin e morfologjisë së këtyre skorjeve. Veç kësaj janë të rëndësishme, temperatura dhe kushtet e reduktimit në furrë, si dhe përbërja kimike e mineralit. Bazuar në McDonell (1983), këto lloj skorjesh grupohen në katër kategori: skorje në fund të furrës, skorje bllok, skorje që derdhen jashtë dhe cinder (një përzierje e skorjes me qymyritin e përdorur në furrë). Skorjet në fund të furrës janë ato skorje të cilat vendosen në fundet e furrave madje diametri i tyre mund të tregojë dhe gjerësinë e vatrës. Këto lloj skorjesh janë karakteristike për furrat kupë dhe për ato me derdhje. Forma e jashtme e tyre, ndryshe nga skorjet e tjera, është plan konveksë dhe më e lëmuar, gjë që tregon që skoria më parë ka qenë e shkrirë para formimit. Ka ngjyrë gri në të zezë dhe kokrrizat në qendër janë sa më fine. Këto lloj skorjesh përmbajnë inkluzione të ndryshme të mineraleve, qymyrit si dhe të materialit nga e cila është ndërtuar furra. Skorjet bllok janë gjetur në fundet e furrave kupë. Ato kanë strukturë vertikale si dhe përmbajnë materiale organike, të cilat kanë shërbyer për të mbushur fundin e furrës. Këto skorje shfaqin një strukturë heterogjene dhe plan konvekse, të cilët tregojnë për një shkrirje jo të vazhdueshme. Inkulzionet e pranishme në këto lloj skorjesh janë nga minerali i përdorur, lënda djegëse si dhe nga materiali i përdorur për ndërtimin e furrës. Skorjet që derdhen jashtë, nëpërmjet një kanali, në mënyrë të vazhdueshme apo me ndërprerje, ftohen avash në temperaturën e ambientit. Forma e skorjes si rezultat i derdhjes është në formë rrethi ose V-je, ajo ngjason shumë me llavën. Ngjyra e kësaj skorjeje shkon nga blu në të gri dhe përveç sipërfaqes së lëmuar është karakteristike sasia e pakët ose aspak e inkluzioneve. Nga ana mineralogjike, skorjet që formohen si rezultat

i shkrirjes janë fajalit-wustit-matricë qelqore. Fajalitet janë në formë gjilpërash të zgjatura, trashësia e të cilave varet nga shpejtësia e ftohjes, ndërsa wustitet janë në formë rrethore dhe shfaqen si dendrite. Cinderat rrjedhin nga reaksionet jo të plota ndërmjet mineralit dhe lëndës djegëse. Këto lloj skorjesh janë të njohura si skorje me struktura konglomerati, të përbërë nga minerale të reduktuara pjesërisht dhe lëndë djegëse, të përziera së bashku në skorje. Kanë formë të çfarëdoshme, janë të thyeshme si dhe kanë densitet të ulët (Joosten, 2004).

Skorjet nga përpunimi (farkëtimi)

Grupi i dytë i skorjeve janë ato që prodhohen si rezultat i procesit të rrahjes (farkëtimin). Prodhohen në sasi të pakta, në kushte oksiduese, kur blumeri ngrohet derisa skorjet që rrethojnë sipërfaqen e tij të shkrijnë dhe më pas masa metalike do të përpunohet jashtë zjarrit. Fundi i vatrës së përpunimit mund të ngatërrohet me fundin e një furre në veçanti, kur fundi i vatrës së përpunimit është i madh. Mendohet që skorjet e hekurit me përmbajtje të vogël hekuri mund të jenë prodhuar si rezultat i rishkrirjes apo të farkëtimin (Keys, 2010). Forma e këtyre skorjeve sipas McDonell (1983) varion nga forme flake, si rezultat i rrahjes me çekiç, në formë pikëze si dhe në grumbuj mbeturinash të ngurtësuar përgjatë vatrës së farkëtimin.

Morfologjia e skorjeve është jo bindëse nga proceset nga të cilat ato janë nxjerrë. Shkrirja, ringrohja dhe skorjet nga farkëtimi mund të dallohen nga kriteret e mëposhtme mineralogjike. Skorjet e ringrohura kanë një strukturë heterogjene, kryesisht në lidhje me shpërndarjen e wustitit. Skorjet e farkëtuara shpesh përmbajnë kokrriza kuarci të pashkrira, magnetit dhe diku piroksen. Një tjetër faktor i ndryshimeve mes skorjeve është përbërja kimike e tyre nga e cila mund të dallojmë llojet e ndryshme të skorjeve (Joosten, 2004; Bachmann, 1982;; Tylecot, 1992).

2.6.5 Analizimi skorjeve

Analizimi i skorjeve moderne na ndihmon për të kuptuar plotësisht marrëdhëniet mes kushteve operative të furrës, përbërjes së mineralit/skorjes dhe cilësisë së produktit përfundimtar, d.m.th. ajo është një formë e kontrollit të cilësisë. Analizimi i skorjeve antike është menduar fillimisht për të zbuluar prejardhjen nga ato vijnë dhe, përtej kësaj, për të rindërtuar parametrat teknikë të proceseve të hershme, të tilla si kushtet e furrës dhe llojet e mineralit të shfrytëzuar. Kjo përfshin përcaktimin e përbërjes së tyre kimike dhe

mineralogjike si dhe lidhjen e tyre me procesin. Me metodën jo shkatërruese, me floureshcë të rrezeve X (XRF) është llogaritur përbërja kimike elementare.

Diagramat ternare

Produktet e mbeturinave metalurgjike janë një aspekt i rëndësishëm i metalurgjisë së lashtë. Pa aftësia për të formuar një masë skorje, papastërtitë që lidhen me mineralin hekur kurrë nuk do të jenë në gjendje të eliminohen dhe hekuri do të mbetet në gjendje të pandashme nga oksidet, sulfidet, sulfatet ose karbonatet. Skorja e formuar është zakonisht një kombinim i përbërë nga okside silici, hekuri, natriumi, fosfori, mangani, nikeli si dhe elementët e tjerë gjurmë. Gjenden shumë variacione në varësi të mineralit të përdorur, fluksit, argjilës nga e cila është ndërtuar furra si dhe nga lënda djegëse e përdorur gjatë shkrirjes, sikurse temperatura e arritur gjatë procesit të reduktimit. Zakonisht gjendet një fazë qelqore në të cilën një numër komponentësh janë të vendosur dhe një seri fazash të precipituara në të cilën fajaliti është i kudogjendur. Për të studiuar lidhjen ndërmjet përbërjes kimike dhe përbërjes të formuar gjatë dhe pas ngurtësimit të skorjes u fut koncepti i diagrameve fazore. Diagramat fazore na japin një informacion të rëndësishëm për shkrirjen, derdhjen, kristalizimin dhe fenomene të tjera. Faza mund të përcaktohet si një sasi (ose porcion) homogjene e një sistemi që ka karakteristike fizike dhe kimike uniforme. Vlerësimi dhe interpretimi të diagrameve fazore është një fushë speciale dhe mjaft i sofistikuar i kimisë fizike. Shumë prej studiuesve të skorjeve kanë përdorur sistemin ternar për të paraqitur përbërjen analitike të caktuar të skorjeve të cilat normalisht janë si përqindje oksidesh. Një paraqitje grafike treshe është e vështirë ta realizosh nëse do të futen variablat si përbërja, temperatura dhe shtypja. Megjithatë trysnia e avujve të silikateve është shumë e ulët si pasojë ajo neglizhohet. Sistemi i kondensuar duke eliminuar presionin mund të paraqitet nëpërmjet koordinatave trekëndëshe për përbërjen (sistem tre komponentësh) dhe një indikacioni për intervalet e temperaturës uniforme nëpërmjet izotermave. Secila prej brinjëve të trekëndëshit barabrinjës është ndarë në 10 pjesë, çdo pjesë është e barabartë me 10 % peshe dhe çdo ndarje ndërpritet nga vija paralele me dy brinjët e tjera të trekëndëshit. Përveç faktit që të gjitha diagramat fazore përfaqësojnë sisteme në ekuilibër, vetëm komponentët madhor të oksideve të skorjeve mund të përfshihen në diagramën ternare. Morton dhe Wingrove sugjeruan një diagramë ternare e cila bazohet në një sistem që në kulmet e tij kishte FeO, SiO₂ dhe përbërja CaAl₂Si₂O₈, i njohur si anortite në mineralogji. Ky sistem është ideal për të përshkruar skorjet e hekurit nga shkrirja. (Bachmann, 1982; Morton & Wingrove, 1969)

Ekzaminimi i studimeve të skorjeve të hekurit treguan një model të fortë, sistematik dhe shumë të përsëritur në përbërjen skorjes (Bachmann, 1982; Buchwald, 2005; Killick & Gordon, 1988; Miller et al, 2001; Morton & Wingrove 1969; Tylecote, 1975). Shumica e skorjeve të shkrirjes grupohen rreth zonës fajalitike të diagramës fazore FeO - SiO₂ - Al₂O₃ e vizatuar paralel me brinjën FeO - SiO₂ duke lidhur veçanërisht dy zonat me temperatura të ultë shkrirje (figura 21). Këto temperatura minimale janë etiketuar si Optimum 1 dhe Optimum 2 për të theksuar që këto zona nuk janë karakterizuar nga aspekti neutral të temperaturës së tyre, por se ata janë edhe zona në të cilat maksimizojnë rrjedhshmërinë relative të skorjeve të inputeve të energjisë. Ata janë zgjidhje optimale inxhinierike për shkrirjen e blumerit dhe mund të pasqyrojnë sjelljen e bërjes së hekurit brenda konteksteve të veçanta socio-ekonomike. Optimum 1 qëndron në të majtën e qendrës të diagramës, në rreth 50 wt% FeO, 40 wt% SiO₂ dhe 10 wt% Al₂O₃; Optimum 2 është vendosur më afër drejt kulmit të sistemit të pasur me hekur, rreth 75 wt% FeO, 20 wt% SiO₂ dhe 5 wt% Al₂O₃ (figura 21). Shumica e skorjeve të shkrirjes ndodhen në zonën fajalitike. Zona fajalitike ndodhet në mes të këtyre dy Optimumeve dhe duket pothuajse sikur diagram fazore dikton përbërjen që një skorje mund të marrë në këtë kuadër të dhënash, temperaturën prej 1100-1250 ° C (Rehren, 2000a- 2000b). Këto kushte disponueshmëria e një apo dy fazave të ngurta të cilat bashkë-ekzistojnë me masën e shkrirë mund të kontribuojnë pak a shumë në formimin e masës të shkrirë duke ndryshuar temperaturën - u zhvilluan në mënyrë të qartë në shumicën e furrave parahistorike të shkrirjes së hekurit. Një material i ngurtë i tillë është qeramika teknike nga e cila furra apo ndonjë kanal i nxjerrjes së skorjes është ndërtuar dhe një tjetër është minerali ose ndonjë oksid hekur i lirë i mbetur në skorje. Rritja e absorbimit të qeramikës e tërheq përbërjen e skorjes drejt Optimum 1 dhe oksid hekuri i lirë me tepricë e drejton atë drejt Optimum 2 (figura 22, 23). Para së gjithash, temperatura e shkrirjes e Optimum 1 nuk ndryshon shumë nga Optimum 2; sistemi nuk do të favorizojë njërin mbi tjetrin, kur një skorje e lëngët është formuar në rreth 1200 °C. Optimumet pasqyrojnë parametrat konfiguracional të furrës dhe të ngarkesës (sasisë të lëndës së parë për tu përdorur në furrë). Këto nga ana tjetër janë një pasojë e drejtpërdrejtë e vendimeve të njeriut në lidhje me dizajnin e furrës, zgjedhjes së materiale të papërpunuara dhe recetës së ngarkesës (instruksionet mbi teknikën e prodhimit të blumerit).

Dy zonat më të përshtatshme për shkrirjen e blumerit janë shënuar optimale 1 dhe optimale 2. Ata kombinojnë temperaturë të ulët shkrirje me kompozime të ulët viskozitet (Rehren et al, 2013).

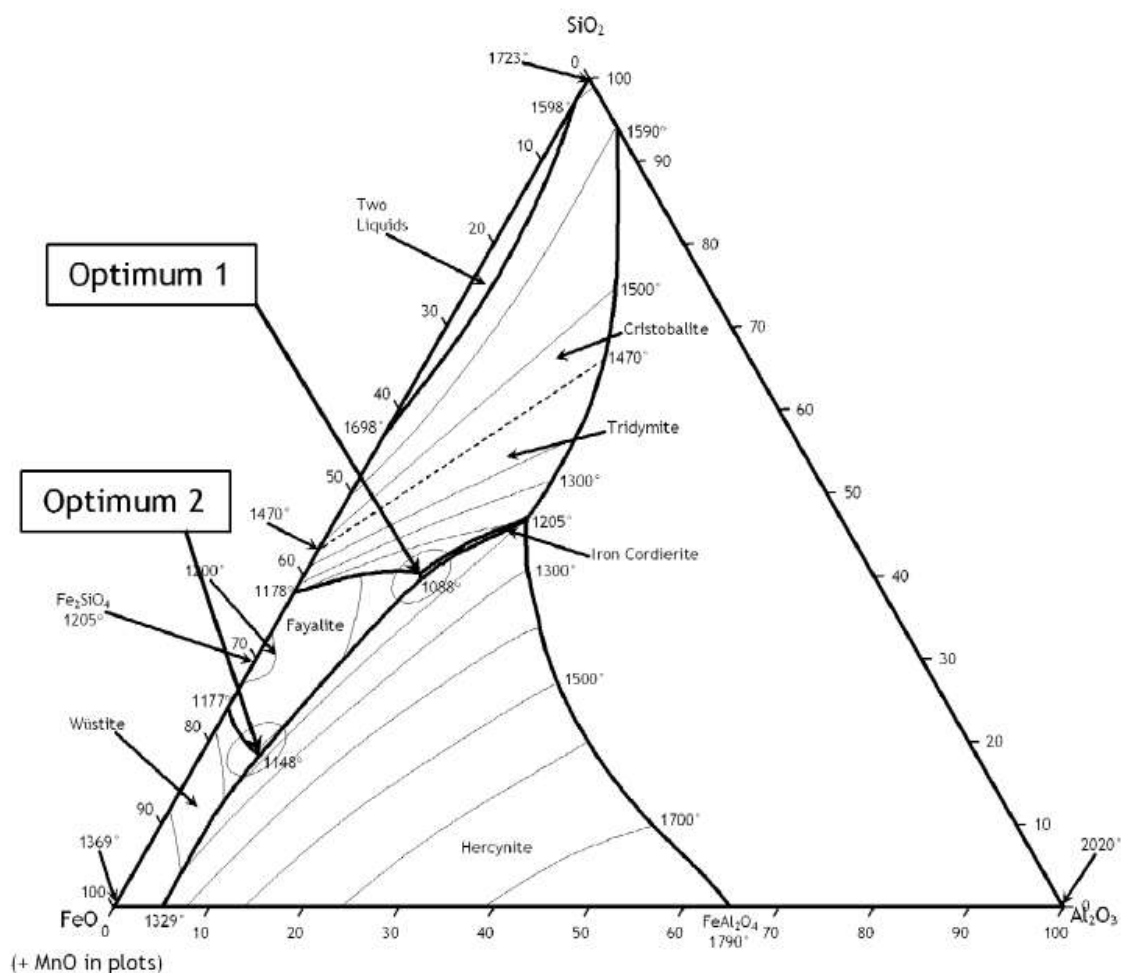


Figura 21. Diagrama treshe paraqet temperaturat likuidus për sistemin FeO-SiO₂-Al₂O₃ (Rehren, 2000a- 2000b). Dy zonat më të përshtatshme për shkrirjen e blumerit janë shënuar Optimum 1 dhe Optimum 2. Ato kombinojnë temperaturë shkrirje të ulët me viskozitet të ulët të përbërjeve.

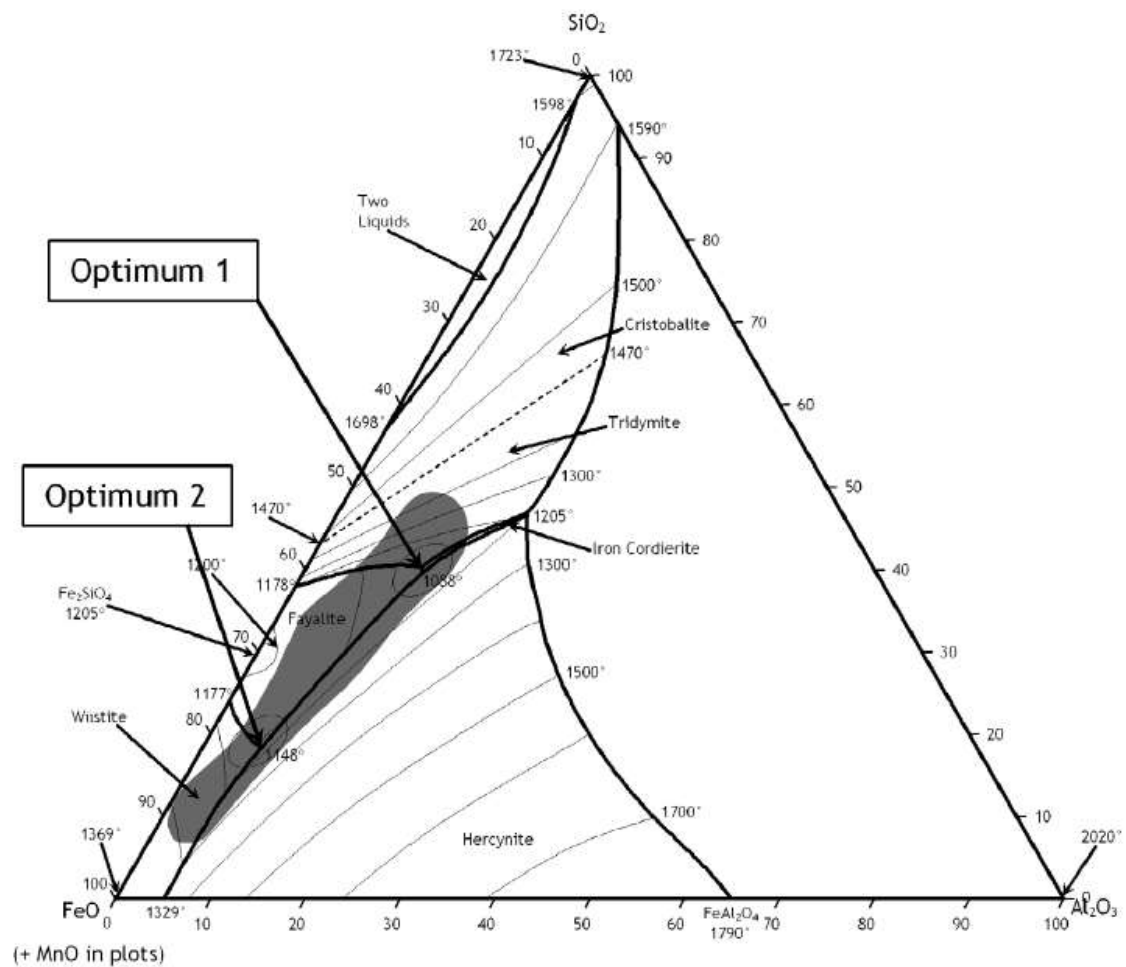


Figura 22. Shpërndarja e përbërjeve të skorjeve pre-moderne të shkrirjes dhe të farkëtueshme në sistemin $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Të dhënat e reduktuara duke kombinuar oksidet e përshtatshme (p.sh. FeO dhe MnO) dhe komponimet të vogla (p.sh. oksidet alkaline) të përshtatura në diagramën treshe. Përbërja e skorjeve të shkrirjes dhe të farkëtueshme përputhen afër përbërjes fajalitike; skorjet e shkrirjes mbizotërojnë rreth Optimum 1, skorjet e farkëtueshme shpërndahen rreth zonës Optimum 2 dhe drejt zonës të pasur me FeO (sipas Kronz 1998, cituar në Rehren et al 2010).

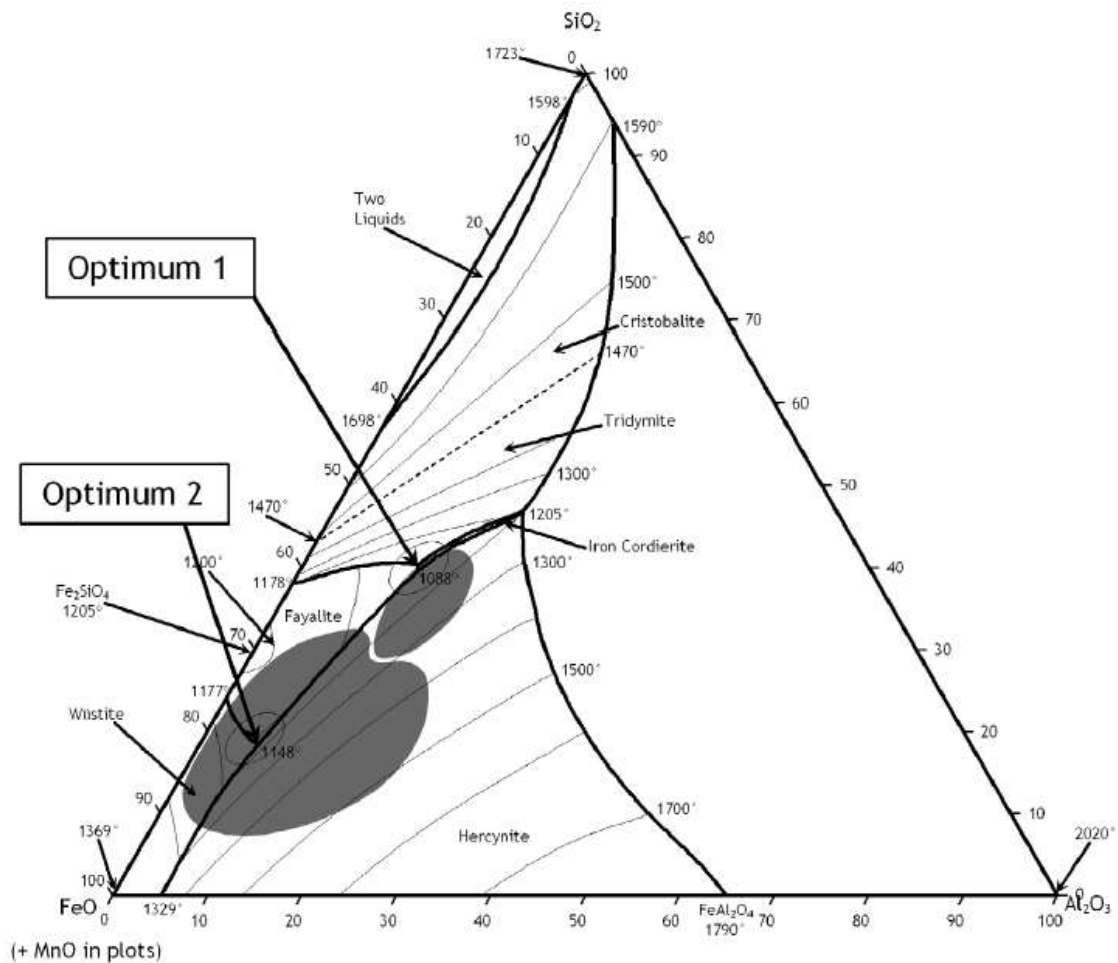


Figura 23. Diagrama ternare FeO-SiO₂-Al₂O₃ e përbërjeve të skorjeve të shkrirjes që i përkasin periudhës mesjetë e hershme. Shpërndarja e skorjeve rezulton në dy fusha të mëdha sipas variacioneve të përbërjeve. (sipas Yalcin and Hauptmann 1995, cituar në Rehren et al 2010).

Skorjet si inkluzione tek objektet prej hekuri

Numër i madh objektesh janë studiuar nga studiues të ndryshëm. Kështu rreth 900 objekte hekuri, të periudhave të ndryshme, si dhe të gjetura në site të ndryshme, janë studiuar nga Vagn Fabriyus dhe bashkëpunëtorët e tij, me qëllim përcaktimin e prejardhjes nga metoda e inkluzioneve të skorjes (Buchwald & Wiel, 1998). Po ashtu, studime të këtij lloji, janë bërë nga Britnell (1974), Jackson (1974), Cunliffe (1978) dhe Hedges & Salter (1979), të cilët studioan shufra, që shërbenin për këmbim monetar dhe u përkisnin rajoneve të ndryshme. Studime të njëjta janë bërë dhe nga shumë autorë të ndryshëm për vendbanime të ndryshme. Për prodhimin e masës metalike kanë ekzistuar dy metoda, direkte dhe indirekte; metoda direkte është përdorur p.e.s. dhe gjatë periudhës e.j. janë përdorur të dy këto metoda. Metoda

direkte prodhonte sasi të vogla si dhe është përdorur normalisht në zonat e largëta për konsum lokal. Me metodën direkte, si rezultat i bashkëveprimit në furra të mineralit me lëndën djegëse, prodhoheshin masa poroze metalike, e cila nuk arrinte asnjëherë në veçimin e blumerit dhe skorjes, e cila ishte e pasur me SiO_2 . Metoda indirekte, e cila u zhvillua në shekullin e XII, përbëhej nga dy hapa të veçantë të kryera në dy furra të ndryshme. Në furnaltat e shkrirjes (blast furnace), minerali i hekurit si dhe lënda djegëse (qymyr ose dru) reagojnë së bashku për të prodhuar pirl prej hekuri të shkrirë që përmban rreth 4% karbon dhe pak silic, mangan dhe fosfor. Kjo masë rishkrihet duke e bërë pak nga pak masën e konsoliduar në një blumer. Blumeri më pas rrihet duke larguar kështu skorjet e tepërta dhe duke i dhënë masës metalike formën e kekut apo formën e një shufre. Artefaktet e hekurit janë pothuajse të gjitha heterogjene, paraqesin zona me përmbajtje të ndryshme karboni apo të pasura me fosfor si dhe anasjelltas etj. Të gjitha këto ndryshime janë si rezultat i farkëtimit në të ngrohtë. Skorjet si inkluzione si rezultat i proceseve që ndodhin në furrat antike ndryshojnë shumë si në dukje ashtu dhe në përbërje; zonat ferritike janë të pasura me FeO ndërsa zonat perlitike janë të pasura me SiO_2 (figura 24). Këto inkluzione skorjesh janë skorje që i mbijetojnë procesit të prodhimit (Buchwald & Wiel, 1998). Shumica e skorjeve të prodhimit mbesin në site arkeologjike, një fraksion i tyre ndërfitet në blumer dhe mbetet në metal përgjatë gjithë proceseve të prodhimit derisa objekti final i farkëtuar të ketë marrë formën e dëshiruar. Skorjet zgjatohen në brendësi të metalit, të quajtura fjongo, ku ajo është e mbrojtur nga oksidimi i mëtejshëm ose reduktimi.

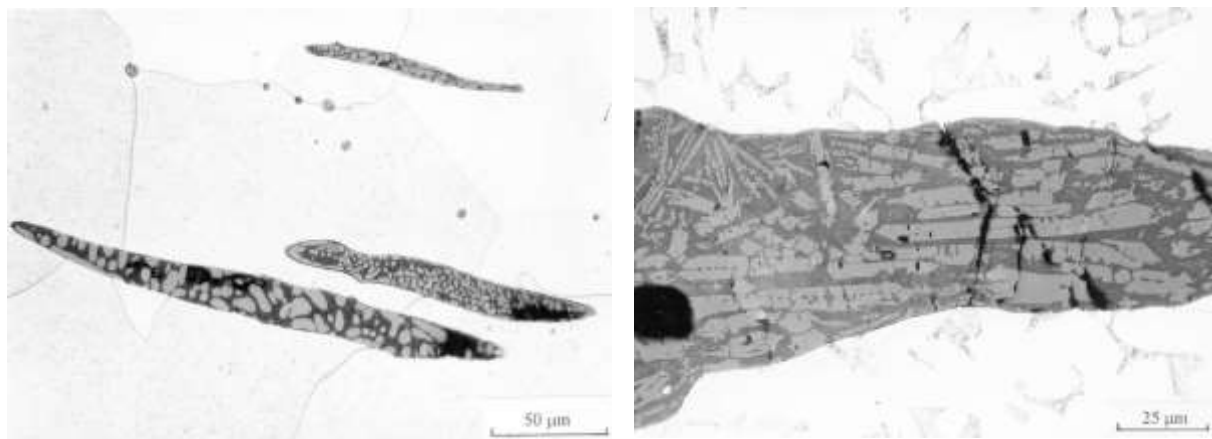


Figura 24. Në të majtë paraqitet skorje wustit-qelq në një hekur ferritik (hekur i lëmuar, 1850 e.j) dhe në të djathtë skorje fajalit-qelq në një hekur ferritik-perlitik (Sopatë Vikinge nga Sonder Onsild, Danimark, 980 e.j) (Buchwald & Wiel, 1998).

Në temperatura relativisht të ulëta dhe fuqi të kufizuar reduktimi të gazit CO/CO₂, faza metalike formohet si hekur pa karbon dhe skoria korresponduese bëhet e pasur me FeO. Në temperaturë relativisht të lartë dhe fuqi të fortë reduktimi të gazit CO/CO₂, faza e metalike karburizohet dhe skorjet përkatëse varfërohen me FeO. Kur egzaminuan objektin e ftohtë Buchwald dhe Wivel (1998) vëzhguan një skorje të pasur me wustit dhe një metal firritik me mikrofortësi Vickers 110± 5 HV. Nga ekzaminimi i shufrës, Buchwald dhe Wivel (1998) treguan se, skorja dukej si qelq pa wustit dhe pjesa metalike si celik perlitik me mikrofortësi Vickers 225 ± 20 HV. Në zonat ferritike-perlitike vlerat e mikrofortësisë Vickers luhateshin nga 110 - 225 HV kur në inkluzionin e skorjes përveç wustitit ishin prezent dhe fazat fajalit bashkë me matricën qelqore. Raportet analitike, që kanë dëshmuar mbartjen e një informacioni më të dobishëm, janë SiO₂/FeO, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃/CaO, dhe K₂O/MgO; këto raporte llogariten për secilën nga skorjet me qëllim diferencimin e tyre. Raporte të ndryshme lidhen me procese të ndryshme të përpunimit të objekteve prej hekuri. Raportet e tjera, në sasi absolute të tilla si; MnO/ SiO₂, P₂O₅/ FeO dhe TiO₂/ SiO₂, mund të jenë të dobishme.

Viskoziteti dhe baziciteti

Veti të rëndësishme në metalurgji janë baziciteti i skorjeve, sjellja termodinamike dhe përmbajtja e gazeve në skorje. Vetitë termodinamike të skorjeve janë funksion i energjisë së lirë të përzierjes dhe aktivitetit kimik të komponentëve okside si SiO₂, CaO, FeO, e tjerë në formimin e mineraleve të skorjeve. Në praktikat moderne industriale baziciteti i skorjeve shprehet zakonisht nëpërmjet indeksit të bazicitetit. Janë sugjeruar shprehje të ndryshme për të lidhur oksidet “bazike” si CaO, MgO, FeO e tjerë ndaj oksideve “acide” SiO₂ dhe Al₂O₃, të shprehura në përqindje peshe ose fraksione molare. Raportet si

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \text{ dhe } \frac{\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}+\text{etj}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (7)$$

shërbejnë qëllimit të përshkrimit të bazicitetit relativ të skorjeve, sepse një matje absolute për bazicitetin e skorjes nuk ekziston. Bachmann (1998) sugjeroj një metodë për llogaritjen e bazicitetit të skorjeve nga të dhënat analitike, e aplikuar për skorjet antike, në mënyrë që të parashikohen mineralet të caktuara të skorjeve.

Raporti i oksideve bazike me oksidet acide shprehur në përqindje peshe, siç është treguar më lartë, është përdorur për të formuluar indeksin e viskozitetit. Viskoziteti i skorjes përbënë një veti të rëndësishme fizike të nevojshme për të kuptuar fenomenet në proceset metalurgjike. Viskoziteti është edhe çelësi që të çon në një kuptim më të mirë të strukturës së skorjes. Dihet

se viskoziteti i skorjeve silikate ulet me shtimin e oksideve bazike për shkak të prishjes së strukturës kristaline të silikateve (Seetharaman et al, 2000). Viskozitetit varet nga temperatura dhe përbërja kimike e skorjeve, sidomos e përmbajtjes e CaO / SiO₂ (Kalisz, 2014). Sipas Bachmann viskoziteti kontrollon rrjedhshmërinë e skorjes. Skoria duhet të jetë fluide kështu që ajo mund të hiqet lehtë gjatë procesit të prodhimit të blumerit. Në fakt rrjedhshmëria është në përpjesëtim me viskozitetin e skorjeve.

Oksidet CaO, MgO, FeO, MnO, Alk₂₀ kanë tendencë që të ulin viskozitetin e skorjes, kur SiO₂ dhe Al₂O₃ e rrisin atë. Kështu formula për indeksin e viskozitetin do të jepet në përqindje peshe si:

$$K_v = \frac{\sum \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Alk}_{20}}{\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{në përqindje peshe}) \quad (8)$$

Sa më e ulët indeksi i viskozitetit aq më i lartë është viskoziteti (viskoziteti është inversi I indeksit të viskozitetit).

Bachman përmbledhi në një tabelë analizat kimike të disa prej skorjeve të hekurit të gjetura në vende të ndryshme dhe që i përkasin proceseve të ndryshme të prodhimit (Bachman, 1982. tabela 1).

Tabela 1. Llogaritja e bazicitetit dhe indeksit të viskozitetit tek disa skorje hekuri (Bachmann, 1982).

Tipi i skorjes	Vend gjetja	CaO/SiO ₂ (Indeksi i bazicitetit)	K _v =CaO+MgO+FeO+ MnO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (Indeksi i viskozitetit)
Skorje hekuri (furre)	Pocking/Gjermani	0.04	0.64
Skorje hekuri (rrahja)	Muhlthal/Gjermani	0.77	3.78
Skorje hekuri (+veshja e furrës)	Graubunden/Zvicer	0.18	1.24
Skorje hekuri (e nxjerr jashtë-tapping)	Huckeswagen/Gjermani	0.13	1.47
Skorje hekuri (e nxjerr jashtë-tapping)	Sirzi/Turqi	0.84	1.67
Skorje hekuri (e nxjerr jashtë-tapping)	Sirzi/Turqi	0.60	6.67
Skorje hekuri (e nxjerr jashtë-tapping)	Michelsberg/Gjermani	0.05	2.55
Skorje hekuri (furrë)	Eggersberg Castle/Gjermani	0.05	0.60
Skorje hekuri (e rrjedhur jashtë-tapping)	Eggersberg Castle/Gjermani	0.06	2.16
Skorje hekuri (furre)	Eggersberg Castle/Gjermani	0.04	2.12

Viskoziteti është i ulët kur FeO është e lartë dhe i lartë kur FeO është i ulët. Me rritjen e bazicitetit mbi vlerë 1.3-1.5 viskoziteti zvogëlohet (Bachmann, 1982; Buchwald, 2005; Lee et al, 2004).

Natyrisht viskoziteti është shumë i varur nga temperatura e skorjes, viskoziteti rritet me uljen e temperaturë, por viskoziteti dhe temperatura varen nga përbërja e skorjes (Bachmann, 1982; Turkdogan, 1983). Por me qëllim për të arritur një viskozitet të ulët, një veti e rëndësishme për ndarjen e metalit nga skorja, skorjet duhet të kenë një përbërje të tillë e cila me rritjen e temperaturës do të rezultojë në një viskozitet mjaftueshmërisht të ulët. Furrat antike nuk mund të arrijnë temperatura më të larta se 1300 °C -1400 °C. Përbërja e skorjeve, e cila influencon në parametrat e pikës së shkrirjes dhe viskozitetit, optimizohet duke përdorur flukset e përshtatshme. Skorjet fajalite me pikë shkrirje të ulët kanë indeks të lartët të viskozitetit (viskozitet të ulët) (Bachmann, 1982).

KAPITULLI 3

MATERIALET DHE METODAT

Dy llojet e materialeve në studim janë klasifikuara sipas arkeologëve si objekte hekuri të periudhave të ndryshme si dhe skorje antike nga prodhimi i hekurit. Nga studimet tona objektet janë çelique por në gjatë trajtimit do të ruajmë emërtimin e arkeologeve. Metodat arkeometalurgjike të përdorura për realizimin e këtij studimi, të kryera në Shqipëri dhe në Gjermani, janë teknikat analitike të fluoreshencës me rreze X (XRF), të difraktometrisë me rreze X (XRD), të mikroskopisë optike (MO) me dritë të reflektuar dhe të polarizuar dhe stereomikroskopisë, të mikroskopisë elektronike me skanim (SEM), analiza me rreze X me dispersion energjetik (EDAX), testi Vickers i mikrofortësisë si dhe metoda të tjera analitike të analizës kimike.

3.1 Ekspedita për marrjen e kampionëve të skorjeve dhe objekteve metalike

Marrja e kampioneve është një pikë kyçe për nisjen e një studimi të suksesshëm (Bachmann, 1982). Mbledhja e kampioneve nëpër site të ndryshme duhet të kryhet nga persona të ngarkuar me qëllim investigimin analitik të tyre. Eksperienca ka treguar se arkeologët kanë tendencën të përzgjedhin pjesët më të spikatura, duke lënë mbas dore ato më të thjeshtat. Mbledhja e kampioneve, të cilat janë pjesë e këtij studimi, u realizua me grupe pune të veçanta për site të ndryshme, konkretisht në Mërqi dhe Qukës. Pjesë e këtyre grupeve kanë qenë arkeologë, kimistë, fizikanë dhe historianë.

Në krah të vendit ku u mbajt Kuvendi i Arbërit në Mërqi, u mbledhën skorjet e hekurit, të cilat datohen si antike e vonë (shek. IV-VI). Në këtë ekspeditë u këqyr një zonë me sipërfaqe rreth 300 m² dhe u grumbulluan afërsisht 7 kg skorje.

Librazhdi është qytet në juglindje të Shqipërisë. Lugina e Shkumbinit u bë pre e krijimit të jetës në trevën e Librazhdit që nga Prehistoria e deri në ditët e sotme. Terreni mjaft i favorshëm, tokat pjellore, plotësimi i nevojave për ujë e shumë element të tjerë e bënë këtë trevë që të kishte një jetë aktive. Përveç të tjerave, treva është një zonë me një pasuri të pazëvendësueshme kulturore e historike. Midis qendrave historike të njohura në këtë zonë janë fortifikimet në Qukës Skënderbej dhe malin e Bërzeshtës. Ato janë të vendosura në pikat

më dominuese të luginës së Shkumbinit, e cila ka shërbyer jo vetëm si arterie e rëndësishme drejt Ballkanit lindor e anasjelltas, por në periudha të ndryshme edhe si burim pasigurie e rreziku. Poshtë Qukësit kalon lumi Shkumbin si dhe rruga Egnatia apo Kandavia e cila në kohën Romake (në mesjetë) është quajtur rruga mbretërore. Nga ky kënd vështrim, fortifikimi në Qukës Skënderbej përbën një hallkë të këtij zinxhiri mbrojtës, që merr formë gjatë periudhës së hekurit. Ky vendbanim mendohet të jetë përdorur në prehistori, në antikitet e deri në mesjetë. Aty ndodhet dhe Shpella e Skënderbeut e cila është përdorur për prodhimin e armëve dhe veglave prej hekuri. Sipas arkeologut Prof. Ilir Gjipali ka vështirësi për datim për arsyen se është përdorur për një kohë të gjatë, do të duhet të sqarohet me metoda të tjera. Skorjet janë një element i rëndësishëm për tu studiuar e për të arritur në konkluzione të rëndësishme për këtë zonë. Gjatë ekspeditës që u zhvillua në Qukës, konkretisht në vendin e quajtur Guri i Kuq, ekspeditë cila udhëhiqej nga Prof. Ilir Gjipali, u vëzhgua një territor me sipërfaqe 500 m² dhe u mbledhën sasi prej 5kg skorje hekuri.



Figura 25 . Pamje gjatë ekspeditave për mbledhjen e skorjeve në Mërq dhe Qukës; Fotoja në të majtë me grupin e punës në Mërq, Lezhë. Fotoja në mes e një skorje të gjetur në Mërq. Fotoja në të djathtë me Prof. Ilir Gjipali dhe Msc. Edlira Duka gjatë ekspeditës të realizuar në Qukës.

Nuk ekzistojnë rregulla për sa i përket numrit të kampioneve që duhet të merren në një sit të veçantë. N.q.s. materiali i skorjeve është uniform dhe paraqet sasi të konsiderueshme, edhe një mostër e vetme mund të japë informacion të rëndësishëm. Sidoqoftë është më e sigurtë të merren për studim analitik seri nga 5 deri në 20 kampione, veçanërisht kur pamja e jashtme shfaq ndryshime në natyrën e materialit të gjetur (shih kampionet e marra në Qukës). Konkluzionet e përshkruara nga rezultatet analitike të nxjerra nga një numër i madh kampionësh janë më domethënëse dhe mund të përdoren për vlerësime statistike. Shumëllojshmëria në përbërje shpesh është tipike për proceset e shkrirjes së hershme dhe mund të gjykohet në mënyrë të përshtatshme nga kampionët përfaqësues. Nëse numri total i skorjeve të gjetura në sitin arkeologjik nuk kalon disa kilogram, është e këshillueshme që t'i

mbledhësh të gjitha. Përveç etiketimit të përshtatshëm, skorjet duhet të paktohen në kuti të forta kartoni dhe jo në qese plastike. Nëse futen në qese plastike skorjet duhen më parë të mbështillen me letër, për shkak të formës së tyre me cepa, duke u treguar kështu të kujdesshëm për mos prishjen e etiketimit të tyre (Bachmann, 1982).

Në ambjentet e Muzeun Historik të Shkodrës u realizua një vizitë shkencore me qëllim njohjen e objekteve prej hekuri pjesë të inventarit të muzeut të ekspozuara ose në fond. Objektet prej hekurit pjesë të këtij studimi, të vëna në dispozicion nga arkeologu Zamir Tafilica, u grupuan në vegla pune dhe objekte lufte. Në ambjentet e këtij muzeu u realizua analiza jo shkatërruese me XRF. Për studimin metalografik ishte e nevojshme marrja e copave nga kampionet. Me lejen zyrtare të arkeologut përkatës u mundësua marrja e kampioneve nga disa prej artefakteve metalike prej hekuri pa i dëmtuar ato në mënyrë të dukshme.

3.2 Analiza makroskopike

Skorjet

Pas mbledhjeve të skorjeve në site të ndryshme, detyra pasuese kishte të bënte me pastrimin me ujë të bollshëm nga dherat ose mbeturinat e tjera, të cilat i përkisnin vendit ku ato u gjetën. Për secilin nga kampionët është paraqitur një përshkrim në aspektin e madhësisë, formës dhe ngjyrës. Sperl (1980) bëri një klasifikim të skorjeve të hekurit në tri grupe: skorjet që mbesin brenda në furrë, skorje që dalin jashtë furrës dhe skorje në formë keku. Secili grup i skorjeve ndahet në tri apo katër nëngrupe. Gjithashtu me sy të lirë apo me ndihmën e një lente, është parë nëse janë të pranishme produktet e korrozionit. Poroziteti është karakteristikë e skorjeve i cila lidhet me gazin e çliruar, gjë e cila nuk vihet re tek shkëmbinjtë apo mineralet. Format e poreve janë të ngjashme me rrathë të mëdhenj apo vezikulare eliptike. Disa nga kampionët shfaqen shumë poroze, ndërsa disa të tjera jo, krahasuar me kampionët e tjera të skorjeve. Skorjet u vëzhguan me ndihmën e një lente, nëse përmbanin inkluzione të ndryshme si; kokrriza rëre, guralecë, kokrriza metalike, karbonate dhe pjesë qymyr druri apo qymyrguri të përdorura si lëndë djegëse. Një karakteristikë tjetër e skorjeve është se disa prej tyre, kryesisht skorjet nga shkrirja e mineraleve sulfite, përmbajnë erë karakteristike të përbërjeve sulfurore, përveç rasteve kur kjo përmbajtje është shumë e vogël. Kjo karakteristike e këtyre skorjeve do të jetë një ndihmë për përcaktimin e mineralit të përdorur gjatë shkrirjes në sitet ku këto skorje janë gjetur. Me ndihmën e një magneti u

provua me dorë nëse kampionët ishin magnetike (Bachmann, 1982). Për përcaktimin e densitetit të skorjeve u përdor metoda e peshimit të dyfishtë: ku me ndihmën e një peshore analitike kampionët e skorjeve u peshuan në ujë dhe në ajër dhe u llogarit densiteti i tyre. Skorjet e hekurit janë shumë të ndjeshme ndaj erozionit (Kars & Smit 2003). Grumbuj skorjesh, të holla apo të trasha, shpesh shfaqin shtresa të dallueshme. Çdo shtresë përfaqëson një periudhë të prodhimit dhe mund të shërbejë për të fiksuar një kronologji (në shumë raste vetëm relative) dhe rrjedhimisht për të dokumentuar zhvillimin e procesit të teknologjisë së prodhimit. Përshkrimi nga inspektimi vizual, d.m.th. nga pamja e jashtme e skorjeve dhe lidhja me të tjera evidente, formon bazat e të gjitha investigimeve dhe trajtimeve pasuese.

Objekte metalike prej hekuri

Pjesë e këtij studimi janë 14 objekte, që i përkasin periudhave, kulturave si dhe vendbanimeve të ndryshme në rrethinat e Shkodrës. Këto objekte prej hekuri janë përdorur kryesisht si armë dhe si vegla pune, shumë rrallë si mall shkëmbimi apo si bizhuteri. Në këtë studim janë marrë 6 objekte të klasifikuara si vegla pune dhe 8 objekte të klasifikuara si armë, me qëllim studimin e teknologjisë të prodhimit në ato periudha.

Objektet e marra në studim fillimisht janë fotografuar dhe skicuar, më pas janë matur dimensionet dhe masa e tyre. (MIT, 2003; Einarsdóttir, 2012; Scott, 1991). Objektet u vëzhguan me ndihmën e një lente dhe me ndihmë të arkeologut u bë e mundur marrja e një cope metalike nga ato për qëllim investigimin e mëtejshëm të tyre. Këto vëzhgime makroskopike dhe analiza me XRF u zhvilluan brenda ambienteve të Muzeut Historik të Shkodrës.

3.3 Përgatitja e kampioneve

Pasi kampionët janë përzgjedhur sipas karakteristikave të përshkruara më lart ato kanë kaluar në fazën tjetër, në përgatitjen e tyre për analizim të mëtejshëm. Secili kampion skorje është shkatërruar fillimisht me çekan.

Shkatërrimi i tyre ka vazhduar derisa përmasat e tyre të jenë parë të favorshme për tu përdorur në aparaturat që do të përdoren për analizimin e tyre. Nga secila mostër me ndihmën e prerjes dhe polirimit, është përgatitur një shtresë e hollë për tu analizuar me mikroskop optike. Pas pastrimit me ajër, kampionët e hollë vishen me karbon për tu përdorur për analizimin me mikroskop elektronik me skanim dhe mikroanalizë (SEM-EDAX).

Bluarja

Bluarja e kampionëve është faza e dytë që ndiqet për përgatitjen e kampionit në formë pluhuri me dimensione të kokrrizave të përcaktuara nga ne dhe në varësi të metodës ku ato do të përdoren.

Pasi kampionët thërrmohen me dorë, me ndihmën e një havani të vogël, ato hidhen në pajisjen e cila do t'i bluaj ato derisa përmasa e kokrrizave të jetë 200 µm.

Pas çdo bluarje të kampionëve pajisja pastrohet me ujë të bollshëm dhe me aceton. Sasia e pluhurit që përftohet, e cila do përdoret për analiza XRF dhe XRD, peshohet dhe vendoset në mbajtëse qelqi.

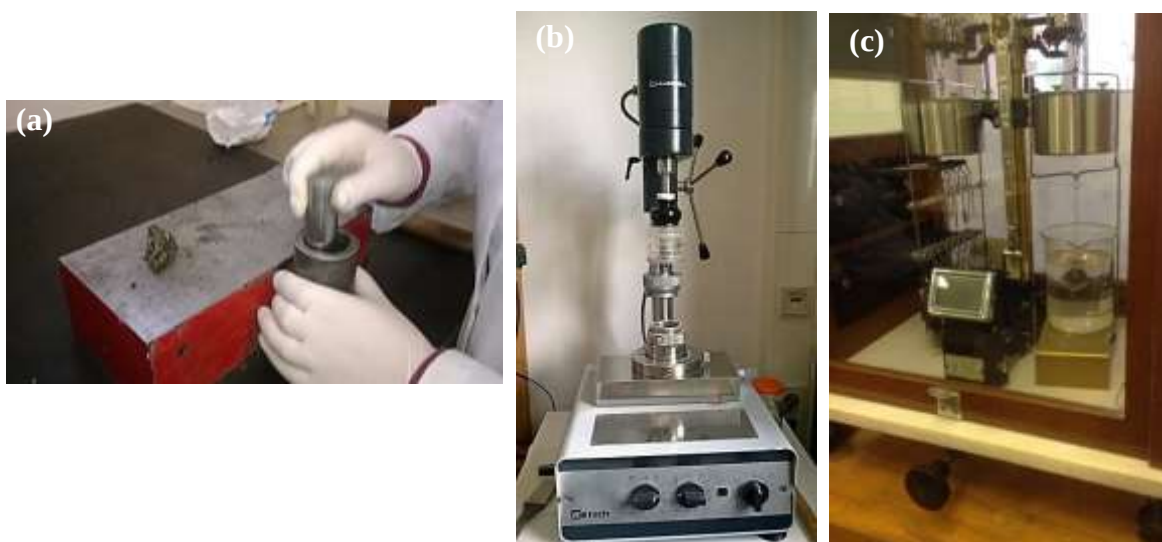


Figura 26. Pamje nga procesi i përgatitjes së kampionëve në gjendje pluhuri; a) copëzimi me havan, b) paisja për bluarjen, c) peshorja për matjen e densitetit.

Montimi dhe polirimi

Copat metalike të mara nga objektet metalike prej hekuri montohen në rezin-epokside (në raporte rezin epokside 5 dhe përforcuesi epoksid 1). Pas montimit ato polirohen duke përdorur letra të ndryshme karbid silikoni nga 120, 220, 320, 500, 1000, 1200 deri në 4000. Në fund kampionët polirohen me pastë diamanti respektivisht 6, 3, 1 µm dhe DP-Lubricant Blue (MIT, 2003). Për studimin e mikrostrukturës së këtyre kampioneve ato u atakuan për 30 sekonda me nital 2% (100ml ethanol, C₂H₅OH dhe 2 ml acid nitrik, HNO₃).



Figura 27. Pamje gjatë montimit të kampioneve pluhur dhe copë metalike për tu analizuar me XRD.

Kampionët e pluhurit të skrojeve montohen për tu analizuar më pas në XRD (figura 27). Unaza mbajtëse e kampionit shtrëngohet në tavolinën e përgatitjes. Materiali shpërndahet mbi unazë dhe shtypet me një presues metalik. Pas shtypjes, teprica e pluhurit që mbetet mbi unazë mënjanohet me tehun e një thikë të vogël. Brenda unazës mbajtëse shtrëngohet pllaka e sipërme.

3.4 Analiza mineralogjike

Mikroskopi optik

Kampionët e skorjeve, por edhe copat metalike të artefakteve të ndryshme, janë studiuar me mikroskop optik me qëllim studimin e përbërjes mineralogjike, mikrostrukturën si homogjenitetin, formën dhe madhësinë e kristaleve, praninë ose jo të inkluzioneve, produkteve të korrozionit, porozitetin, ose të ndonjë materiali i cili ka mbetur gjatë procesit të shkrirjes. Mikroskopi optik i përdorur është Kozo XJP304 (me dritë të polarizuar me reflektim dhe me transmetim). Gjithashtu, për vëzhgimin e mikrostrukturës tek kampionët metalik është përdorur mikroskopi metalografik Metalloplan i tipit “up-right” me reflektim. Për vrojtme është përdorur edhe stereomikroskopi XTL6445. Pamjet dhe vëzhgimet mikroskopike janë marrë duke përdorur kamerën Sony TCC-8.1, kamerën Olympus SC30, softin TS View Version 1.0.0.1 si dhe softin e analizës sasiore të imazhit analySIS auto Olympus.

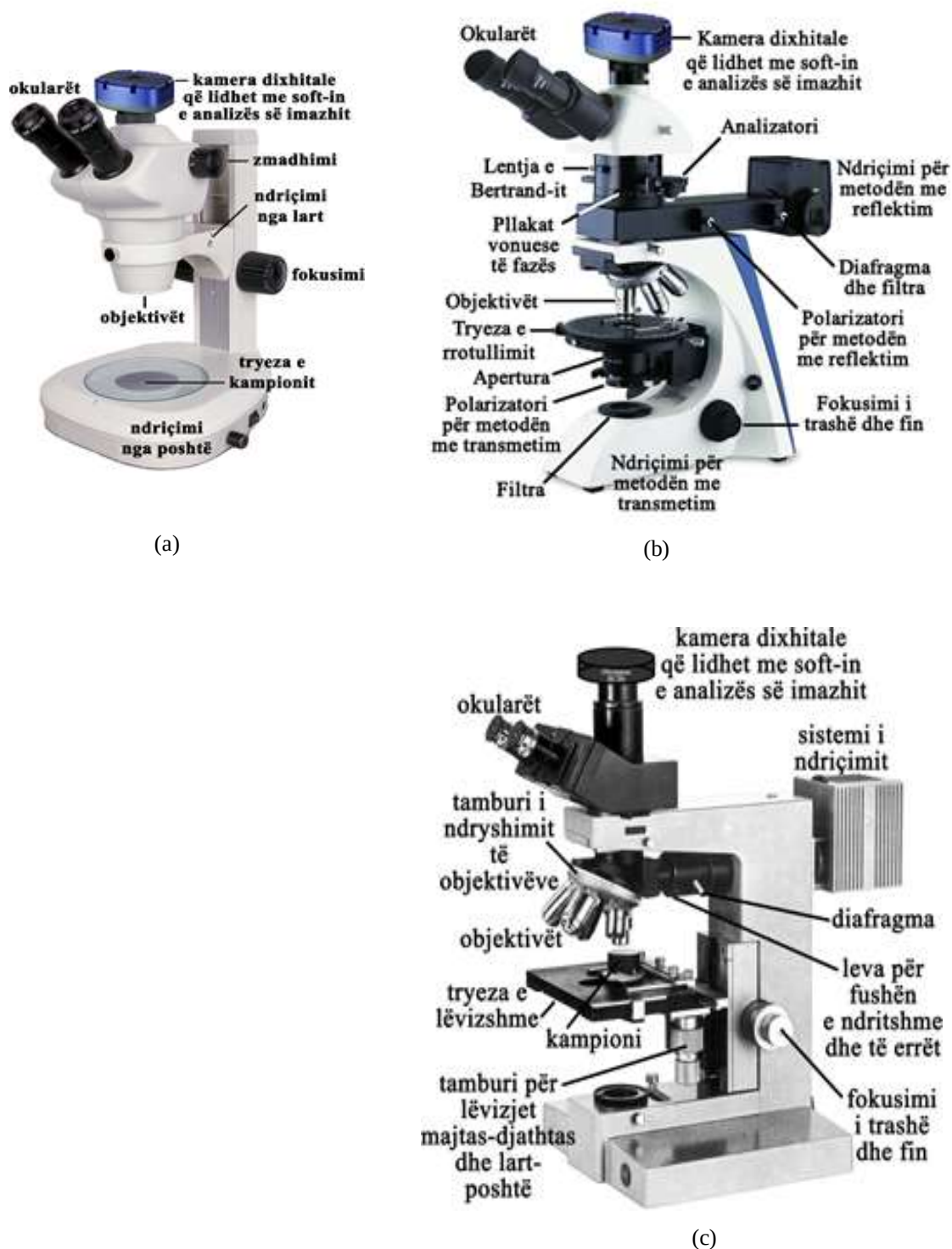


Figura 28. Aparaturat e përdorura në analizimin mikroskopik. (a) stereomikroskopi XTL6445, (b) mikroskopi optik Kozo XJP304, (c) mikroskopi metalografik Metalloplan.

Difraksioni me rreze X (XRD)

Difraksioni me rreze X (XRD) është përdorur për të identifikuar fazat minerale nga ana cilësore dhe sasiore në kampionet e skorjeve. Matjet janë realizuar me aparatin difraktometër “PANANALYTICAL X’Pert Plus” me softin XpertHighScore plus.

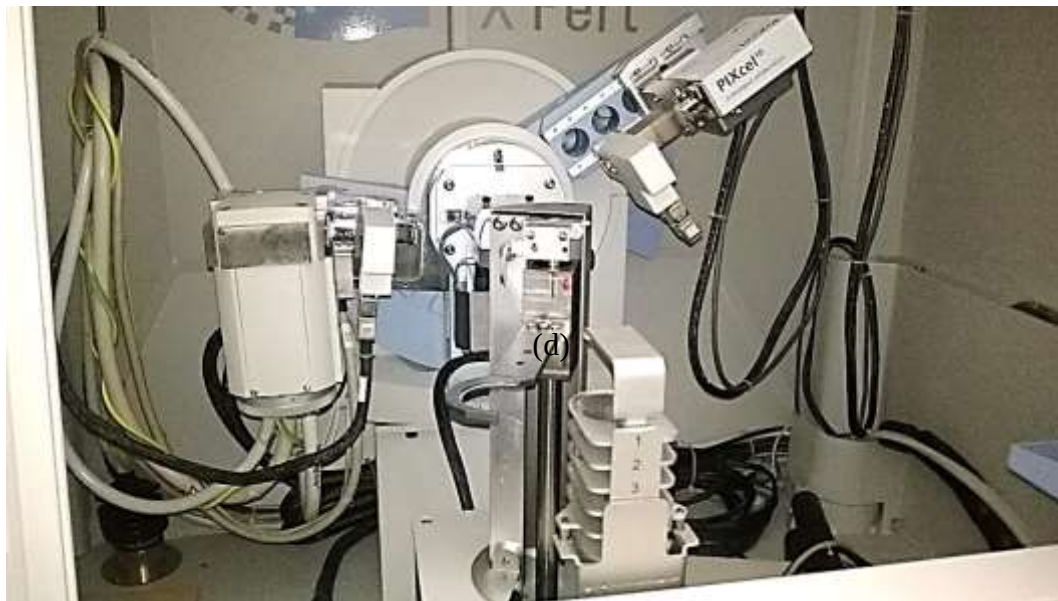


Figura 29. Pamja paraqet aparatin difraktometër “PANANALYTICAL X’Pert Plus”

Matjet janë realizuar me aparatin difraktometër “PANANALYTICAL X’Pert Plus” me konfigurim vertikal θ/θ (gjeometria e Breg Bretanos). U përdor anodë bakri me gjatësi vale $\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ dhe $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$.

Parametrat e punës për metodën me reflektim ishin:

- Rryma $I = 40 \text{ mA}$
- Tensioni $U = 40 \text{ kV}$
- Tufa e rrezatimit rënës kalon në kolimator, çarje divergjente të fiksuar, çarje antishpërhapës të fiksuar.
- Tufa e rrezatimit të shpërhapur kalon në çarje antishpërhapëse të fiksuar dhe kolimator.
- Hapi këndor $0.01\text{-}0.05^\circ$

-
- Hapësira e skanimit këndor $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$

Analiza cilësore dhe sasiore nëpërmjet metodës Rietveld u krye me anën e programit X'Pert HighScore të aparaturës XRD.

Çdo fazë që shfaqet karakterizohet nga tabloja e saj karakteristike. Cilësia dhe saktësia e analizës lidhet në mënyrë të drejtpërdrejtë me cilësinë e tablosë së marrë dhe me të dhënat e kontrollit të përfshira në soft. Në të përfshihen të gjithë informacionet në lidhje me strukturën kristaline të fazave të ndryshme të materialit që analizohet. Tablotë e secilës fazë janë të çertifikuara nga Qendra Internacionale e të Dhënave Difraktometrike (ICDD). Secila fazë karakterizohet nga një kod individual.

3.5 Analiza kimike

Fluoreshenca me rreze X

Për vlerësimin e përbërjes kimike të objekteve metalike është përdorur metoda jo shkatërruese me fluoreshencë të rrezeve X (μ -XRF), e cila mund të adoptohet për të kryer eksitimin, si me tub të rrezatimit X, ashtu dhe me burim radioaktiv. Për të marrë dhe analizuar spektrat e ndryshëm janë përdorur softet: Spectra ARTAX versioni 7.2.5.0. dhe M-Quant-calib (BRUKER). Portabëli μ – FRX (figura 30) ka tub rrezatimi X MCBM 50-0.6B Rh, detektor të tipit XFlash® 4010 dhe kushtet gjatë kryerjes së analizimit ishin: 45kV, 300 μ A dhe koha e ekspozimit 60 sekonda. ARTAX është i përshtatshëm për dedektimin e elementëve nga Na (Z=11) - U (Z=92). Karboni (6) nuk mund të dedektohet nga kjo pajisje. Diametri i tufës analizuese për këtë pajisje është nga 10 μ m deri në 10 mm, analizimi i objekteve u realizua me një spot prej 60 μ m (Potts & West, 2008).

Objektet metalike të ekspozuar në muze për tu mbrojtur nga korrozioni ishin të llakosur me Nitrollak. Në pikat e analizuara më parë është përdorur diluent për tu tretur llaku e më pas janë smeriluar me letër smerili në mënyrë të tillë që analizimi me XRF të bëhej mbi metal dhe jo mbi pjesën e llakuar e të korroduar.

Për analizimin e përbërjes kimike të skorjeve të hekurit u përdor metoda me shkatërrim. Fillimisht kampionët u bluan imët, më pas u përgatiten për analizim. Sistemi XRF i përdorur për analizimin e skorjeve të Mërqisë dhe Qukësit, përbëhej nga një tub sistem ngacmimi (Philips PW 1729 X-ray gjenerator dhe anod 2215/20 Mo), një spektrometër me rreze X me

një detektor Si (Li) dhe sistemi i marrjes së spektrit (Canberra mod 2024 fast spectrometry amplifier, Mod 8076 ADC, Mod 3105 high voltage power supply and Genie 2000MCA).



Figura 30. Portabëli μ – XRF i përdorur për analizimin e objekteve të hekurit.

Këto instrumente na krijojnë mundësinë për identifikimin dhe analizimin e mineraleve dhe skorjeve (Pleiner, 2000).

Megjithatë janë një sërë faktorësh që ndikojnë në përbërjen e skorjeve si; minerali, lënda djegëse e përdorur, materiali, teknika e përdorur për ndërtimin e furrave apo ndikimi i ndonjë fluksi të përdorur, faktorë këto të cilat mund të influencohen nga arsyet ekonomike si edhe nga vendime teknologjike të marra nga metalpunuesi (Rehren et al, 2007).

Analizimi i përbërjes kimike të skorjeve me metoda kimike

Me qëllim analizimin sa më të saktë të përbërjeve kimike të skorjeve të Mërkisë dhe Qukës u përdorën metoda kimike të ndryshme. Më poshtë janë përshkruar metodat e përdorura për përcaktimin e cilit prej elementeve kimik. Peshimi i kampionëve u krye me peshore analitike me saktësi ± 0.0002 gr.

Metodat e përshkruara më poshtë u realizuan pranë Laboratorit të Analizave Kimike, Shërbimi Gjeologjik Shqiptar. (STASH 1661-84).

-
1. Metodatat e përcaktimit të silicit (SiO_2). Silici përcaktohet me metoda gravimetrike në formën SiO_2 . Metoda bazohet në ndarjen e Si në mjedis acid, në formë acidi silicilik dhe avullimin e tij me acid fluorhidrik. Në tretësirën pas ndarjes së silicit SiO_2 , përcaktohet Fe, Ni, Co, Al, MgO, TiO_2 , P, S.
 2. Hekuri (Fe) i përgjithshëm përcaktohet me metodën kolorimetrike e cila bazohet në matjen e densitetit optik të kompleksit me ngjyrë të verdhë, që formojnë Fe^{3+} me acidin sulfosacililik në ambient amoniak ($\text{pH}=8-11.5$). Matja bëhet me spektrofotometër me gjatësi vale 440 nm.
 3. Nikeli(Ni) përcaktohet me metodën kolorimetrike, metodë e cila bazohet me formimin e kompleksit me ngjyrë të kuqe që jep Ni me dimetilglioksimën në ambient alkaline, në prani të oksiduesve.
 4. Alumini (Al_2O_3) përcaktohet me metodën kompleksometrike, metodë e cila bën përcaktimin e aluminit indirekt duke e lidhur atë me kompleksinat dhe duke e filtruar tepicën e kompleksionit me tretësirën ZnCl_2 në prani të indikatorit Kselimorazh. Përmbajtja e Al_2O_3 njësohet duke i zbritur përmbajtjen e TiO_2
 5. Titani (TiO_2) përcaktohet me metodën kolorimetrike metodë e cila bazohet me formimin e kompleksit të titanit me ngjyrë të verdhë me H_2O_2 në ambient acid H_2SO_4 5%. Titani matet me spektrofotometër me gjatësi vale 440.
 6. Kalciumi (CaO) përcaktohet me metodën kompleksometrike (me titullim). Kjo metodë bazohet në aftësitë që kanë jonet e CaO për të formuar në ambient alkaline ($\text{pH}=12-13$) komponime komplekse të qëndrueshme me kompleksionin III. Si indikator përdoret Kalceina.
 7. Magnezi (MgO) përcaktohet me metodën kompleksometrike (me titullim). Kjo metodë bazohet në vetitë e Mg^{2+} për të formuar komponime komplekse me kompleksionin III. Si indikator përdoret erukrom i zi. Në këto kushte titrohet së bashku Ca dhe Mg, prandaj magnezi llogaritet me diferencë.
 8. Fosfori (P_2O_5) përcaktohet me metodën kompleksometrike e cila bazohet me formimin e kompleksit me ngjyrë të verdhë të fosfomolibdatit të amonit dhe reduktimin e tij në ambient acid HCl me jonet e Fe^{2+} në prani të hidroksil amine hidroklorure deri në formimin e kompleksit me ngjyrë blu. Matjet bëhen me spektrofotometër me gjatësi vale 660.
 9. Squfuri (S) përcaktohet me metodën gravimetrike. Kjo metodë bazohet në oksidimin e plotë të squfurit gjatë zbërthimit të provës me karbonat Na dhe precipitimin e tij në formën e sulfatit të bariumit. Llogaritjet bëhen me diferencë peshe.
-

-
- Përcaktimi i hekurit me metodën bikromate, (STASH 2515-84).

Metoda bazohet në oksidimin e plotë të hekurit 2 dhe 3 valent në mjedis acid klorhidrik me bikromat kaliumi në prani të dëftuesit difenilaminë sulfonat natriumi. Për përcaktimin e hekurit divalent, u peshua 0.2 gr kampion nga skoria e cila u hodh në një enë elermajer 500ml. Elermajeri mbyllet me një kapak kloxholi. Shtohet 1 gr NaF, 1 gr NaHCO₃ dhe 50 ml në raporte 1:1. Më pas lihet në furnelë në temperaturë të ulët 80 °C (sepse në temperaturë të lartë do të na largohet FeO). Pasi hiqet nga furnela, ftohet në çezmë me ujë të rrjedhshëm. Pas ftohjes shtohet 15 ml H₃BO₄ solucion i ngopur, 20ml përzierje acidesh H₂SO₄ : H₃PO₄ : H₂O në raporte 1.5 : 1.5 : 7, 150 ml ujë dhe 3-5 pika indikator didenilamin sulfonate 0.5%. Pastaj e titrohet me solucion K₂Cr₂O₇ 0.05N deri në ngjyrosje në vjollcë. Titrimi mbaron kur e gjithë masa është kthyer në ngjyrë vjollcë. Me ndihmën e një shkopi e trazohet vazhdimisht që të ketë homogjenizim. Përmbajtja e FeO në përqindje peshe u llogarit me formulën më poshtë ku TFeO - titrimi ndaj K₂Cr₂O₇ 0.05 normal, G-pesha e kampionit, V-vëllimi në ml e harxhuar për titrim.

$$\%FeO = \frac{TFeO \cdot V}{G} \cdot 100 \quad (9)$$

E njëjta metodë u përdor për llogaritjen e hekurit total por duke përdorur solucione të tjera. Kështu sërish edhe në këtë përcaktim u mor 0.2 gr kampion skorje i cili u hodh në një elenmajer 500ml. Në elenmajer u shtua një përzierje acidesh prej 12 ml H₂SO₄:H₃PO₄ në raport 1:1 dhe me pikatore u shtua HNO₃ të koncentruar. U la në temperaturë të lartë deri në largimin e gazeve NO₂ dhe SO₃ në ½ e ejmalerit. Më pas u hoq nga furnela dhe u ftoh. Pasi ftohet ju hodh 30 ml HCl 1:1 dhe u shtien pika pika SnCl₂ 10% duke e tundur vazhdimisht derisa solucion i të bëhet pa ngjyrë. Kur shihet që ngjyra u largua u shtuan dhe dy pika më tepër SnCl₂. Ftohet në ujë të rrjedhshëm. Pas ftohjes u shtuan 5ml HgCl₂ solucion i ngopur dhe u la për dy minuta në qetësi. U shtua gjithashtu 200 ml H₂O, 3-5 indikator difenilamin sulfonate 0.5%. Në fund vepruam njësoj si për Fe²⁺ duke e titruar me K₂Cr₂O₇ 0.05 normal derisa pika e fundit e titrimit të bëjë ndryshimin e ngjyrës nga e bardhë në vjollcë. Përmbajtja e Fe total në përqindje u llogarit me formulën më poshtë ku TFe-titrimi ndaj K₂Cr₂O₇ 0.05 normal, G-pesha e kampionit, V-vëllimi në ml e harxhuar për titrim.

$$\%Fe = \frac{TFe \cdot V}{G} \cdot 100 \quad (10)$$

Fe₂O₃ u llogarit duke përdorur formulën e mëposhtme.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{Fe} \cdot 1.43 - \% \text{FeO} \cdot 1.113 \quad (11)$$

Mikroskopi elektronik me skanim (SEM/EDAX)

Metalurgjia e nxjerrjes mund të hetohet përmes analizave të skorjeve dhe metalit. Mjeti kryesor analitik ka qenë mikroskopi elektronik me skanim FEI/Philips XL 30 ESEM FEG (figura 31) (SEM). Analizimi me SEM siguron një mjet të veçantë në shqyrtimin e fazave mineralogjike tek skrojet ose tek inkluzionet e skorjeve në metal me qëllim për të diskutuar për përbërjen e lëndës së parë të futur në furre, mineralogjinë e skorjeve, temperaturën dhe kushtet e punës. Përveç çështjeve të lidhura me teknologjinë, ky informacion është thelbësor kur përpiqemi për të përcaktuar prejardhjen e xeherorit, jo domosdoshmërisht në kuptim të vendndodhjes së saj gjeografike, por nga tipologjia e saj (p.sh. xeherore hekur i pasur me fosfor ose mangan). Kjo linjë studimi është e mundur me anë të analizës së skorjeve si inkluzione në objektet prej hekuri.

Mikroskopi elektronik me skanim (SEM) përdor një tuf të përqëndruar të elektroneve të energjisë së lartë (10-20 kV) për të gjeneruar një shumëllojshmëri sinjalesh në sipërfaqen e mostrave të ngurta. Tufa elektronike formohet nga topi elektronik dhe më pas kondensohet nga lentet e projektimit dhe lentet objektive në një njollë me diametër rreth 5 -100 nm në planin e kampionit. I gjithë sistemi është i mbyllur hermetikisht kështu që, kur ai është në gjendje pune shtylla e mikroskopit ndodhet në vakum 10⁶ torr (1.33·10⁻⁴ Pa).

Si rezultat i bashkëveprimit të elektroneve me sipërfaqen e kampionit prodhohen disa sinjale. Këto sinjale janë elektronet e prapashpërhapura (BSE), elektronet sekondare (SE) fotonet e rrezatimit X dhe elektronet Auger. Ato mbartin informacion mbi përbërjen, formën (topografinë), teksturën lokale të sipërfaqes, trashësinë dhe pjerrësinë e sipërfaqes në zonën e rrezes rënëse mbi kampion. Ndërmjet përgjigjeve të ndryshme që jep sistemi, elektronet sekondare mblidhen nga fotoshumëzuesi duke prodhuar një imazh. Rrezatimi X mblidhet nga detektori përkatës, duke siguruar në këtë mënyrë të dhëna kimike të përbërësve të strukturës materiale. Kontrasti i formuar nga mbledhja e sinjaleve është rezultat i diferencave topografike të sipërfaqeve dhe përbërjes së materialit në studim. Metoda me dedektorin e elektroneve sekondare SE në përgjithësi jep më shumë informacion në lidhje me topografinë, ndërsa metoda me dedektorin BSE jep më shumë informacion në lidhje me numrin atomik dhe densitetin e grimcave që përbëjnë objektin. Në shumicën e aplikimeve të dhënave mblidhen mbi një zonë të përzgjedhur të sipërfaqes së mostrës dhe imazhi 2-dimensional i

krijuar tregon variacione hapësinore të këtyre vetive. Zona që variojnë në gjerësi nga 1 cm deri në 5 mikronë mund të fotografohen me një metodë skanimi duke përdorur teknikën konvencionale SEM (zmadhimet variojnë përafërsisht nga 20X deri në 30,000X, rezolucion hapësinor prej 50 deri 100 nm). SEM është gjithashtu i aftë të kryejë analiza në një zonë pikësore të mostrës; kjo qasje veçanërisht është e dobishme në përcaktimin e përbërjeve kimike cilësore ose gjysmë-sasiore (duke përdorur EDS), strukturën dhe orientimet kristalin (duke përdorur EBSD) (MIT-CMSE, 2007; Goldstein, 2003).



Figura 31. Mikroskopi elektronik FEI/Philips XL 30 ESEM FEG

Analizuesi me dispersion energjistik të rrezeve X, EDAX, ka një geometri të mirë (deri në këndin 35°) dhe një soft modern me harta të gjera dhe përpunim imazhi. Merren rezultate të mira për elementët e rëndë nga Na-Fe/Ni kur sasia e tyre është me e madhe se 0.3%. Elementët e lehtë nga H deri tek B, nuk mund të maten. Elementët nga C deri tek F ekziston mundësia për t'i matur vetëm nëse kanë sasi të lartë të këtyre elementeve.

Hapat që ndiqen për përgatitjen e mostrës me SEM-EDAX janë:

- 1- Duhet të theksojmë që përmasat e mostrës të mos kenë diametër më të madh se 25mm, në rast se po, atëherë meren masa në prerjen e në polirimin e tyre.
- 2- Pastrohen kampionët duke përdorur pastruesin me ultratinguj.
- 3- Më pas kampionët futen në pajisjen 208C High Vacuum Turbo Carbon Coater me qëllim vendosjen e një shtrese karboni mbi kampion. Ky njihet si procesi i evapurimit.
- 4- Kampionët vendoset në dhomën e SEM-it e cila me pas mbyllet.
- 5- Pasi arrihet vakumi i lartë, procedohet në marrjen e fotove dhe në analizimin e kampionit në pozicione të ndryshme. Spektrat e përfutur analizohen me ndihmën e softit Genesis EDAX.



Figura 32. a) procesi i evapurimit në pajisjen 208C High Vacuum Turbo Carbon Coater, b) vendosja e kampionëve në dhomën e SEM-it.

3.6 Testi Vickers i mikrofortësisë

Fortësia është një tjetër veti mekanike e rëndësishme, e cila mat rezistencën e materialit ndaj një deformimi plastik të lokalizuar. Fortësia llogaritet nga matja e thellësisë apo madhësisë së gjurmës, e cila merret nga raporti forcë/sipërfaqe e gjurmës. Si gjurmëlënës përdoret koka e diamantit në formë piramide. Depëtuesit piramidale u përdorën për herë të parë nga Smith dhe Sandland (1925) dhe u zhvilluan më tej nga firma Vickers – Armstrong. Depëtuesi që përdoret më tepër, ai Vickers, ka formën e një piramide me bazë katrore, me kënd ndërmjet faqeve të kundërta prej 136° (Figura 33).

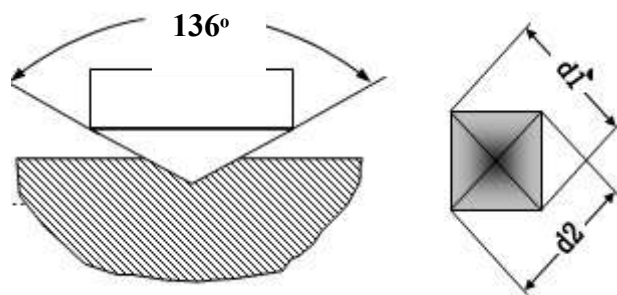


Figura 33. Forma e depërtuesit Vickers dhe e gjurmës së lënë prej tij në material

Matja e mikrofortësisë na jep një vlerësim mbi mikrofortësinë e fazave të ndryshme përbërëse të mikrostrukturës. Në këtë studim, për matjen e fortësisë u përdorën testuesi Vickers LEITZ Mikro-Hartepufer i atashuar tek mikroskopi optik Metalloplan (Figura 28.c). Forca e aplikuar në kampionët e studiuar është 490.3mN (50p). Pas matjes së diagonales së gjurmës në μm , duke u bazuar në ngarkesën e përdorur për matje, u nxor mikrofortësia në Vickers për secilin prej kampionëve. Më poshtë jepet formula e përdorur për llogaritjen e mikrofortësisë Vickers.

$$HV = \frac{2P \sin(136/2)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (12)$$

3.7 Llogaritja e karbonit.

Për llogaritjen e përmbajtjes së karbonit në kampionet hekuore u përdorën dy metoda:

a) Llogaritja e përmbajtjes së karbonit me ndihmën e softit *analySIS auto Olympus*

Objektet antike të emërtuara nga arkeologët si objekte prej hekuri ishin çelique me përmbajtje të ulët karboni. Sipas përbërjes kimike çeliquet klasifikohen si karbonik dhe të lidhur.

çeliquet karbonike elementi kryesor është karboni, por përmbajnë edhe përqindje të vogël të Mn, Si, P dhe S. Vetitë e këtyre çeliqueve varen nga sasia e karbonit prej nga edhe ndahen në çelique të buta që përmbajnë 0,05 – 0,5 % C dhe çelique të forta që përmbajnë 0,5 – 1,7 % C.

Çeliquet e lidhur, varësisht nga përmbajtja e elementeve lidhës mund të jenë: çelique me përmbajtje të ulët të elementeve lidhës, çelique me përmbajtje mesatare të elementeve lidhës dhe çelique me përmbajtje të lartë të elementeve lidhës. Çeliquet ndahen edhe sipas aftësisë kalitëse: -Që kaliten mirë – $C > 0,3\%$ - Që nuk kaliten – $C < 0,3\%$ Për tu kalitur me sukses çeliku duhet të ketë mjaft C. (Çerkini, 2003)

Çelik me karbon
Pikat e transformimeve

Pozicioni i linjave A_1 , A_s , A_{cm} ndryshon me përmbajtjen e Mn, Si, P, dhe ai i linjave A_c , A_r ndryshon më shumë me shpejtësinë d/dt (që është temperatura) dhe vetitë e çelikut.

Zona e rritjes së kokrrizës γ

Zona e normalizimit

pjekjes dhe e kalitjes

Zona e hardheze së pakëve ekstra të butë

Zona e rritjes së kokrrizës së ashterit i pastër

Zona e rritjes së kokrrizës së ashterit

Cimentit sekondar

Cimentit i përbërë

Ferrit + perlit

Ferrit + perlit plakëzor

Ferrit + perlit plakëzor + ferrit

EUTEKTOIDA

Shumë i fortë

Çelik me deri në 0,04% C : ferrit + cimentit terciar

Çelik me deri në 0,2% C : ferrit + perlit plakëzor + cimentit terciar

Çelik me deri në 0,6% C : perlit plakëzor + ferrit

Çelik me deri në 0,8% C : gjendje e pjekur; perlit plakëzor gjende e koaguluar; perlit kokrrizor sferik (kokrrizë sferike fine cimentit mbi matricë ferritike)

Çelik me deri në 1,2% C : gjendje e pjekur; perlit plakëzor + cimentit sekondar në rrjetë gjende e koaguluar; perlit kokrrizor sferik + cimentit sekondar në kokrriza sferike të trasha

Ferriti – e ka marrë emrin nga fjala latine për hekurin: ferum. Është komponentë strukturale e çelikut e cila paraqet tretjen në α -Fe të komponentëve të ndryshme lidhëse (Cr, Si, P etj.).

Elementet lidhës (Cr,Mn,Si,P etj.) në ferrit zakonisht vijnë nga mineralet (xeheroret) dhe nuk mund të mënjanoen tërësisht gjatë procesit të prodhimit.

Me ndihmën e softit AnalySIS auto Olympus është bërë analiza fazore sasiore e fazave ferrite (f_f) dhe perlite (f_p) dhe më pas është llogaritur përqindja e karbonit duke përdorur formulën e paraqitur më poshtë.

$$\%C = \frac{(\%f_p \times 0.8) + (\%f_f \times 0.02)}{100} \quad (13)$$

Ky analizim u bë për secilin nga kampionët metalikë në seksione të ndryshme të sipërfaqes së tyre. Për ta zgjedhur pa asnjë paragjykim sipërfaqen e kampionit që do të ekzaminohet, ai duhet të ndahet në disa zona dhe në çdo zonë të përcaktohet në mënyrë të rastësishme një pikë-nisje për serinë e matjeve; kjo arrihet duke e zhvendosur dhe pozicionuar fushën e vrojtimit, pa parë se çfarë përmban ajo. Për studim u morën 5 fusha me zmadhim 100x nga secila prej 5 zonave të marra në studim dhe vlera mesatare e përlllogaritur për secilën nga zonat u përdor për të llogaritur %C. Më poshtë paraqitet një pamje gjatë analizës fazore sasiore të fazave ferrite dhe perlite.

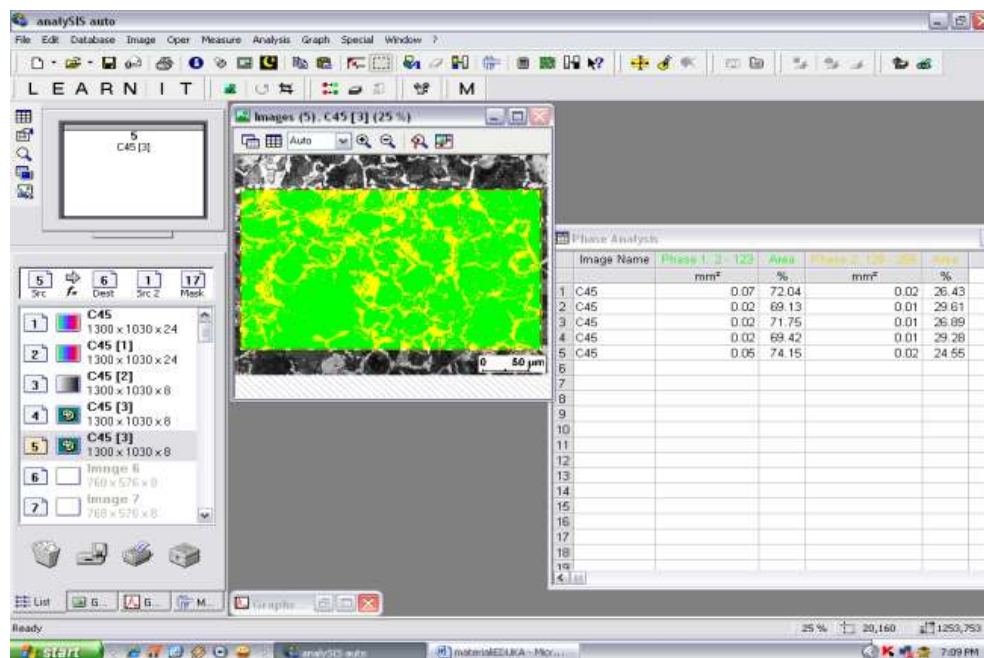


Figura 35. Pamje gjatë llogaritjes së karbonit me softin Olympus.

Analiza statistikore aplikohet në rezultatet e analizës fazore sasiore e fazave ferrite (f_f) dhe perlite (f_p) për të gjykuar mbi vlefshmërinë e rezultatit; ajo ka të bëjë me saktësinë (angl.

accuracy) dhe riprodhueshmërinë (angl. precision) e tij. Gjithashtu, ajo mund të përdoret për të përcaktuar numrin e nevojshëm të fushave të matjes, për të arritur kufirin e besueshmërisë së kërkuar.

Në çdo rast, fillimisht duhen përcaktuar vlerat mesatare për secilën fazë; për të kontrolluar saktësinë e këtyre mesatareve duhet llogaritur intervali i shmangieve për besueshmërinë e kërkuar (shkurt, intervali i besueshmërisë), si dhe saktësia relative e tyre.

Intervali i shmangieve për besueshmërinë 95%, që në vijim do të shënohet 95%CI, llogaritet me ekuacionin:

$$95\%CI = \frac{txs}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

ku:

t është faktori shumëzues i intervalit të besueshmërisë (varet nga numri i matjeve/fushave të vrojtuar),

s është shmangia standarde,

n është numri i matjeve/fushave të vrojtuar.

Vlerën e faktorit shumëzues t e marrim nga Tabela 1. Për një numër matjesh $n = 5$ gjejmë $t = 2.776$. Ndërsa shmangia standarde, s, llogaritet me formulën:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (15)$$

Ndërsa saktësia relative, RA e rezultateve, jepet nga ekuacioni:

$$RA\% = \frac{95\%CI}{\bar{X}} \times 100 \quad (16)$$

ku $\bar{X}$ është vlera mesatare e parametrit të matur.

Si rregull, është e pranueshme një saktësi relative me vlerë jo më lartë se 10% (në fakt, kjo vlerë ka të bëjë me shmangien relative nga mesatarja e matjeve).

Tabela 2. Vlerat e faktorit shumëzues të intervalit të besueshmërisë 95% (t) në funksion të numrit të fushave të matura (n) (Lamani, 2009).

Numri i fushave (n)	t	Numri i fushave (n)	t
5	2.776	13	2.179
6	2.571	14	2.160
7	2.447	15	2.145
8	2.365	16	2.131
9	2.306	17	2.12
10	2.262	18	2.11
11	2.228	19	2.101
12	2.201	20	2.093

Në përfundim, po risjellim në vëmendje disa nga kërkesat më të rëndësishme për një vlerësim korrekt të analizës fazore sasiore e fazave ferrite (f_f) dhe perlite (f_p):

- njohja e përbërjes kimike dhe e historisë teknologjike të produktit në studim, veçanërisht e asaj që lidhet me përpunimin termik të tij;
- evidentimi i përpiktë i pozicionit të marrjes së kampionit në produkt dhe i faqeve të kampionit që do t'i nënshtrohen ekzaminimit;
- kalibrimi i sistemit optik përpara çdo serie matjesh,
- operimi me procedura të standardizuara përsa i përket marrjes dhe përpunimit të të dhënave, si dhe raportimit të rezultateve.

b) Llogaritja e përmbajtjes së karbonit me ndihmën e sistemit karbon & sulfur CS-244-784-000. CS-344-784-600.

Shumica e metaleve dhe e përlidhjeve të tyre do të digjen në atmosferë oksigjen nëse ngrohen në temperaturë shumë të lartë. Analizuesi Leco CS244 karbon / squfuri është përdorur për përcaktimin e karbonit. Analiza me djegie është një teknikë standarde e mirë-pranuar për përcaktimin e përmbajtjes së karbonit dhe sulfurit në shumë materiale duke përfshirë çelique, giza, bakri, përlidhje xehoreshe, qeramika, minerale dhe karbide. LECO CS-244 karboni /

squfur është një përcaktues simultan bazuar në metodën e absorbimit të rrezatimit infra të kuq nga gazet CO₂ ose SO₂. Kampioni digjet në oksigjen duke konvertuar karbonin e mostrës në CO₂. Filtra me gjatësi vale në mënyrë selektive lejojnë vetëm absorbimin e CO₂ në konin e kondensimit i cili koncentron energjinë në detektorin me rreze infra të kuqe (IR). Detektori me bazë solide përgjigjet ndaj një ndryshimi në energji dhe nuk është selektiv në gjatësitë e valës. Një “nivel fillimi referues” për detektorin kryhet në një mjedis 100% me oksigjen, gjë e cila lejon që sasia maksimale e energjisë të kapet nga detektori. Para çdo analize niveli fillimit referues lexohet nga llogaritësi. Ky nivel rregullohet në mënyrë dixhitale deri sa vlera normale të arrihet.

Pasi mbarojnë të gjithë proceset e përlogaritjes rezultatet dalin si përqindje karboni.



Figura 36. Sistemet karbon & sulfur CS-244-784-000

KAPITULLI 4

STUDIMI I SKORJEVE ANTIKE TË Fe.

4.1 Përshkrimi i skorjeve

Për përcaktimin e karakteristikave morfologjike, mineralogjike, kimike dhe fazore të skorjeve të ndryshme u realizuan ekspedita me qëllim mbledhjen e skorjeve në zona të ndryshme të Shqipërisë, konkretisht Mërqi dhe Qukës. Në figurën e paraqitur më poshtë tregohen dy vend gjetjet e skorjeve të hekurit të studiuara dhe zonat kryesore të nxjerrjes së mineraleve të kromit, bakrit, hekur-nikel dhe nikel-silikat në Shqipëri (sipas AIDA-Agjencia Shqiptare e Zhvillimit të Investimeve). Nga figura 37 vihet re se rajoni jug-lindor i Shqipërisë ka tre zona hekur nikeli. Në zonën e Përrenjasit janë këto vendburime : Perrenjas, Pishkash, Bushtrice, Xixillas, kurse në zonën e Pogradecit Guri i Kuq, Radoka dhe Cervenika dhe në zonën e Devollit. Minerali i hekur-nikelit dhe nikelit silikat ka përhapje shumë të madhe në rajonin Kukës-Has në formën e kores së prishjes që zhvillohet mbi shkëmbinjtë ultrabazik dhe mbulohet nga gëlqerorët e kretakut. Më të studiuar deri tani janë vendburimet e Trullit, Mamzit dhe Nomes. Minerali i hekurit pa nikel takohet në zonën e Korabit si në Bushtricë, Shishtavec, Sorokol dhe Kallabak.

Deri para viteve 90-të Kombinati Metalurgjik Elbasan shfrytëzonte minerale Fe-Ni të vendburimeve; Përrenjas, Gur i Kuq, Bushtrice dhe Xixillas për prodhimin e karbonatit bazik të nikelit që eksportohej nga Uzina Hidrometalurgjike e nikelit. Pas nxjerrjes së nikelit koncentratit shfrytëzohej për nxjerrjen e gizës dhe çeliqueve nga uzinat e linjës siderurgjike.

Skorjet i përkasin periudhave të ndryshme, e përcaktuar kjo sipas të dhënave arkeologjike. Me poshtë janë paraqitur karakteristikat për skorjet e gjetura në Mërqi dhe Qukës.

4.1.1 Mërqi

Mërqi është fshat në komunën Kallmet të Lezhës. Lezha shquhet për shumëllojshmërinë e sendeve të gjetura dhe qytetërimin Iliro-Shqiptar. Epoka e bronzit dhe e hekurit përfaqësohet nga një koleksion objektësh: armë, vegla pune, vathë, fibula, etj. Zona e Lezhës dhe zonat në kufi të saj janë zona të pasura me minerale. Ky resurs ka qenë gjithnjë burim i jetës dhe i punës.

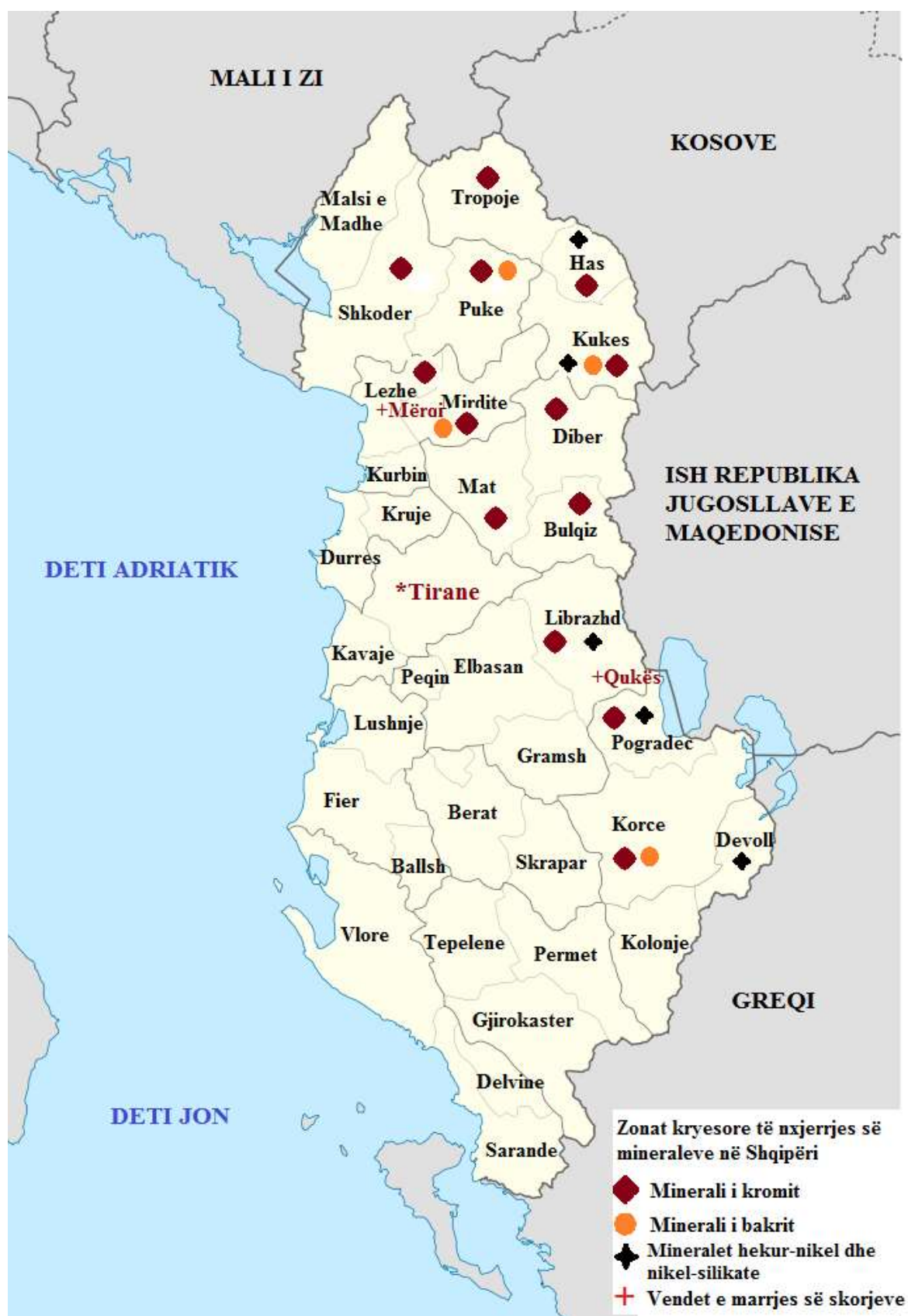


Figura 37. Vendet nga të cilat kampionët e këtij studimi janë marrë; Mërqi & Qukës dhe zonat kryesore të nxjerrjes së mineraleve krom, bakër dhe hekur-nikel në Shqipëri (sipas AIDA-Agjencia Shqiptare e Zhvillimit të Investimeve).

Duke u nisur nga vëzhgimi makroskopik si dhe analizimi i të gjithë masës së skorjeve të mbledhura, arrijmë ti ndajmë në dy grupe, konkretisht të emërtuar si; Mërqi 1 dhe si Mërqi 2. U analizuan tre kampion përfaqësues nga grupi i skorjeve të mbledhura në Mërqi. Nga grupimi i parë u zgjodhën dy kampion dhe nga grupi i dytë një kampion. Grupimi i këtyre skorjeve u bë në bazë të ngjyrës, formës dhe se sa magnetik ishin këto skorje. Përzgjedhja e kampionëve u bë duke parë ndonjë veçori dalluese (të përmendura më poshtë për secilin kampion) brenda grupit. Në vëzhgimin e parë skorjet kishin karakter vullkanik. Dimensionet e tyre variojnë me diametër nga 5 cm deri në 15 cm.



Figura 38. Pamja e jashtme; lart skorja Mërqi 1, poshtë majtas skorja Mërqi 1 së bashku me copat e ndara prej saj, të përgatitura për tu vëzhguar me mikroskop optik dhe poshtë djathtas skorja Mërqi 2. Çdo katror në shkallë = 1 cm.

Sipërfaqja e tyre ishte plan konvekse dhe pjesërisht e lëmuar, karakteristike kjo për skorjet që dilnin jashtë furrave. Sipërfaqja e lëmuar është karakteristike gjithashtu dhe për skorjet të cilat ishin nënshtruar temperaturave të larta (Bachmann, 1982). Skorjet, të cilat janë pjesë e

grupimit të emërtuar si Mërqi 1, kanë sipërfaqe të lëmuar me ngjyrë kafe të errët në gri të errët. Skorjet e grupimit Mërqi 2 karakterizohen nga ngjyra gri në blu me shkëlqim, ku të pranishëm në sipërfaqen e tyre shihen dhe disa kokrriza rëre apo guralecë. Pas shkatërrimit të këtyre skorjeve, me ndihmën e stereomikroskopit u pa brendësia e këtyre skorjeve. Skorjet Mërqi 1 karakterizohen nga numri i madh i poreve, nga ngjyra e zezë në brendësi si dhe shihen të pranishme kokrriza të hekurit metalik të cilat dalin më shumë në pah pas procesit të polirimit të këtyre kampionëve. Për shkak të përmbajtjes së tyre të lartë të silikateve të hekurit, skorjet nga shkrirja e metaleve priren të jenë gri në të zezë ose të errëta në sipërfaqet e ekspozuara (Bachmann,1982). Tek skorjet Mërqi 2, numri i poreve si dhe dimensionet e tyre janë më të mëdha, nuk shihet prania e kokrrizave metalike dhe ngjyra e brendësisë së këtyre skorjeve është gri në blu me shkëlqim.

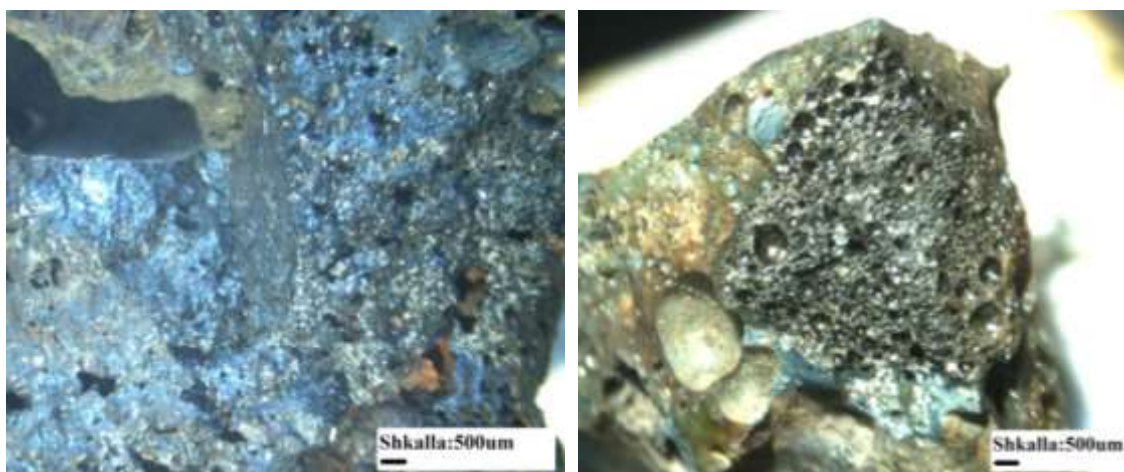


Figura 39. Fotot e marrë me stereomikroskop të brendësive të skorjeve Mërqi 1 në të majtë dhe skorjes Mërqi 2 në të djathtë.

Prania e kokrrizave të hekurit në brendësi të këtyre skorjeve, e paraqitur me elips në figurën më poshtë, tregon se këto skorje janë pre-moderne, pasi skorjet moderne nuk përmbajnë kokrriza të hekurit metalik. Me magnet u provuan se disa prej tyre ishin shumë magnetike, konkretisht skorjet Mërqi 1. Ndërsa disa të tjera, të cilat u futën në grupin e skorjeve Mërqi 2, nuk ishin magnetike, madje shumë të lehta në peshë krahasuar me të tjerat.



Figura 40. Pamje e marrë me stereomikroskop e një sipërfaqe të poleruar të skorjes Mërq 1. E qarkuar me elips është kokrriza me shkëlqim metalik e hekurit.

4.1.2 Qukës

Skorjet e mbledhura iu nënshtruan studimit makroskopik sapo arritën në laborator si fotografimi i tyre, forma e tyre, ngjyra, vetitë magnetike etj, në bazë të të cilave u bë klasifikimi i tyre në 5 grupe. Për secilin nga grupet u zgjodh një skorje përfaqësuese e cila ju nënshtrua studimit kimik, fazor etj. Këto grupe u emërtuan si, Qukës 1, 2, 3, 4, 5 për lehtësi studimi.

Këto skorje ndryshe nga skorjet e gjetura në vendbanimet e tjera kishin forma të ndryshme si nga ato ovale apo në formë keku dhe nga ato në formë të çrregullt me maja dhe me zgavra të shumta. Sipërfaqja e tyre ishte e lëmuar në disa skorje dhe në disa të tjera jo. Vetitë magnetike të tyre luhateshin nga ato shumë magnetike si tek skorja Qukës 1 deri tek ato jo magnetike tek skorja Qukës 2. Ndërsa tek skorjet Qukës 3,4 dhe 5 vetitë magnetike ishin të pranishme por më pak se ato të skorjes Qukës 1 dhe më shumë se ato të skorjes Qukës 2. Tek skorja Qukës 1 shihet ngjyra në gri të errët në sipërfaqe dhe e zezë nga brënda. Gjatë bluarjes së këtij kampioni për qëllim analizimi dolën disa kokrriza metalike të cilat nuk bluheshin. Përmasat e këtyre kokrrizave arrinin me diametër 2 cm. Këto kokrriza së bashku me kampionët e skorjeve iu nënshtruan analizave më të specifikuara të cilat do të paraqiten në materialin në vazhdim. Tek skorja Qukës 2 karakteristike ishte ngjyra e saj në gri e hapur nga jashtë dhe në të bardhë nga brenda. Kjo skorje ishte jo magnetike. Tek skorjet e tjera Qukës 3, 4 dhe 5 sipërfaqja e jashtme e tyre ishte në kafe të errët, në brendësi ishte në gri në të zezë. Në këto skorje shihen dhe ndikimet klimatike. Më poshtë paraqiten fotot kampionët e skorjeve të gjetura në sitin e Qukësit.

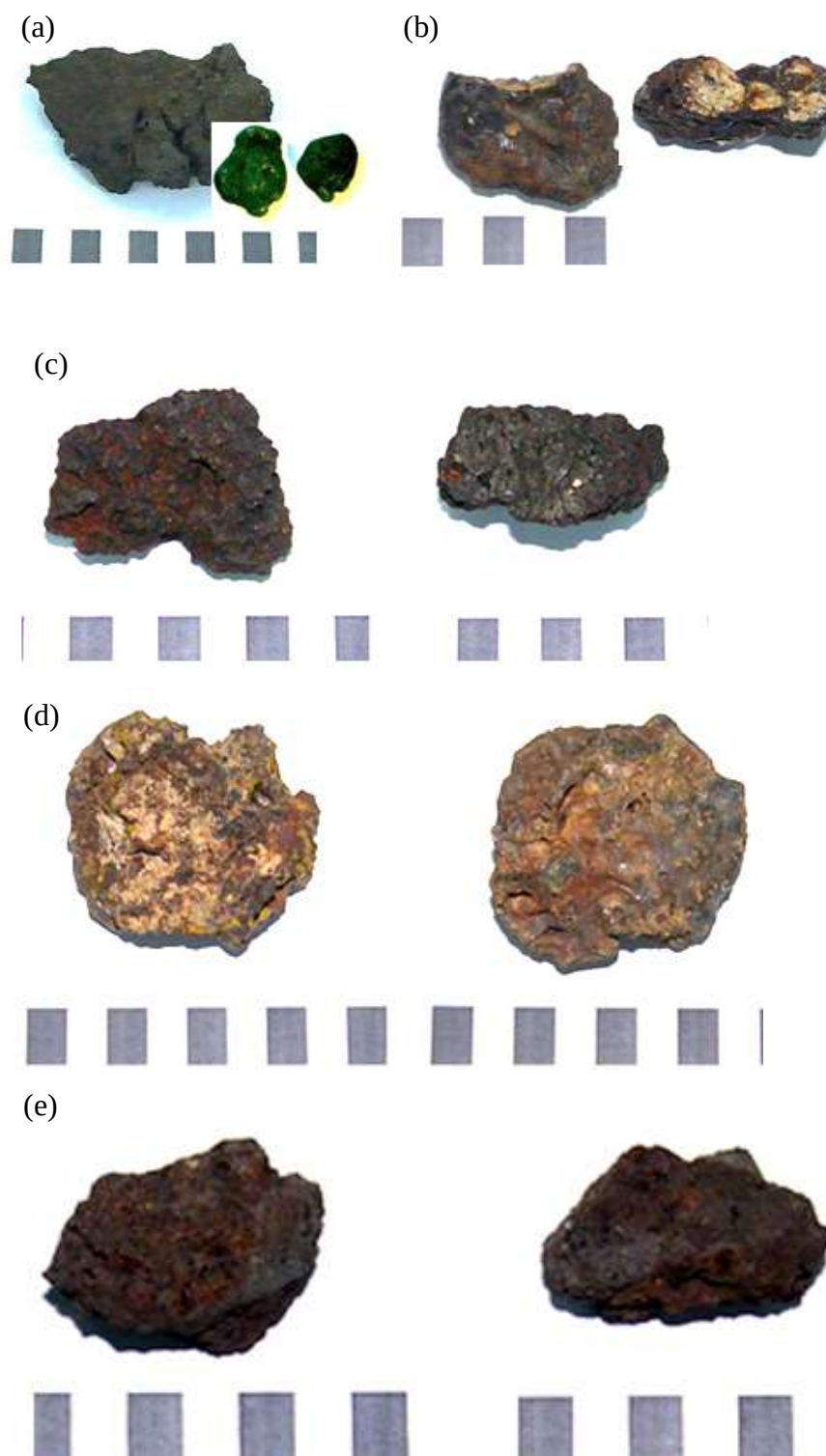


Figura 41. Kampionët e skorjeve të gjetura në e Qukës: a) kampioni Qukës 1 së bashku me kokrrizat metalike të dala gjatë bluarjes së kampionit. Përmasat e këtyre kokrrizave varionin nga milimetrike deri me diametër afro 2 cm. b) kampioni Qukës 2 në pamje ballore dhe tërthore, c) kampioni Qukës 3 nga para dhe mbrapa, d) kampioni Qukës 4 nga para dhe mbrapa, e) kampioni Qukës 5 nga para dhe mbrapa. Çdo katror në shkallë=1cm.

4.2 Matja e densitetit të skorjeve.

Matja e densitetit është bërë duke përdorur metodën e peshimit të dyfishtë me ndihmën e një peshore analitike. Kampionët u peshuan fillimisht në ajër, më pas u peshuan të zhytura në ujë. Gjatë peshimit të kampionëve të skorjeve në ujë, patëm kujdes që skorja të lagej mire me ujë, në mënyrë që të mos ketë fluska ajri rreth trupit, për shkak të zgavrave të shumta prezentë në to. Secili nga kampionet e skorjeve, diametrat e të cilëve variojnë nga 3 deri në 5 cm dhe trashësi nga 1.5 deri në 7 cm, janë ndarë në 4 pjesë të cilave u është matur densiteti. Më poshtë janë paraqitur densitetet e matura për secilën nga skorjet si dhe mesatarja e tyre. Siç shihet nga vlerat e densiteteve të llogaritur, skorjet e gjetura në Qukës kanë densitetet më të lartë si pasojë e kokrrizave metalike të gjetura gjatë bluarjes. Prania e kokrrizave të hekurit tregon që këto skorje janë antike, pasi tek skorjet moderne nuk vërehet të ketë prani kokrrizash hekuri. Sipas Baschmanit densiteti i skorjeve mesatarisht është $3 - 5 \text{ gr/cm}^3$ (Bachmann, 1982).

Tabela 3: Densitet e matura (gr/cm^3) për skorjet e gjetura dhe vetitë magnetike.

Densitetet gr/cm^3								
Periudha	Antike e vonë			Fundi epokës së bronzit - fillimi epokës së hekurit				
	Mërq 1.1	Mërq 1.2	Mërq 2	Qukës 1	Qukës 2	Qukës 3	Qukës 4	Qukës 5
Kampioni 1	3.54	3.57	1.80	5.54	2.37	3.47	2.36	3.66
Kampioni 2	3.14	3.58	1.97	5.75	2.38	3.21	3.05	3.84
Kampioni 3	3.72	4.30	2.26	5.90	2.40	4.01	3.43	3.87
Kampioni 4	2.91	3.92	2.63	5.60	2.37	3.62	3.51	3.9
Mesatarja	3.30	3.84	2.16	5.69	2.37	3.60	3.10	3.81
Vetitë magnetike	++	+	-	++	-	+	+	+

Ku: - jo magnetik, + pak magnetik, ++ shumë magnetik . Vetitë magnetike të skorjeve përcaktohen sipas tërheqjes së tyre nga magneti i zakonshëm.

4.3 Analizat kimike

Përbërja kimike e skorjeve mund të zbulojë shumë informacion të rëndësishëm në lidhje me procesin e shkrirjes dhe XRF është mjeti më i zakonshëm i përdorur për këtë qëllim. Hauptmann (Hauptmann, 2007) deklaroi se përmes njohjes së përbërjes të skorjeve, mund të zbulohen katër parametrat e shkrirjes. Ata janë përbërja, temperatura e shkrirjes, atmosfera e gazit dhe reaksionet kinetike. Përveç kësaj, përbërja e skorjeve mund të përcaktojë metalin e shkrirë dhe të sigurojë informacion në lidhje me mineralin e përdorur. Në fazën e hershme të shkrirjes, zakonisht ndarja midis metaleve të shkrirë dhe skorjeve nuk ishte e plotë. Elementet e skorjeve mund të jenë tregues për llojin e xeherorit të përdorur në procesin e shkrirjes (Hauptmann, 2007). Për shembull, prania e squfurit zakonisht sugjeron se minerali i përdorur është sulfidik (Bachmann, 1982).

Skorjet janë materialet më të pasura lidhur me metalurgjinë, të cilat i kanë mbijetuar kohës dhe shkatërrimit. Skorjet antike janë thjeshtë miksimet e komponentëve të hekurit dy dhe tre valente. Skorjet e hershme përmbanin komponent të njohur si spinelë, d.m.th. okside metalesh dy dhe tre valente, si Fe, Al, Mn etj. Ndër spinelët e gjendur më shpesh tek skorjet është magnetiti, Fe_3O_4 . Analizat kimike të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 janë paraqitur në tabelën e mëposhtme. Metodatat e përdorura për llogaritjen e përbërjeve kimike të këtyre skorjeve janë përshkruar në kapitullin e katërt. Hekuri është llogaritur si total Fe si dhe hekur dy dhe tre valent.

Tabela 4. Analizat kimike të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 të matura me metodat klasike.

Emërtimi i kampionit	Përmbajtja e elementëve në %									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Fe	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	FeO
Qukës 1	15.66	0.34	2.30	28.97	58.78	2.30	0.01	0.02	0.07	49.5
Mërqi 1	10.48	0.23	2.70	65.68	61.62	0.56	0.20	0.30	0.10	20.16

Nga analizat kimike të realizuara shihet se si FeO dhe SiO_2 janë mbizotërues në skorjet e analizuara, kjo tregon se skorjet janë skorje metalurgjike dhe të prodhuara gjatë procesit të përpunimit të hekurit blumer (Tylecote, 1987; Kaunas, 2003). Përmbajtja e oksidit të fosforit

është e vogël 0.07-0.10. Gjithsesi prania e fosforit sadopak është tregues i skorjeve antike pasi skorjet moderne nuk përmbajnë fosfor (Bachmann, 1982).

Përmbajtja e lartë e FeO tek skorja Qukës është tregues dhe i temperaturës së ulët të përdorur në furra, gjë e cila tregon një teknologji më të hershme të prodhimit të hekurit në këto zona krahasuar me skorjet e gjetura në Mërq. Në temperatura të larta dhe në reduktim të fuqishëm të gazit CO/CO₂, fazat metalike karburizohen dhe për korespondencë skorja varfërohet me FeO. Nëse skorja është e varfër me FeO komponentët e tjerë të oksideve si MnO, Al₂O₃, P₂O₅ e të tjerë do jenë më të mëdha, por raporti i tyre mbetet i njëjtë pasi asnjë nga këto okside nuk mund të reduktohet apo të zhduket në fazën metalike. Nuk kanë shumë rëndësi vlerat absolute të tyre sepse ato janë rrjedhojë e kushteve kalimtare të operimit në furra, por raportet e këtyre oksideve sepse janë karakteristike e sasisë në furrë, kushteve të mineralit lokal dhe lëndës djegëse (Buchwald & Wiel, 1998).

Duke përdorur metodën e sugjeruar nga Bachmann, u llogarit indeksi i baziciteti (formula 7, faqe 47) dhe indeksi i viskoziteti (formula 8, faqe 48) i skorjeve Qukës 1 dhe Mërq 1. Për Qukës 1 indeksi i bazicitetit si dhe ai i viskozitetit nga llogaritjet na dolën të barabartë respektivisht 0.14 dhe 2.89, ndërsa për skorjen Mërq 1 indeksi i bazicitetit dhe ai i viskozitetit nga llogaritjet janë të barabartë respektivisht me 0.05 dhe 1.6. Sa më i ulët indeksi i viskozitetit aq më i lartë është viskoziteti. Për ndarjen sa më të mirë të metalit nga skorja, skorja duhet të ketë viskozitet të ulët. Skorjet fajalite me temperaturë të ulët shkrirje kanë një indeks viskoziteti të lartë (viskozitet të ulët). Densiteti i ulët kur FeO është i ulët dhe poroziteti është i lartë.

Tabela 5. Tabelë përmbledhëse për skorjet Mërq 1 dhe Qukës 1 (krahasimi i temperaturave është bërë në lidhje me njëra tjetrën).

Emërtimi	Densiteti (gr/cm ³)	FeO (%)	Indeksi i viskozitetit	Indeksi i bazicitetit	Temperatura shkrirjes
Mërq 1	3.30	20.16	1.6	0.05	më e lartë
Qukës 1	5.69	49.50	2,89	0.14	më e ulët

Analizat me floureshencë me rreze X (XRF) të skorjeve

Analizat kimike e skorjeve varen nga përbërja e mineraleve të disponueshëm, flukset dhe nga funksionimi efikas i furrave. Përbërja kimike ndikon direkt në viskozitetin e skorjeve por edhe në shpejtësinë e kristalizimit të tyre gjatë ftohjes. Gjithashtu ftohja e skorjeve është e rëndësishme. Nëse skorjet ftohen shpejt pas daljes nga furra, tentojnë të formojnë një material jo kristalin, qelq, ndërsa ftohja e ngadaltë çon në kristalizimin e një numri mineralesh (Lewis, 1982). Skorjet u analizuan me floureshencë me rreze X (XRF). Me poshtë në tabelën 6 janë paraqitur rezultatet për secilin nga kampionët. Sipas rezultateve të paraqitura më poshtë skorja Mërqi 1, ka vlerën në përqindje peshe më të lartë të hekurit se tek kampionët e tjerë. Kampionët jo magnetike, Mërqi 2 dhe Qukës 2, kanë përmbajtje shumë të vogël të hekurit. Kjo gjë shihet nga analizat e paraqitura në tabelën e mëposhtme por dhe analizat e tjera të cilat do të paraqiten në vazhdim të këtij studimi. Në këto kampion karakteristik janë kokrriza rëre, guralec të vegjël apo përmbajtje të ndryshme nga furrat dhe lënda djegëse. Elementet kimik si K, Ca dhe Mn janë karakteristikë e lëndës djegëse dhe e furrës. Elementet e tjerë si Cu, Zn, As e të tjerë tek skorjet janë shumë të vegjël, ato shprehen në ppm ku $1\text{ppm}=0.0001\%$. Gabimi eksperimental i përqendrimeve, i shprehur si devijimi standard relativ, është 6-12% për elementë të mëdhenj, ndërsa për elementë të vegjël ai është midis 10 - 20%.

Në figurën 42 shihen tre grupime të shpërndarjeve të skorjeve, respektivisht në grupin e parë skorje me përmbajtje të lartë hekuri dhe shumë magnetike. Në grupin e dytë ndodhen skorje me përmbajtje më të vogël hekuri por më të lartë Ti, ku karakteristik e tyre është se ato janë pak magnetike dhe në grupin e tretë bëjnë pjesë skorje me përmbajtje të ulët hekuri dhe jo magnetikë. Një karakteristikë e këtyre skorjeve është përmbajtja e ulët e manganit apo mos përmbajtja aspak e tij. Kjo mund të jetë rezultat i mineralit të përdorur, gjë e cila shihet edhe tek objektet prej hekuri të cilat janë pjesë e këtij studimi.

Tabela 6. Përbërja kimike e skorjeve analizuar me XRF. Matrica vlerësuese: O, Si që plotëson 100%. Njësia matëse është ppm, ku 1pp=0.0001 %; (- tregon elementi nuk është detektuar).

Kampionet e skorjeve të analizuara								
Elem. kimik	Mërqi	Mërqi	Mërqi	Qukës	Qukës	Qukës	Qukës	Qukës
	1.1	2	1.2	1	2	3	4	5
Densiteti (gr/cm ³)	3.3	2.16	3.84	5.69	2.37	3.6	3.1	3.81
K %	0.3%	2.7%	0.7%	0.8%	3.1%	1.6%	2%	0.9%
Ca %	0.5%	3.8%	0.3%	2.4%	0.5%	4.1%	3.8%	4.7%
Ti %	0.1%	0.3%	0.1%	0.1%	0.1%	0.8%	0.4%	0.1%
Mn %	0.6%	2.6%	0.7%	-	0.0%	0.1%	0.1%	-
Fe %	51.4%	8.1%	47.4%	48.2%	7.1%	39.3%	26.6%	49.4%
Cu ppm	258.7	79.7	37.4	78.6	35.7	27.1	47.2	46.7
Zn ppm	71.5	47.2	42.0	44.8	74.2	-	17.1	6.4
As ppm	253.8	-	68.5	-	-	-	-	-
Br ppm	6.9	-	6.1	-	-	5.3	-	5.3
Rb ppm	5.9	67.2	26.9	12.1	435.3	42.9	66.0	9.3
Sr ppm	21.3	182.1	35.9	27.2	24.0	214.2	159.9	29.0
Pb ppm	-	-	18.2	-		16.0	-	-
Ga ppm	-	14.0	26.7	-	37.3	15.5	12.9	18.9
Y ppm	-	14.1	-	-	38.1	16.9	11.0	-
V ppm	-	-	-	-	-	-	433.3	135.7
Cr ppm	-	497.7	-	75.0	86.8	-	263.0	228.8
Ni ppm	-	127.5	-	-	36.8	-	46.5	30.1
Zr ppm	-	-	-	-	172.8	165.8	90.9	216.3

Më poshtë paraqiten varësia e %Ti nga % Fe dhe e % Mn nga %Fe.

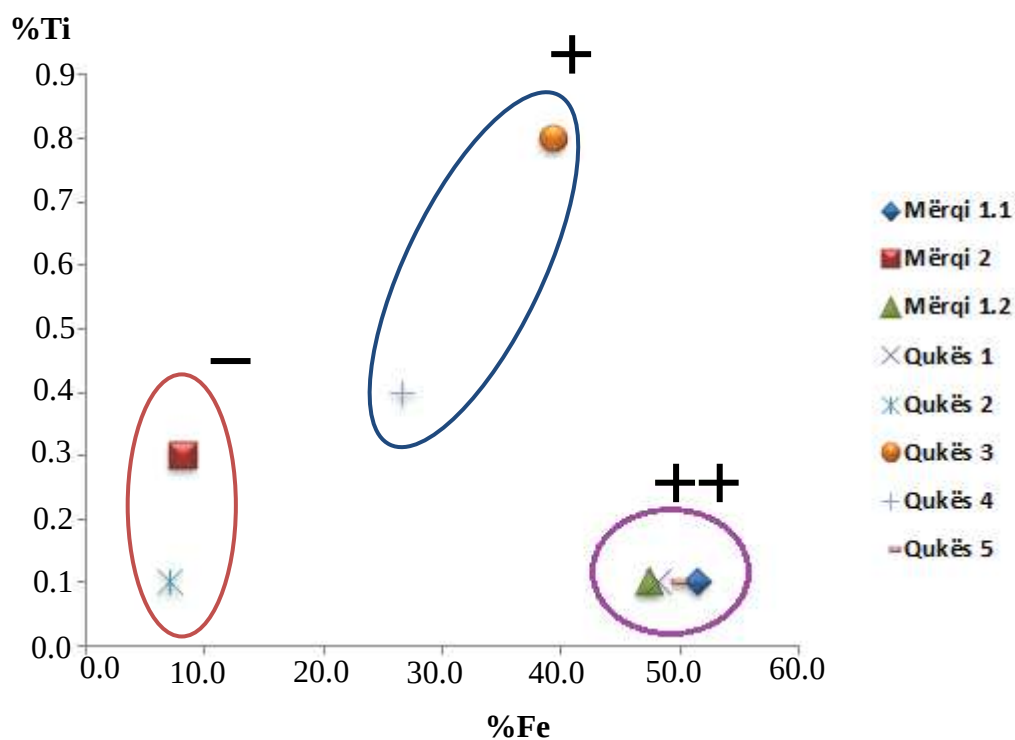


Figura 42. Varësia e % Ti nga %Fe për kampionet e skorjeve të studiuara (-jo magnetik, + pak magnetik, ++ shumë magnetik).

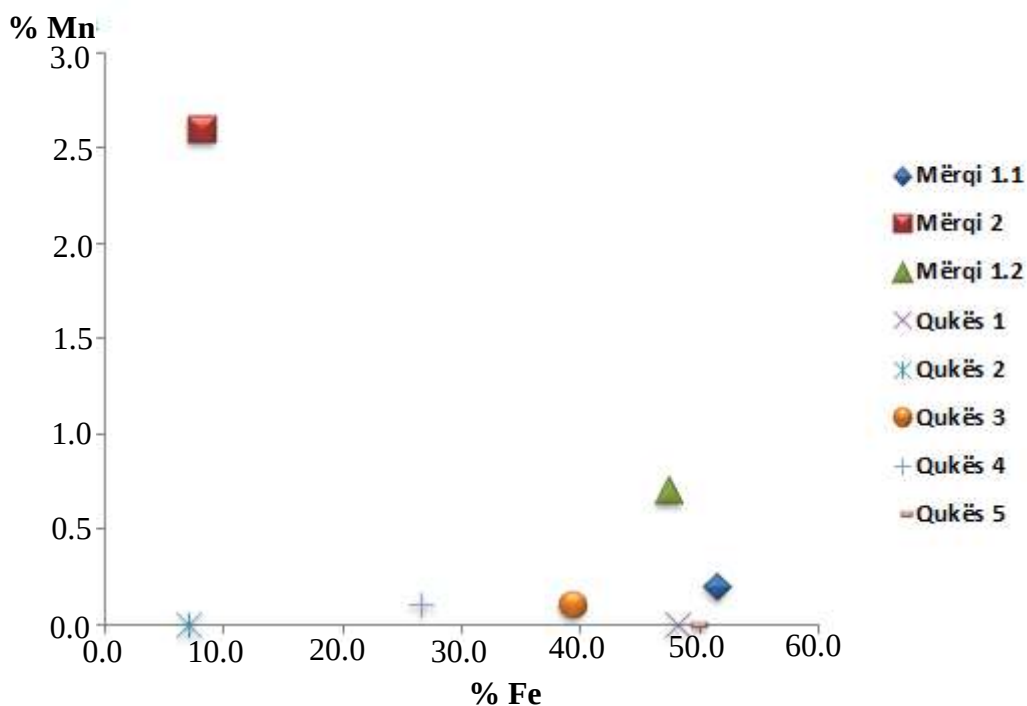


Figura 43. Varësia e % Mn nga %Fe për kampionët e skorjeve të studiuara.

Analizat e tjera do na japin një ide sa më të konsoliduar rreth klasifikimit të këtyre skorjeve të studiuara.

4.4 Analizat fazore të skorjeve

Skorjet janë me bazë silikate. Përzierjet e komponimeve të tjera (okside, metale, etj) janë më shpesh të pranishme se sa mungojnë. Teknika të ndryshme identifikimi janë përdorur tek skorjet antike për të zbuluar një numër të madh fazash apo mineralesh. Në këtë studim janë përdorur tre teknika: analiza e difraksionit të rrezeve X (XRD), mikroskopia optike, mikroskopi elektronik me skanim (SEM) dhe analiza kimike u llogarit me anë të EDAX (Bachmann, 1982)

Silikatet kryesore tek skorjet e hekurit mund të klasifikohen me anë të raportit ndërmjet oksideve të metalit (MeO) dhe atyre të silicit (SiO_2). Silikatet kryesore janë:

-Kuarci dhe modifikuesi i tij në temperaturë të lartë kristobalit, SiO_2 , janë prezent vetëm tek skorjet me përmbajtje të lartë silici së bashku me fajalitin, piroksenin, etj. Në qoftë se fazat e SiO_2 do të ndodhen së bashku me oksidet si magnetiti dhe spinelet e tjerë, reaksionet e formimit të silikateve do të parandaloheshin nga temperatura e pamjaftueshme nga ndërprerja e procesit të shkrirjes, etj.

-Fajaliti= Fe_2SiO_4 ose 2FeOSiO_2 është e vetmja përbërje reale ekzistuese në sistemin binar FeO-SiO_2 . Faza FeSiO_3 , teorikisht Fe-piroksen, është jo stabël. Sasi të vogla CaO mund të ndërfiten tek fajaliti. Përmbajtja e lartë e CaO do të çonte në formimin e mineraleve, pjesë e grupit monticellite, MgCaSiO_4 ose Fe CaSiO_4 apo MnCaSiO_4 . Fajaliti në të gjithë varietetet e tij është një nga mineralet më të zakonshëm tek skorjet e hekurit.

-Monticellite= $(\text{Fe, Mg, Mn})\text{CaSiO}_4$ ndodhet tek skorjet me përmbajtje të ulët SiO_2 dhe përmbajtje të lartë CaO , p.sh. tek skorjet e plumbit.

-Kirschsteinite= CaFeSiO_4 ashtu si dhe monticellit, janë silikate ngjyrë gri pjesë e grupit olivine, të cilët kanë celula elementare ortorombike.

-Pyroksen= $(\text{Fe, Mg, Mn})\text{O.CaO.2SiO}_2$ është i zakonshëm tek skorjet metalike. Pyroksenet janë shumë rrallë të pranishëm si fazë silikate, ato janë më së shumti të lidhur me ortosilikatet si fajaliti.

Qelqet tek skorjet metalike janë konsideruar nga Morton dhe Wingrove (1969) të jenë në përgjithësi si përbërje anorthite. Tek skorjet e hekurit qelqe të tjera me raporte molare $\text{FeO}:\text{SiO}_2$ në vlera 1:1.12 ndodhen në formën e pyroksenit dhe fajalitit. Qelqet formohen nëse skorja në gjendje të shkrirë ftohet shpejt.

Pas silikateve, oksidet janë përbërjet më të rëndësishme të skorjeve.

-Wustiti= FeO , është një mineral i zakonshëm tek skorjet e blumerit, por gjithashtu ai është i pranishëm tek skorjet e hekurit, bakrit dhe plumbit.

-Magnetiti= Fe_3O_4 , është një oksid hekuri i cili përmban hekurin dy dhe tre valent së bashku. Hekuri dy valent mund të zëvendësohet pjesërisht nga Mg, Mn dhe Zn dhe nga ai tre valent.

Analiza me difraksion të rrezeve X (XRD) të skorjeve

Analiza me difraksion të rrezeve X (XRD) u përdor për të karakterizuar mineralogjinë e skorjeve. Tabela 7 tregon që mineralet që dominonin në formimin e skorjeve janë fajaliti dhe wustiti. Me metodën Rietveld u llogarit sasia e kristalinitetit të këtyre skorjeve dhe ajo amorge në përqindje. Si standard për analizim u përdor 20% ZnO . Mëposhtë paraqitet difraktograma me rreze X e skorjes Qukës 1 (figura 44), ndërsa difraktograma me rreze X për kampionët e tjerë paraqiten në shtojcë.

Shihet se fazat kryesore të vëzhguara nga analizimi me XRD të këtyre skorjeve janë, fajaliti, wustiti, magnetiti, kirschsteinite, goethite dhe anëtarë të grupit të kuarcit. Predominant tek këto skorje janë kristalet fajalitike dhe wustiti. Kuarci ishte prezent kryesisht tek skorjet jo magnetike dhe i vendosur jo vetëm në sipërfaqe por dhe në brendësi të skorjeve. Wustiti është shumë magnetik, më magnetik se sa magnetiti. Prezenca e tyre në skorjet Mërqi 1, Qukës 1, Qukës 3 dhe Qukës 5 shpjegon vetitë magnetike të skorjeve. Prania e magnetitit tek skorjet Mërqi 1, Qukës 1 dhe Qukës 5 shpjegon ngjyrën e zezë që kanë këto skorje në brendësi. Skorja Qukës 2, e cila nuk është magnetike, karakterizohet nga ngjyra e bardhë në brendësi që është si rezultat i përmbajtjes së lartë të kuarcit.

Vihet re se skorjet e gjetura në Qukës janë më kristaline se ato të gjetura në Mërqi. Nga vëzhgimi se sa kristalin dhe sa amorf janë ato, mund ti klasifikojmë si skorje të ftohura shpejtë (Mërqi 1, Mërqi 2, Qukës 1 dhe Qukës 2) dhe skorje me ftohje të ngadaltë (Qukës 3, Qukës 4 dhe Qukës 5).

Tabela 7. Përbërja mineralogjike e skorjeve të gjetura në Mërqi dhe Qukës sipas XRD.

Analiza fazore sasiore me difraksion të rrezeve X									
Kampion ët	Magnetit	Fajalite	Wustite	Kuarc	Kristobalit	Kirschste -inite,syn	Goethite	Kristalini te-ti %	Amorf %
Mërqi 1	5.08	6.78	-	-	-	-	5.51	17.37	82.63
Mërqi 2	-	-	-	12.10	3,23	-	-	15.32	84.68
Qukës 1	2.68	9.82	5.80	1.34	-	-	-	19.64	80.36
Qukës 2	-	-	-	23.91	5.43	-	-	29.35	70.65
Qukës 3	-	30.15	9.97	-	-	-	-	40.12	59.88
Qukës 4	-	40.44		2.21	5.88	-	-	48.53	51.47
Qukës 5	5.08	-	28.33	-	-	20.00	-	58.33	41.67

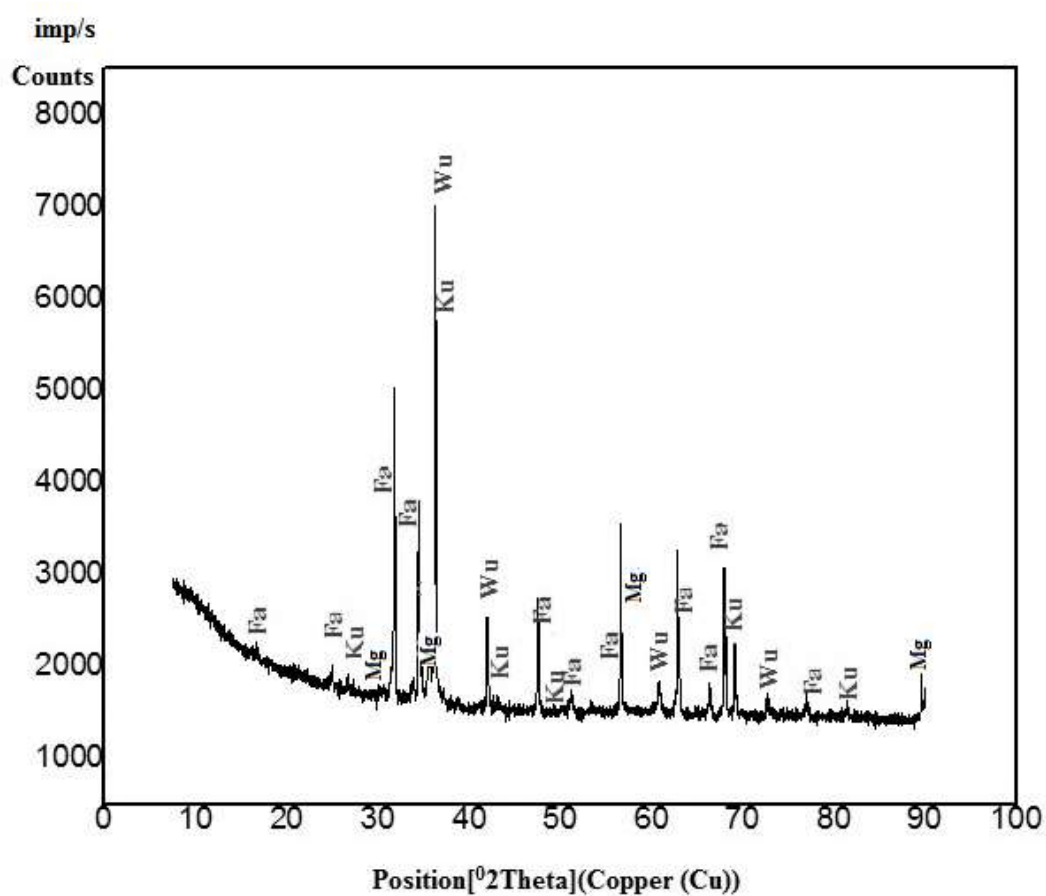


Figura 44. Tablloja e difraksionit te skorjes Qukës 1 (Fa=Fajalit, Wu=Wustit, Mg=Magnetit dhe Ku=Kuarç).

Faza kirschsteinite (CaFeSiO_4) është identifikuar tek skorja Qukës 5. Kjo fazë është një fazë e ndërmjetme ndërmjet wustitit - anortitit dhe ka përqindje të lartë të CaO . Analizat me XRF treguan se ky kampion ka përmbajtjen më të lartë të Ca . Sasia me madhe e Ca tek skorjet e Qukësit në krahasim me skorjet e gjetura në Mërqi tregon se sasia e lëndës djegëse e përdorur është më e madhe. Gjithashtu shihet si dhe nga analizat e skrojeve Mërqi 2, Qukës 2 dhe Qukës 4 me XRD, shihet prania e kristobalitit i cili është anëtar i grupit të kuarcit dhe formohet në temperatura të larta.

Diagrama ternare $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$

Të dhënat e përftuara nga analizat kimike të dy skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 u vendosen në diagramën ternare $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 45). Siç shihet nga diagrama ternare skorja me përmbajtje të lartë oksid hekuri (FeO) temperaturë shkrirje më të vogël (Friede et al, 1982). Skorjet Qukës 1 dhe ato Mërqi 1 nga përafrimi i vlerave themi se bëjnë pjesë në grupin e skorjeve wustite. Për analizim u përzgjedhën skorjet më magnetike nga secili grup i skorjeve prandaj dhe bëjnë pjesë në këtë grup. Nga analiza me XRD skorjet Qukes 3 dhe 4 janë shumë fajalitike plus dhe wustit, Qukës 1 dhe Mërqi 1 më pak fajalitike krahasuar me dy te parat. Me këto të dhëna po të vendoseshin në diagramën treshe të gjitha pikat do të binin tek zona fajalit wustit.

Krahasimi i shpërndarjes së përbërjeve të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 në sistemin $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, me shembujt e sugjeruar nga Kronz dhe Yalcin & Hauptmann, tregoi se skorjet Qukës 1 dhe Mërqi 1 ngjasojnë më shumë me skorje shkrirjeje. Metodat e tjera të realizuara për analizimin e këtyre skorjeve do ta kompletojnë këtë studim.

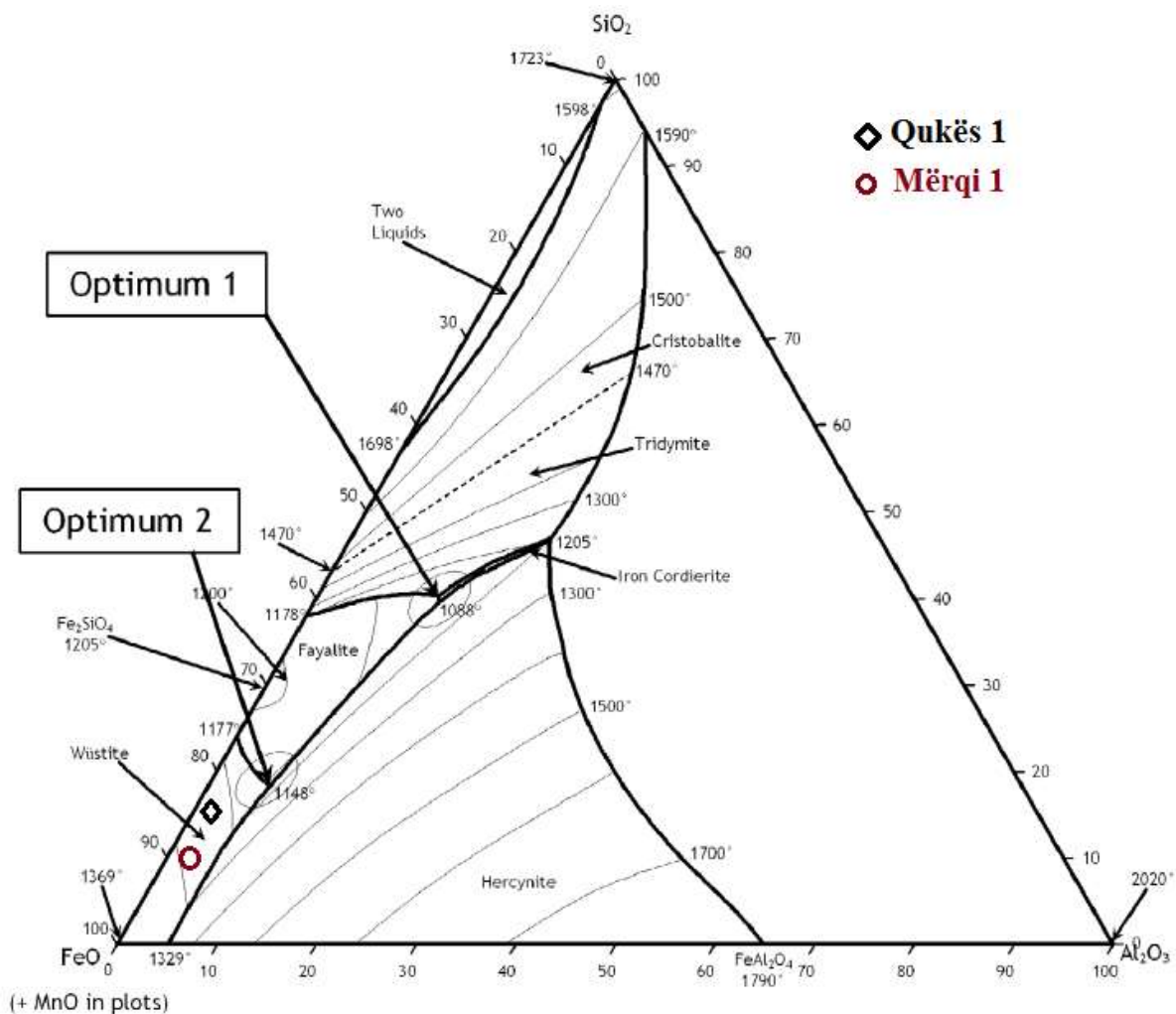


Figura 45. Shpërndarja e përbërjeve të skorjeve Qukës 1 dhe Mërqi 1 në sistemin $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cituar tek Rehren et al 2010. Përbërësit minor janë eliminuar ndërsa MnO i shtohet FeO total për të lejuar ndërtimin e diagramës ternare.

Analizimi i skorjeve Mërqi me mikroskopi optike dhe matja e mikrofortësisë Vickers.

Shumë herë vetitë fizike dhe në veçanti sjellja mekanike e një materiali varet nga mikrostruktura. Mikrostruktura është subjekt i vëzhgimeve mikroskopike, optike ose elektronike. Pas përgatitjes së mostrave të skorjeve, ato ju nënshtruan vëzhgimit me mikroskop metalografik me dritë të reflektuar dhe me dritë të polarizuar. Pas polirimit në disa prej tyre u vunë re kokrriza të hekurit metalik, të cilave ju mat mikrofortësia Vickers.

Tek mikrografitë e paraqitura më poshtë (figura 46), konkretisht (a) dhe (c) paraqiten strukturat e skorjeve Mërq 1. Nga mikrografitë shihet se në matricën qelqore dominojnë kristalet e fajalitit (me trashësi deri në 2 μ m) të shpërndara në formë të çrregullt. Fajalitet janë në formë gjilpërash trashësia e të cilave varet nga procesi i ftohjes së skorjes. Sa më e shpejtë të ketë qenë procesi i ftohjes aq me fine janë ato. Gjithashtu shihen të pranishme kristale wustiti si në formë nodulare tek skorja Mërq 1.1 dhe ato në formë dentritesh tek skorja Mërq 1.2 të cilat janë fine dhe të shpërndara. Nga analizimi i skorjeve Mërq 1.1, 1.2 duke i parë nga përmbajtja e ulët e MnO 0.6%-0.7%, nga prania e lartë e kristaleve të fajalitit, prania e dentriteve fine dhe homogjeniteti i mostrës na sugjerojnë që këto skorje janë skorje nga shkrirja dhe jo nga farkëtimi (Blakelock, 2014).

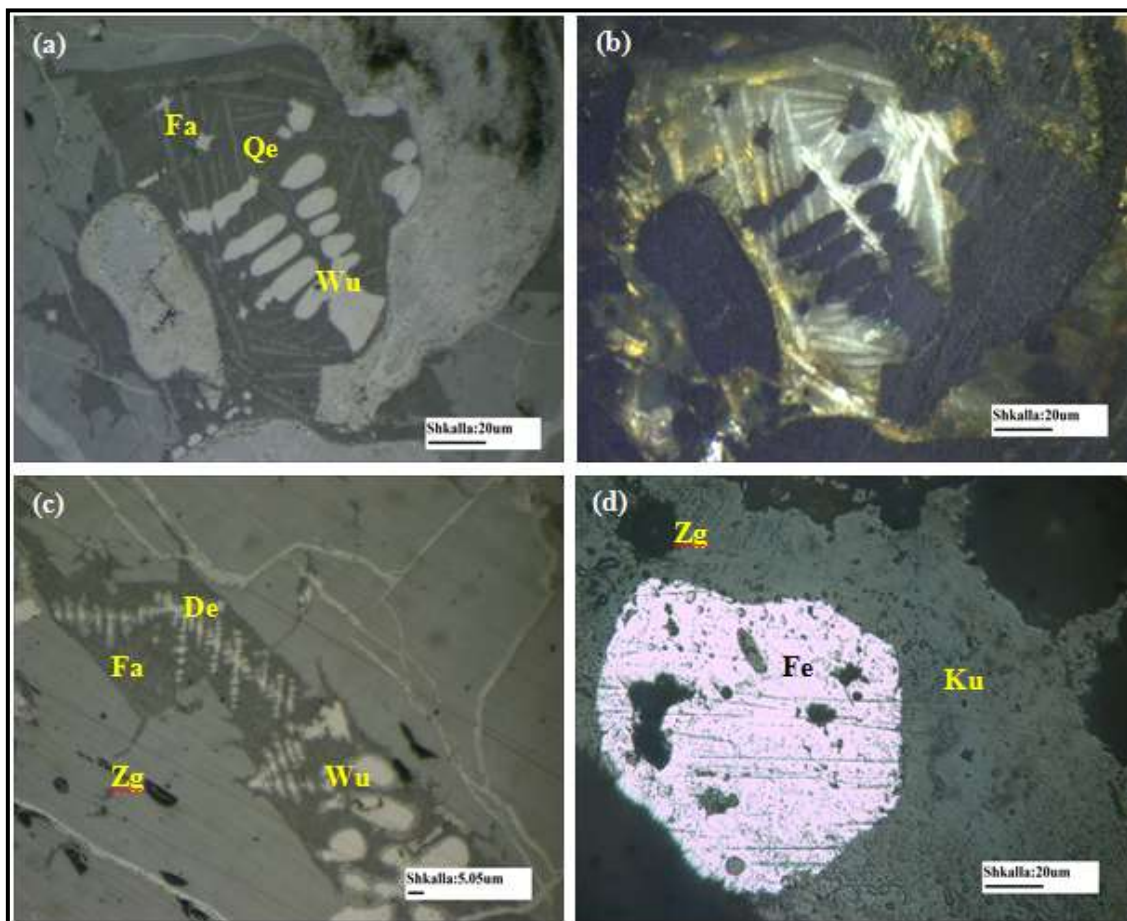


Figura 46. Mikrografitë e skorjeve; a) Mërq 1.1 me dritë të reflektuar, b) Mërq 1.1 me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar, c) Mërq 1.2 me dritë të reflektuar, d) Mërq 2 me dritë të reflektuar. Fe=hekur, Fa=Fajalit, Wu=Wustit, Qe=Matrica qelqore, Ku=Kuarc, Zg=Zgavra dhe De=Dentritet e wustitit.

Tek mikrostruktura e vëzhguar me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar (figura 46.b) në krahasim mikrostrukturën e vëzhguar me dritë të reflektuar (figura 46.a) vërehet që kristalet e

fajalitit duken të ndritëshme, ndërsa kristalet e wjustitit janë të errësuar. Kjo për arësye se fajaliti është i sistemit ortorombik, pra anizotropik; ndërsa wustiti është i sistemit kubik, pra izotropik. Mikrografia (d) në të cilën paraqitet struktura e skorjes Mërqi 2 nuk vihet re as prania e kristaleve të fajalitit apo wustitit. Nga vëzhgimi mikroskopik u pa prania e kokrrizave të hekuri me diametër mesatar $90\mu\text{m}$, të cilat ishin të rralla si dhe prania e madhe e kuarcit. Prania e shumtë e zgavrave ishte e pranishme tek të tre këto kampione, por tek ky kampion ato ishin më të shumta. Bazuar nga përmbajtja e $\text{Mn}=2.6\%$, $\text{Fe}=8.1\%$, prania e shumtë e kokrrizave të vogla rëre, densitetit mesatar 2.16 gr/cm^3 , analizës me XRD e cila jep kuarc dhe kristobalit si edhe nga mikrostruktura mund të themi që kjo skorje mund të jetë si pjesë e mbeturinave të furrës.

Skorjet iu nënshtruan matjes së mikrofortësisë Vickers pikërisht në zonën e kokrrizës metalike të hekurit e shfaqur mbas polirimit të mostrës. Vlerat e mikrofortësisë të matura luhateshin rreth 93 HV.

Më poshtë paraqitet një mikrografi (figura 47.a) e kësaj skorje në të cilën duken qartë fazat dhe gjurma e realizuar në sipërfaqen metalike (me ngjyrë të verdhë) si dhe mikrografia djathtas (figura 47.b) në të cilën tregohet mikrostruktura ferritike tek kokrriza metalike e gjetur tek skorja Mërqi 1 pas polirimit dhe atakimit me nital 2% për 60 sekonda. Duke u bazuar nga më lartë themi se kjo kokrrizë është me përmbajtje të ulët karboni.

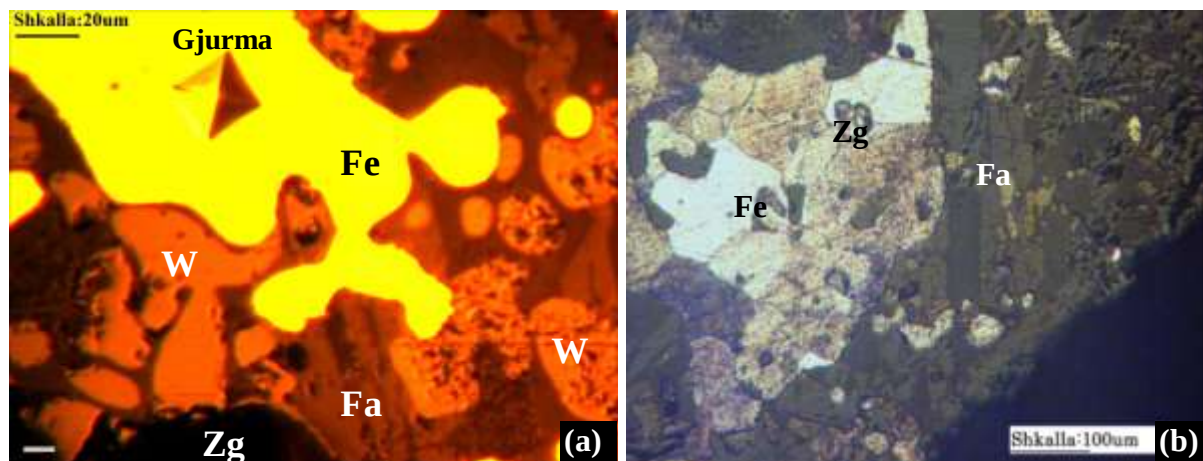
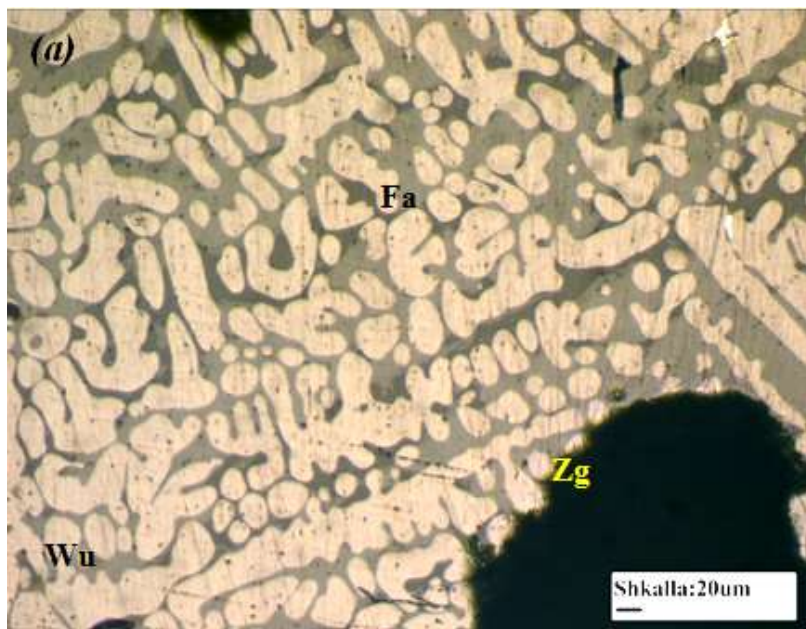


Figura 47. (a) Mikrografia e marrë me ndihmën e mikroskopit metalografik Metalloplan, me dritë të reflektuar, e skorjes Mërqi 1, pas matjes së mikrofortësisë Vickers në zonën e kokërrizës metalike të kësaj skorjeje. Rreth zonës metalike shihen qartë fazat prezente të skorjes. (b) Kokrriza ferriti të mëdha me çimentit fin në kufirin kokrrizor tek një kokrrizë metalike e parë me mikroskop optik pas polirimit dhe atakimit me 2% nital për 60 sekonda. Fa=Fajalit, Wu=Wustit, Fe=kokrrizë hekuri (zona që shkëlqen), Zg=Zgavra.

Analizimi i skorjeve Qukës me mikroskopi optike

Si dhe është treguar më lartë në përshkrimin e kampioneve në këtë zonë u morën në studim 5 kampione. Kampionët e zgjedhur mbas pastrimit, fotografimit dhe studimit makroskopik u shkatërruan, ku një pjesë e tyre u kthye në pluhur me qëllim analizimin me XRF dhe XRD të tyre dhe një copë u ruajt e u polirua me qëllim studimin mikroskopik. Gjatë optimit dhe pluhurizimit të kampionit Qukës 1 dolën disa kokrriza metalike dimensionet e të cilave arrinin deri në 2 cm. Këto kokrriza ju nënshtruan studimit paralelisht me kampionet e skorjeve të gjetura në Qukës. Nga studimi mikroskopik i këtyre kampioneve u vunë re mikrostrukturat e paraqitura në mikrografitë e mëposhtme.



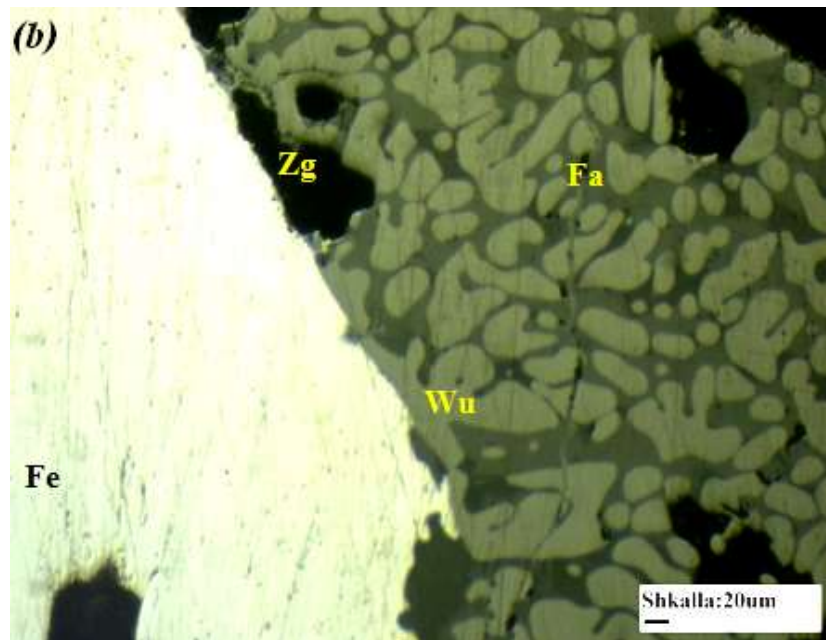


Figura 48. Mikrografitë e skorjes Qukës 1.a) dhe b) me dritë të reflektuar: Fa=fajalit (zona gri), Wu=vustit (zona gri e hapur), Zg=zgavra dhe Fe=kokrrizë hekuri (zona që shkëlqen).

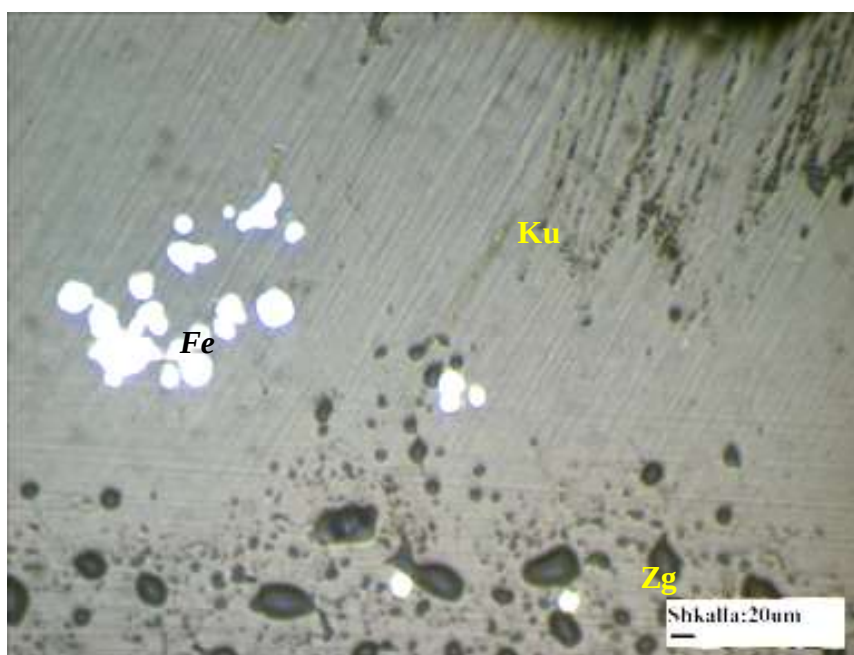


Figura 49. Mikrografitë e skorjes Qukës 2 me dritë të reflektuar: Ku=kuarc, Zg=zgavra dhe Fe=kokrrizë hekuri.

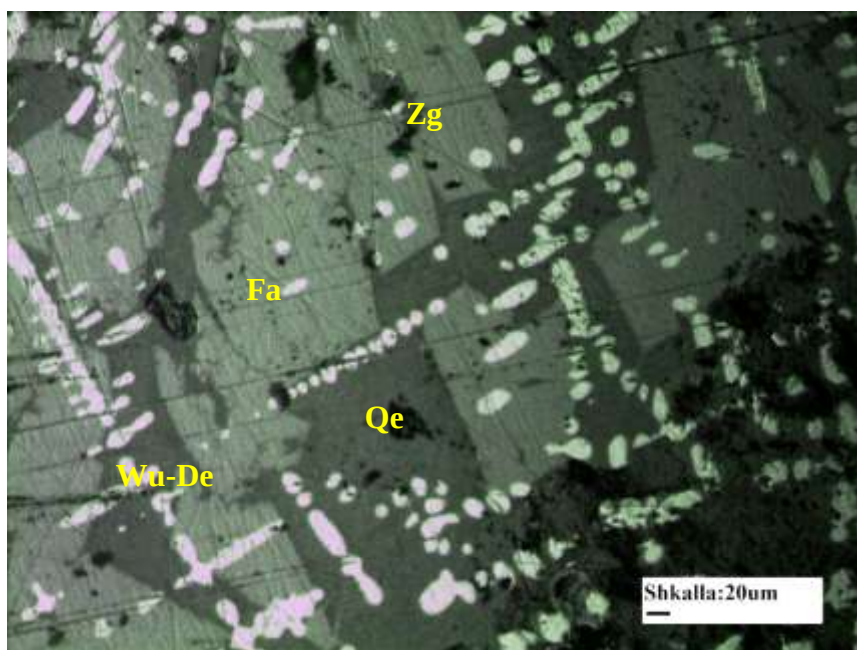


Figura 50. Mikrografitë e skorjes Qukës 3 me dritë të reflektuar: Fa=fajalit, Wu-De=dentrite wustiti, ,
Qe=matricë qelqore dhe Zg=zgavra

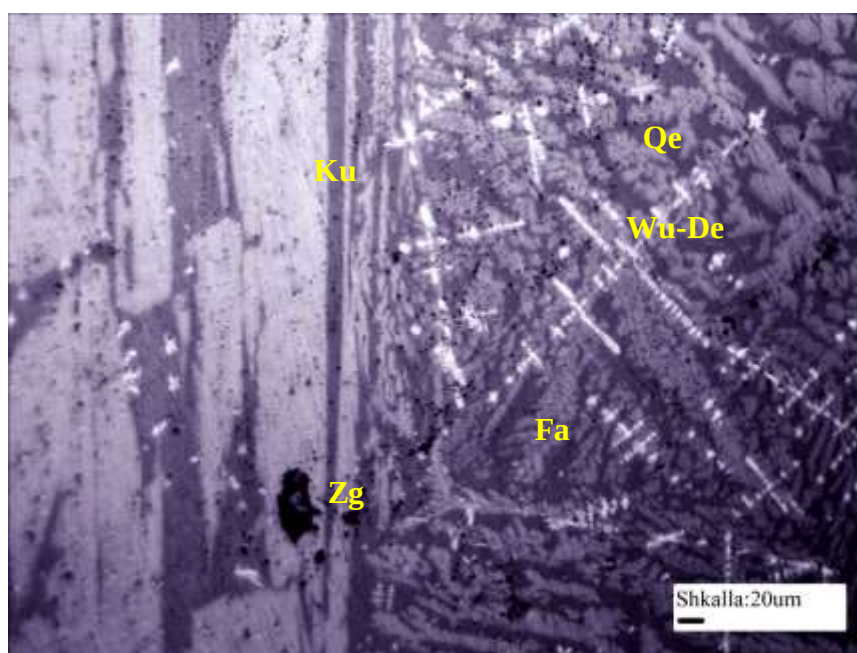


Figura 51. Mikrografitë e skorjes Qukës 4 me dritë të reflektuar: Fa=fajalit, Wu-De=dentrite wustiti, ,
Ku=kuarc, Qe=matrica qelqore dhe Zg=zgavra

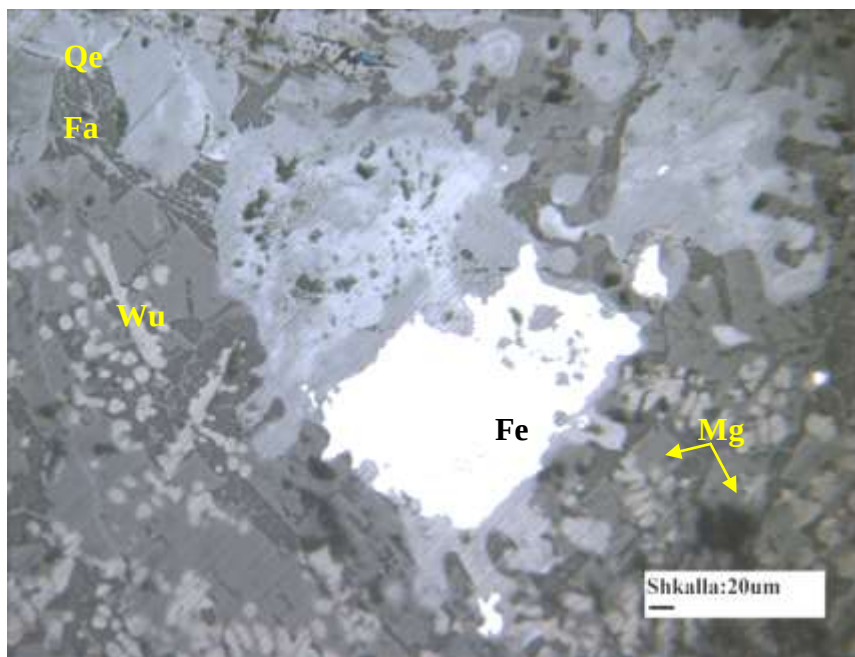


Figura 52. Mikrografitë e skorjes Qukës 5 me dritë të reflektuar: Fe=kokrrizë metalike, Wu=wustit, Qe=matricë qelqore Mg=magnetit (kristale në formë trapezi).

Figura 48, a dhe b, paraqet mikrostrukturën e kampionit Qukës 1 në të cilën shihet prania e shumtë e wustiteve, gjilpërave fajalitike, zgavrave dhe kokrrizave të hekurit metalik, të vendosura të gjitha këto mbi matricën qelqore. Pjesa më e madhe e sipërfaqes së kampionit është me wustit në formë nodulare dhe në formë dentritesh. Përmasat e wustiteve tek Qukës 1 (figura 48) janë më të mëdha krahasuar me ato të vëzhguar tek kampionet e tjera të gjetura në Qukës deri në 200 μm (figura 50, 51, 52). Gjithashtu shihen qartë se dhe përmasat e zgavrave janë të mëdha ku brenda të cilëve mund të ketë inkluzione nga lënda djegëse e përdorur. Shihet se prania e Mn tek skorjet e gjetura në Qukës pothuajse mungon (tabela 4 dhe tabela 6). Kjo mund të jetë karakteristik e mineralit të përdorur për këto skorje. Megjithatë, prania e pakët e manganit dhe e fosforit është karakteristikë për skorjet e përfutuara nga farkëtari, krahasuar me ato nga shkrirja të cilët e kanë përmbajtjen e këtyre elementeve më të lartë (Fröhlich et al, 1987; Thomsen, 1971). Prania e lartë e kokrrizave metalike tek skorjet tregon se skorjet janë antike dhe jo moderne, pasi skorjet moderne nuk përmbajnë kokrriza metalike. Trashësia e gjilpërave fajalitike është deri në 100 μm , kjo tregon se këto skorje janë ftohur avash dhe pranë furrës.

Tek mikrografia e skorjes Qukës 2 (figura 49) shihen disa kokrriza të hekurit (me diametër mesatar 20 μm), prania e kuarcit dhe prania e zgavrave. Në këtë kampion nuk shihet ndonjë gjë tjetër nga vëzhgimi me mikroskop optik. Kjo skorje është me përmbajtje më të ulët të

hekurit krahasuar me kampionët e tjerë (tabela 6). Ndryshe nga të tjerët ajo ka përmbajtje më të lartë të kaliumit. Ekziston mundësia që sasia e madhe e kuarcit në këtë skorje mund të vijë si rezultat i përdorimit të rërës si fluks gjatë procesit të prodhimit të hekurit.

Nga vëzhgimi mikroskopik i sipërfaqes së skorjes Qukës 3 (figura 50) u vërejt prania e dentriteve të wustiteve, por të vogla si madhësi krahasuar me skorjen Qukës 1. Shihet një shpërndarje uniforme e tyre. Zgavrat janë të pranishme por më të vogla në madhësi dhe më të shumta në numër. Gjithashtu të pranishme janë dhe kristalet e fajalitit trashësia e të cilave shkon deri në 260 μm .

Tek skorja Qukës 4 (figura 51), u vërejt prania e dy zonave të ndryshme brenda një mikrografie të studiuar. Në anën e majtë të mikrografisë u vërejt prania e dentriteve fine të wustitit (me trashësi deri në 10 μm) dhe e kristaleve të fajalitit (me trashësi deri në 40 μm). Në anën e djathtë të mikrografisë vihet re prania e një kokrrize të madhe kuarci dhe e disa dentritesh shumë të vogla wustitit nga 1 μm deri në 10 μm gjatësi. Kjo skorje nuk është shumë magnetike krahasuar me të tjerët, gjë e cila tregohet dhe nga prania e vogël e wustitit. Dimensionet e wustit janë të madhësive të ndryshme.

Nga studimi i morfologjisë së skorjes Qukës 5 (figura 52) me mikroskop optik u panë kokrriza hekuri (260 μm me 180 μm), kristalet e wustit dhe të magnetitit. Kristalet e wustit shihen të jenë jo uniforme si nga madhësia dhe shpërndarja. Në pjesën e sipërme të mikrografisë (mbi kokrrizën metalike) shihen kristalet e wustit të përmasave të mëdha nga 20 μm deri në 220 μm krahasuar më ato në pjesën e poshtme trashësia e të cilave është nga 1 μm deri në 20 μm . Ndryshe nga skorjet e tjera, këtu kristalet fajalitike janë shumë fine trashësia e tyre është mesatarisht 1 μm . Kokrriza e hekurit metalik shihet në qendër të kristalit të wustitit me gjatësi 260 μm dhe gjerësi 180 μm . Si përfundim mund të themi që mikrostruktura e kësaj skorje është jo homogjen.

Analiza me SEM-EDAX

Me ndihmën e kësaj metode u vrojtuan fazat mineralogjike tek skorjet, metali si dhe tek inkluzionet silikate në metal (konkretisht inkluzionet tek kokrriza metalike) si dhe mineralogjia e skorjeve. Temperatura dhe kushtet e punës dalin si rezultat i analizës së imazheve të mikrostrukturave. Rezultat e mara janë paraqitur në tabelën e mëposhtme nr. 8.

Mërqi 1

Më poshtë janë paraqitur mikrografitë e dy zonave të ndryshme të këtij kampioni dhe në secilën nga këto sipërfaqe janë analizuar 4 pika të veçanta. Ajo që vihet re menjëherë nga këto foto është një mos homogjenitet i këtij kampioni. Kristalet e wustit janë të shpërndara kudo në formë dhe në madhësi të ndryshme.

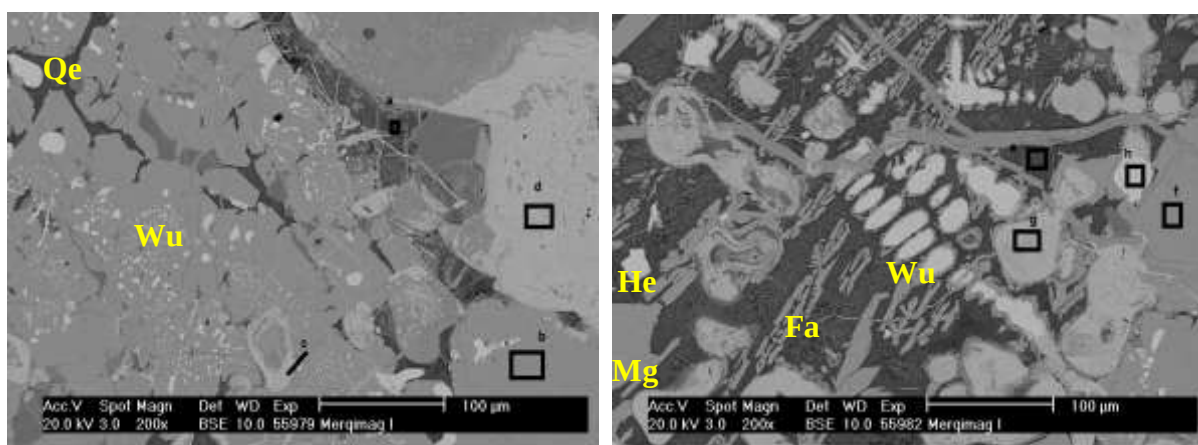


Figura 53. Mikrografitë e skorjes Mërqi 1 në të cilat janë treguar me katrorë të vegjël të etiketuar me germat a, b, c, d, e, f, g dhe h pikat e analizimit me SEM-EDAX, Fa=fajalite, Wu=wustite, Mg=magnetit, He=hercenite, Qe= matricë qelqore.

Gjilpërat fajalitike janë të mëdha si strukturë por më të rralla. Shihen të pranishme gjithashtu kubet hercenite (FeAl_2O_3). Kjo mbështetet jo vetëm nga mikrografia por dhe nga tabela (8) për analizat e skorjeve me SEM-EDAX, ku shihet një përmbajtje e lartë e oksidit të aluminit tek kjo skorje. Faza magnetite është e pranishme gjithashtu tek ky kampion. Karakteristikë e këtyre skorjeve të gjetura në Mërqi është prania e manganit (Mn) dhe TiO_2 ndryshe nga skorjet e gjetura në Qukës ku mungonin këto okside. Kjo mund të jetë për faktin se këto skorje janë nga shkrirja në furra ose minerali i përdorur ka qenë i pasur me to.

Tabela 8. Studimi i përbërjes kimike të analizuar me SEM-EDAX

Emri kampionit	Pozicioni i analizimit	SiO2	Al2O3	Na2O	MgO	K2O	CaO	MnO	TiO2	P2O5	Cr2O3	SO3	FeO	Fazat
Mërqi 1 (Fig. 53)	55979.a	-	47.11	-	-	-	-	-	1.25	-	-	-	44.42	M.Q
	55979.b	31.11	-	-	1.70	-	0.46	1.35	-	-	-	-	59.80	Fa
	55979.c	27.91	-	-	1.25	-	0.77	0.65	-	-	-	-	61.58	Fa
	55979.d	0.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83.55	Wu
	55982.f	29.45	-	-	0.22	-	0.62	1.40	-	-	-	-	59.94	Fa
	55982.g	3.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88.58	Wu
	55982.h	7.09	5.15	-	-	-	-	-	1.23	-	-	-	81.08	Wu
	55982.e	38.17	19.74	3.09	-	5.92	4.93	-	-	-	-	0.55	20.04	M.Q
Mërqi 2 (Fig. 54)	52648.a	-	18.64	0.00	11.69	-	-	0.49	-	-	47.31	-	19.67	Kr
	52648.b	22.26	8.71	0.33	5.30	1.58	1.06	6.77	0.27	-	38.60	-	13.60	Kr
	52648.c	66.99	10.09	1.08	2.40	7.17	3.64	3.19	-	-	-	-	4.90	Ku
	52648.d	100.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	Ku
	52650.a	4.07	-	-	-	-	92.86	-	3.07	-	-	-	0.00	K.Ca
	52654.a	49.22	6.87	0.92	6.34	3.80	4.67	5.65	-	-	-	-	20.26	Ku
	52654.b	51.99	4.84	0.00	7.98	1.28	13.69	4.52	-	0.82	-	-	13.39	Ku
	52654.c	49.69	6.87	0.77	2.85	3.15	9.19	5.38	0.57	0.89	-	-	18.56	Ku
Qukës 1 (Fig. 55)	52332	45.77	16.85	3.24	0.00	9.16	5.97	-	-	-	-	-	17.11	M.Q

Ku: M.Q-matrica qelqore, Fa-fajalite, Wu-wustite, Kr-Kromite, Ku-kuarc, K.Ca- kokrize Ca.

Mërqi 2

Më poshtë paraqiten mikrografitë e analizimit të skorjes Mërqi 2, spektrat e përftuar do të paraqiten në shtojcë.

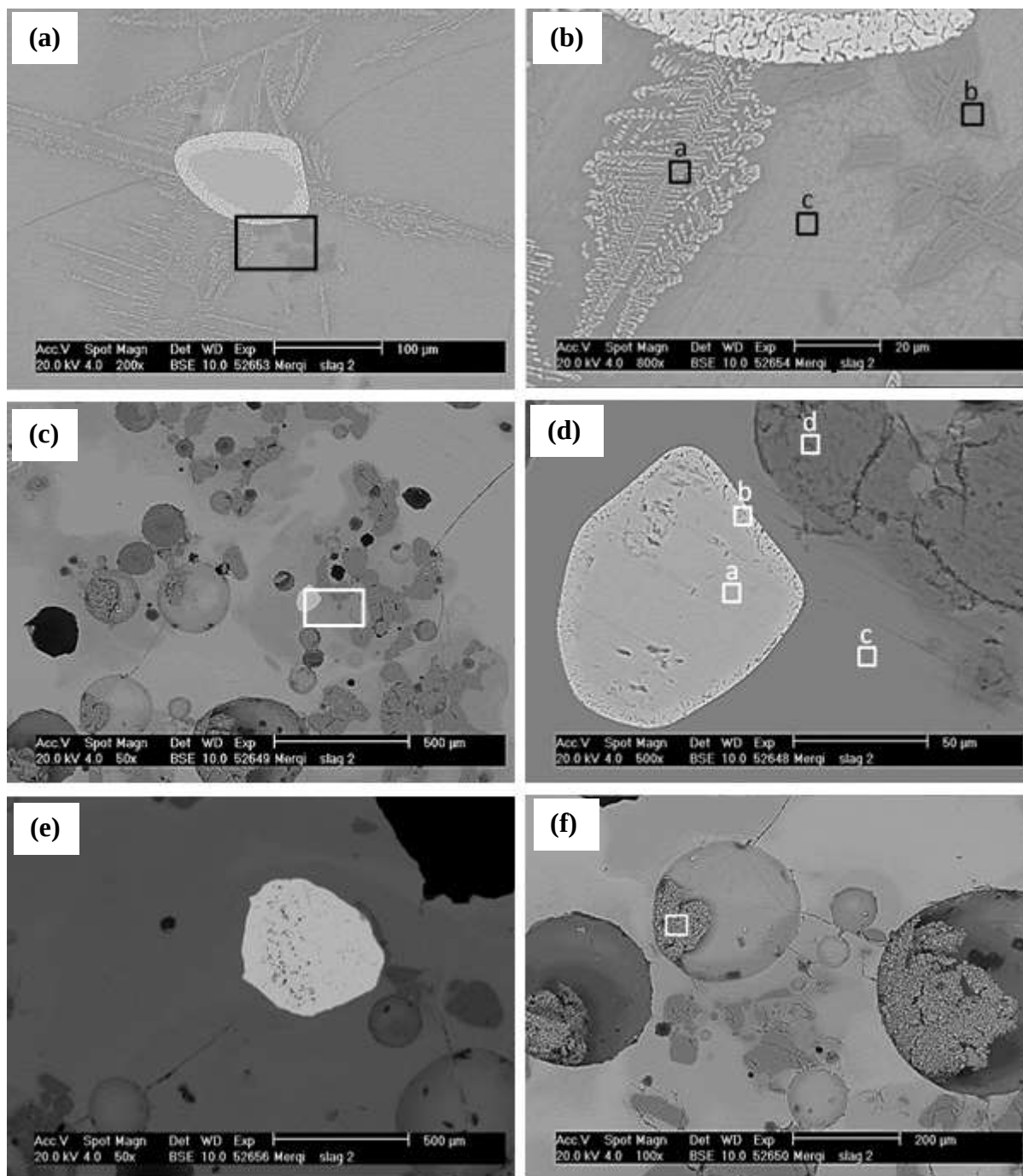


Figura 54. Mikrografitë e marra me mikroskop elektronik me skanim tek skorja Mërqi 2: a) dhe b) paraqesin konkretishtë pikat e analizuar në tre pika të ndryshme, c) dhe d) paraqesin zonën e analizuar në katër pika të ndryshme, e) paraqet një kokrrizë hekuri metalik në skorjen Mërqi 2, f) paraqet një zonë analizimi brenda një zgavre e cila ndodhet në sipërfaqen e kësaj skorje.

Analizimi është realizuar në pika të ndryshme pozicionet e të cilave janë treguar në mikrografitë e mëposhtme. Të dhënat mbi metodën dhe teknikën e analizimit janë dhënë në kapitullin 4. Fotoja a) paraqet zonën e analizuar dhe b) paraqet konkretisht pika e analizuar. Tek ky kampion siç dhe duket nga mikrografia shihet prania e dentriteve të wustitit në formë gjethe, si rezultat i temperaturës të lartë. Rezultatet e përfthuara nga analizimi në këto tre pika treguan pothuajse po të njëjtat vlera me shumë pak ndryshime. Fotoja c dhe d paraqesin të njëjtën zonë analizimi në katër pika të veçanta. Kokrriza e bardhë foto d nga analizimi tregoi se ishte kokrrizë oksid kromi. Fotoja f (52650.a) paraqet një zonë analizimi pikërisht në brendësi të një zgavre, rezultati i përftuar tregoi se gati 99% ishte CaO dhe se përmbajtja e TiO_2 këtu është më e larta e analizuar nga të gjitha skorjet. Tek ky kampion shihet një përmbajtje në sasi të konsiderueshme të elementeve të tjerë përveç hekurit. Kjo skorje karakterizohet si një skorje me bazicitet të lartë.

Qukës 1

Në figurën 55 është paraqitur mikrografia e skorjes Qukës 1 e cila tregon pozicionimin e analizimit (a) së bashku me spektin EDS e përftuar nga analizimi. Gjithashtu janë paraqitur dhe fazat përkatëse të kësaj skorje të vëzhguar në këtë mikrografi.

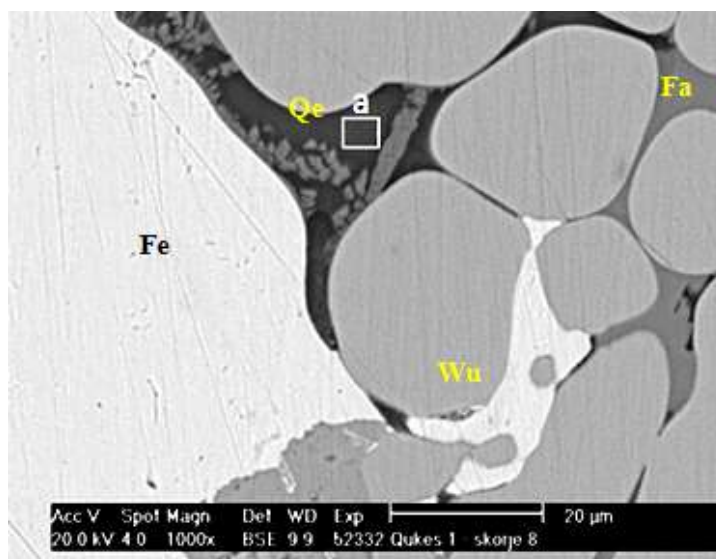


Figura 55. Analizimi i skorjes Qukës 1 me SEM-EDAX. Rezultatet e përfthuara paraqiten në tabelë.

Fa=fajalit, Wu=wustit, Fe=kokrrizë hekuri, Qe=matrica qelqore.

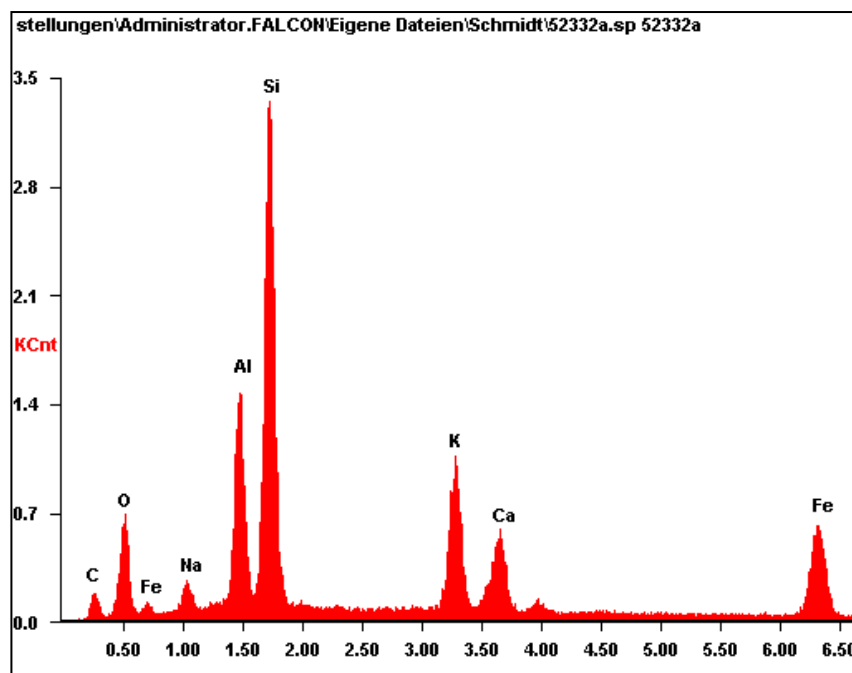


Figura 56. Spektri i përftuar nga analizimi i skorjes Qukës 1 me SEM-EDAX.

Tek spektri figura 56 shihet prania më e madhe e Si, por shihen të pranishme dhe Al, K, Ca, Fe dhe në sasi të vogël Na. Ajo që vihet re mbështetur në tabelën 8 është se ky kampion krahasuar me skorjet e tjera përmban sasinë më të madhe të K_2O . Zona e analizuar i përket matricës qelqore (figura 55).

Analizuam tek kokrriza e hekurit dhe rezultati ishte 100%Fe. Gjithashtu u analizuan kokrrizat gri të hapura (kristalet nodulare të wustitit) dhe përmbajtja e tyre ishte vetëm FeO.

Përmbajtja e $SiO_2 > 45\%$ e analizuar tek matrica qelqore tregon për një bazicitet të ulët të kësaj skorje. Prania e Ca tregon se gurët gëlqerorë janë përdorur si flukse. Përmbajtja e oksideve si CaO, K_2O , MgO e të tjerë është tregues i përdorjes së drurit apo qymydrurit si lëndë djegëse në furra. Ato hyjnë në reaksion me mineralin e hekurit duke u vendosur në skorje. Në këtë mënyrë skorja do të pasurohet disi me oksidet e sipërpërmendura. Përmbajtja e këtyre oksideve në skorje varet nga zona ku janë gjetur skorjet pasi, janë një sërë faktorësh si PH (pehashi) i tokës, poroziteti i tokës dhe përqendrimi i joneve të tretshme në ujërat nëntokësorë, të cilat të gjitha së bashku ndikojnë tek druri i cili përdoret më pas si lëndë djegëse (Buchwald & Wivel, 1998).

Analizimi me metoda të ndryshme i kokrrizës së hekurit të gjetur tek skorja Qukës 1

Gjatë procesit të pluhurizimit të skorjes Qukës 1 u vërejtën disa kokrriza metalike bluarja e të cilëve ishte e pamundur. Këto kokrriza kishin dimensione të ndryshme, ato fillonin nga ato më të vogla deri në 2 cm. Pasi u pastruan, një nga këto kokrrat u vendos në rezinë dhe më pas u polirua deri në përfundimin e një sipërfaqe shumë të mirë me qëllim analizimin e mëtejshëm të saj.

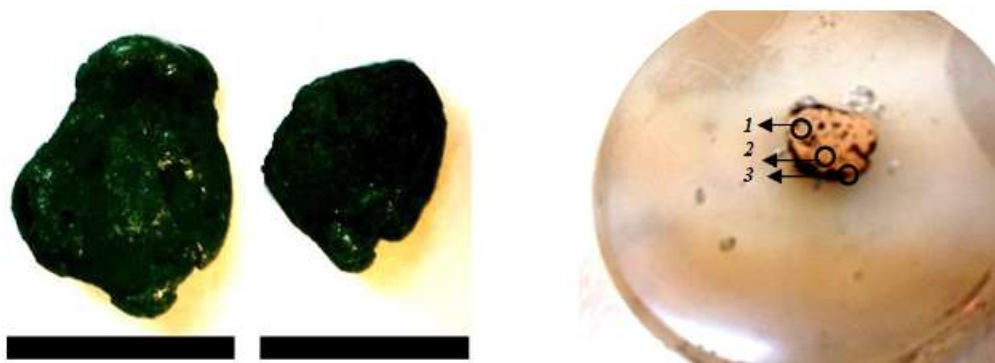


Figura 57. Në të majtë dy nga kokrrizat metalike të nxjerra gjatë bluarjes së skorjes Qukës 1 (një shirit i zi=2cm) dhe në të djathtë një nga kokrrizat e futur ne epoksi resin dhe e poliruar. Numrat tregojnë pozicionet e analizuara me μ -XRF.

Njohja e përbërjes kimike të kësaj kokrrize ishte qëllimi i parë i këtij studimi. Kështu me ndihmë të metodës me fluoreshencë me rreze X (μ -XRF) u analizua në tre pozicione të treguara më lart. Analizat treguan (fig. 58), se përmbajtja e kësaj kokrrize mesatarisht për të tre pikat e analizuara ishin: 99.53 ± 4.34 % Fe, 0.30 ± 0.01 % Mn dhe 0.17 ± 0.06 % Co. Përmbajtja e Co mund të vij si papastërti, por mund të jetë dhe rezultat i mbivendosjeve të piqueve

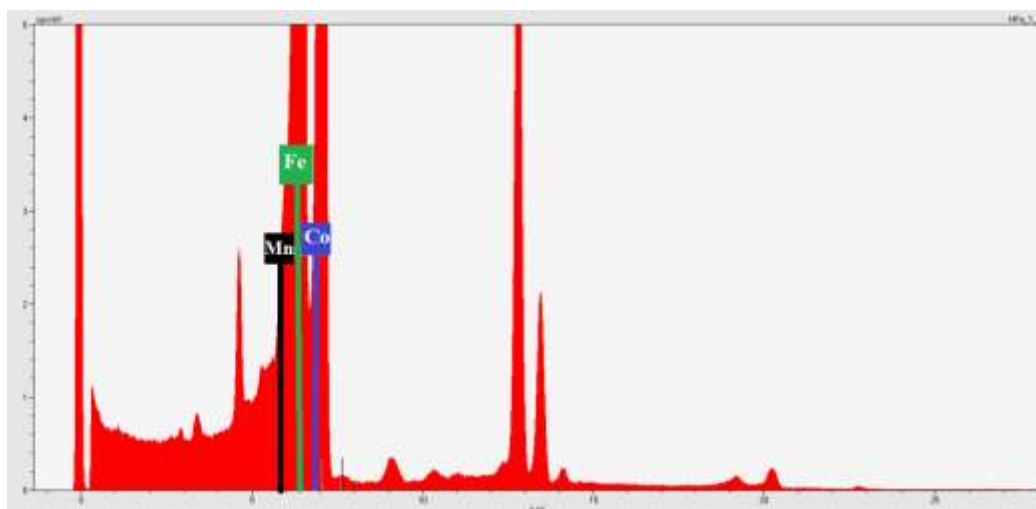


Figura 58. Spektri me fluoreshencë me rreze X (XRF) i kokrrizës metalike nga skorja Qukës 1.

Me metodën e përshkruar në kapitullin 4 (LECO CS-244) u realizua matja e përmbajtjes së karbonit (për çdo matje u përdorën 1 gr kampion dhe koha e analizimit për çdo matje ishte 3 minuta), vlera e mesatarizuar e matur ishte 0.37%C.

U mat mikrofortësia në Vickers mbi sipërfaqen metalike e cila tregoj se vlera e saj e mesatarizuar ishte 190 HV.

Më poshtë paraqitet mikrostruktura widmansttate e përftuar pas atakimit me nital 2% për 30 sekonda.

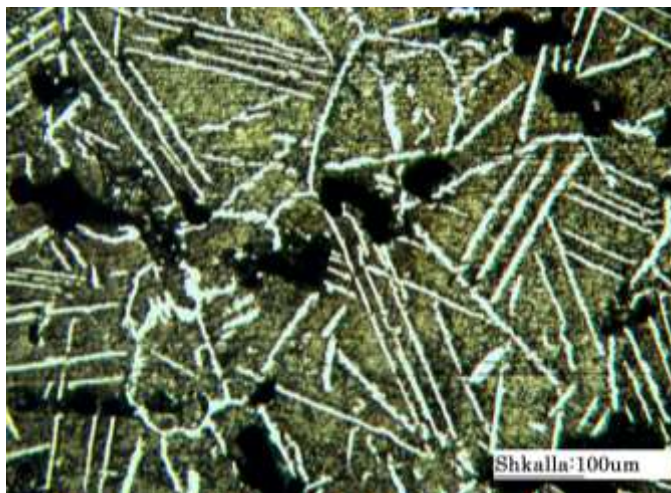


Figura 59. Mikrografi e kokrrizës metalike (e gjetur tek Qukës 1) me mikroskop optik (me reflektim) në të cilën paraqitet mikrostruktura widmansttate e përftuar pas atakimit me nital 2% për 30 sekonda.

Studimi i mikrostrukturës së kësaj kokrrize tregoi se brenda kokrrizës metalike kishte inkluzione skorjeje. Në këto inkluzione ishin të pranishme kristalet e wustitit dhe fajalitit të vendosura mbi një matricë qelqore. Mbi sipërfaqen e kësaj kokrrize shihet prania e zgavrave të shumta (figura 60).

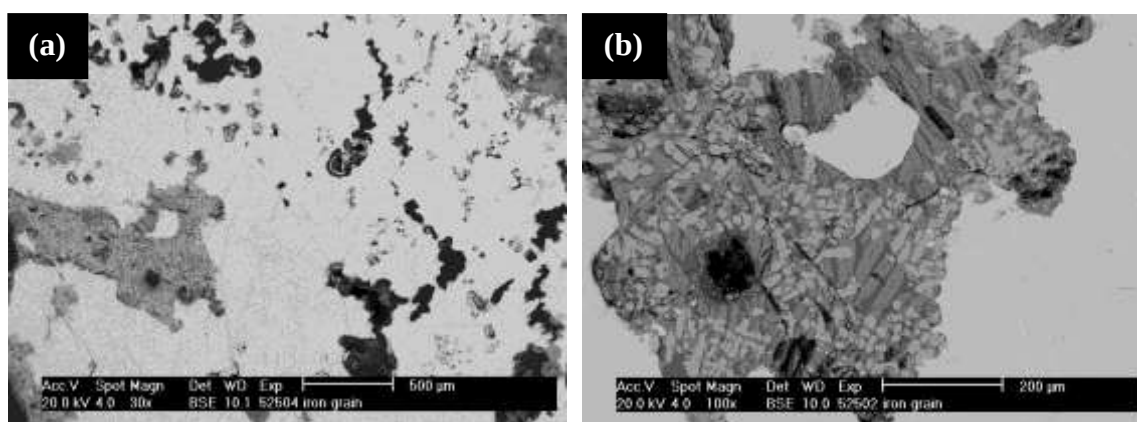


Figura 60. Pamje me SEM me zmadhime të ndryshme të një inkluzioni skorjeje i pranishëm në sipërfaqen e kokrrizës metalike të gjetur në skorjen Qukës 1: a) 500μm, b) 200μm.

Më poshtë tregohet një foto me mikroskop elektronik me skanim ku tregohen dhe fazat përkatëse. U matën madhësia e kristaleve fajalitike, trashësia e të cilave arrinte deri në 21.4 μm ndërsa gjatësia deri në 70.6 μm . Kjo tregon se ftohja ka ndodhur shumë ngadalë në buzët e furrës.

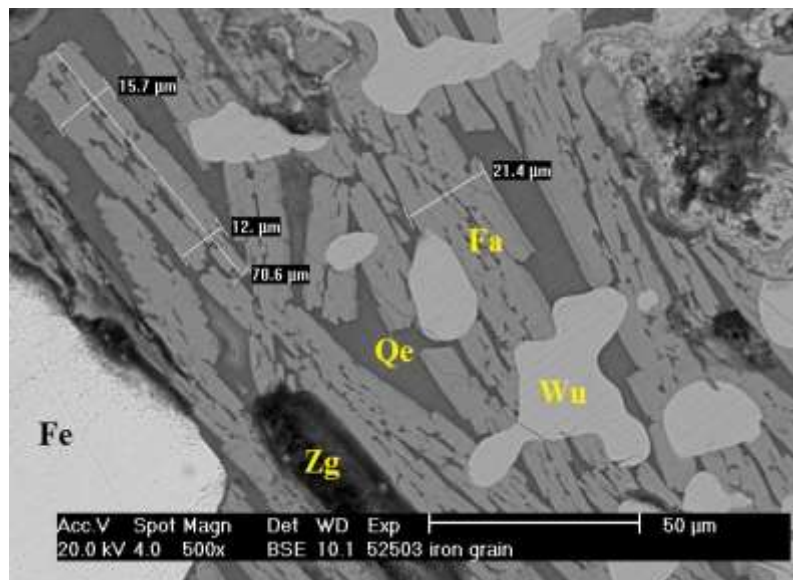


Figura 61. Pamje me SEM të kokrrizës metalike të gjetur në skorjen Qukës 1. Wu= wustitit në formë nodulare, Fa= fajalite, Qe=matrica qelqore dhe Zg=zgavra. Në këtë mikrostrukturë janë matur dhe përmasat e kristaleve fajalitike

Kokrriza metalike iu nënshtrua analizimeve pikësore me SEM-EDAX rezultatet e këtij analizimi do të paraqiten në tabelën 9. Gjithashtu shihej prania e inkluzioneve të shumtë në sipërfaqen e poliruar të kësaj kokrrize metalike si dhe prania e shumtë e zgavrave. Nga vëzhgimi i mikrostrukturës të inkluzionit të skorjes brenda kokrrizës metalike me SEM shiheshin qartë fazat prezente si fajalit, wustitit të vendosura mbi matricën qelqore si dhe hekuri metalik. Në tabelën 9 janë paraqitur analizat pikësore tek një inkluzioni të realizuara tek kristalet e wustitit (A), fajalitit (B), dhe tek matrica qelqore (C). Tre pozicionet e analizimit janë treguar në mikrografinë e më poshtme (fig. 62).

Tabela 9. Të dhënat e përbërjes kimike të analizuar me SEM-EDAX tek kokrriza metalike e gjetur në skorjen Qukës 1.

Emri kampionit	Pozicioni i analizimit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SO ₃	FeO	Fazat
Kokrriza metalike/ Qukës 1	52501.a	0.94	1.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88.19	Wu
	52501.b	29.93	1.57	-	1.20	0.47	3.79	-	1.23	-	-	-	56.72	Fa
	52501.c	41.70	15.38	2.28	-	7.44	7.31	-	-	0.51	-	0.55	22.85	M.Q

Nga analizat vihet re përmbajtja e lartë e CaO dhe K₂O. Nga analizimi i matricës qelqore tek inkluzioni i ndodhur në brendësi të kësaj kokrrize metalike shihet se rezultatet e përftuara janë pothuajse të njëjta me ato të përftuara tek skorja Qukës 1, me të vetmin ndryshim se në këtë rast tek matrica qelqore dedektohet prania e fosforit.

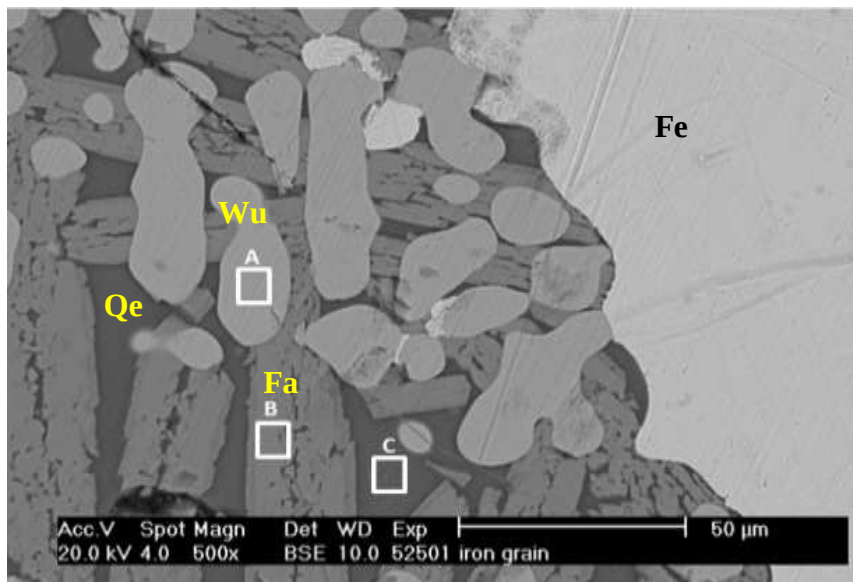


Figura 62. Mikrografia e kokrrizës metalike nga skorja Qukës 1 gjatë analizimit me SEM-EDAX.

Fa=fajalit, Wu=wustite, Qe=matrica qelqore dhe Fe=hekuri metalik.

KAPITULLI 5

STUDIM MBI OBJEKTE HEKURI PREHISTORIKE TË ZBULUARA NË RRETHINAT E SHKODRËS

5.1 Studimi i veglave të punës

5.1.1 Përshkrimi i objekteve

Tri objektet e para janë hanxhar, të përdorura si vegla pune në bujqësi, blegtori apo dhe si pjesë e kuzhinave. Objekti i parë Hanxhar 1 është gjetur gjatë gërmimeve arkeologjike në fshatin Troshan, i cili ndodhet në komunën Blinisht ndërmjet Lezhës dhe Shkodrës. Dy objektet e tjera përkatësisht hanxhar 2 dhe hanxhar 3 (hanxhar lëkurë punues) janë gjetur në rrethinat e Shkodrës.

Në një kodër të fshatit Melgushë pranë Bushatit në qarkun e Shkodrës janë gjetur disa mjete bujqësore në një depo që i përkiste një fermeri ilir, të cilat kishin qenë përdorur në shekullin e III-II p.e.s. Pjesë e këtij studimi janë dy mjete pune të gjetura në këtë depo, përkatësisht një kazmë dhe një bel. Objekti i fundit i cili është paraqitur në këtë studim është një plor, i gjetur në rrethinat përfaqë Shkodrës. Këto objekte kanë vrima, të cilat janë përdorur për të vënë bishtin e tyre prej druri, për më tepër ata kanë tehe të mirë. Një mjet me teh të mirë mund të prodhohet duke përdorur çelik me përmbajtje të ulët karboni. Shumica e çeliqueve të lashtë janë bërë nga hekuri me përmbajtje karboni nga 0,1-0,5%. (Scott, DA 1991). Objektet janë fotografuar, skicuar dhe më pas janë analizuar me μ -XRF. (MIT.2003; Einarsdóttir Sif.S. 2012)

Të dhënat nga kartelat personale të secilës prej veglave të punës prej hekuri të studiara paraqiten në tabelën e mëposhtme. Sipas metodave arkeologjike , arkeologët mund të përcaktojnë periudhën, kulturën dhe teknikën e përdorur për prodhimin e këtyre objekteve.

Tabela 10. Të dhënat e objekteve vegla pune prej hekuri sipas arkeologeve.

Emri i Objektit	Periudha	Vend gjetja	Nr. objektit	Nr.ske darit	Kultura	Teknika	Pesha
Hanxhar 1	Shek.III p.e.s	Troshan	14639	112	Helenistike	Rrahjes	337 gr
Hanxhar 2	-	Shkodër	14717	130	Romake	Rrahjes	400 gr
Hanxhar 3	-	Shkodër	20233	87	Romake	Rrahjes	300 gr
Bel	III-II p.e.s	Melgush	14786	132	Helenistike	Rrahjes	985 gr
Kazmë	III-II p.e.s	Melgush	14605	214	Helenistike	Rrahjes	437 gr
Plor	III-II p.e.s	Shkodër	14788	288	Helenistike	Rrahjes	197 gr

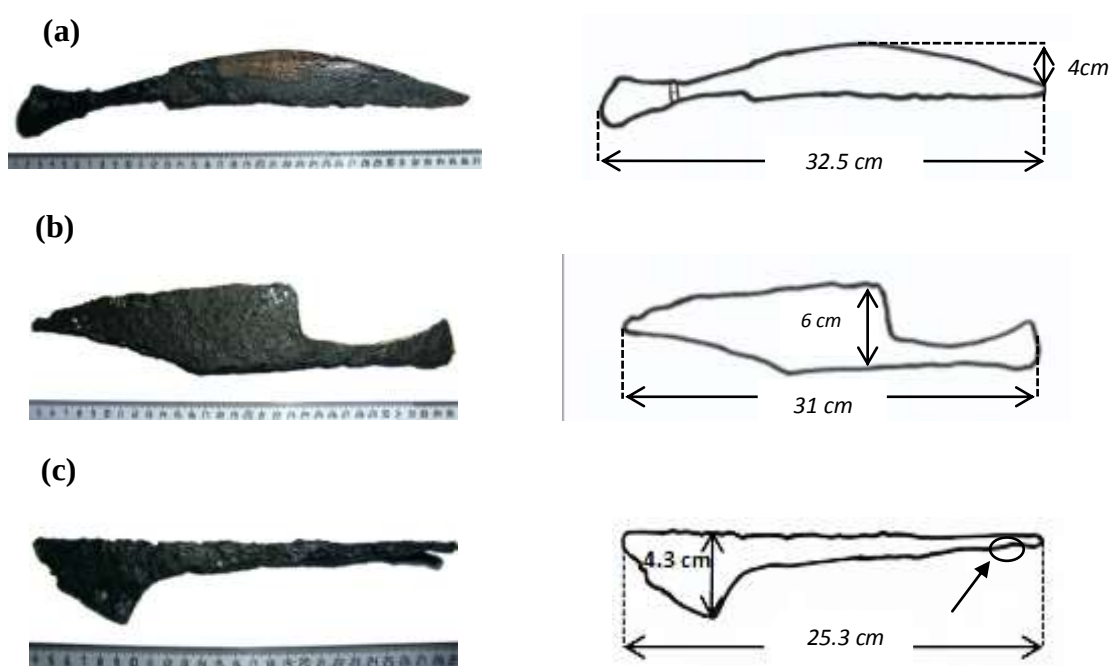


Figura 63. Në të majtë janë paraqitur foto e objekteve dhe në të djathtë skicimet e tyre. Konkreisht (a)- hanxhar1, (b)- hanxhar 2, (c)- hanxhar 3. Me rreth tek objekti hanxhar 3 është treguar pozicioni i marrjes së kampionit për analizim të mëtejshëm.

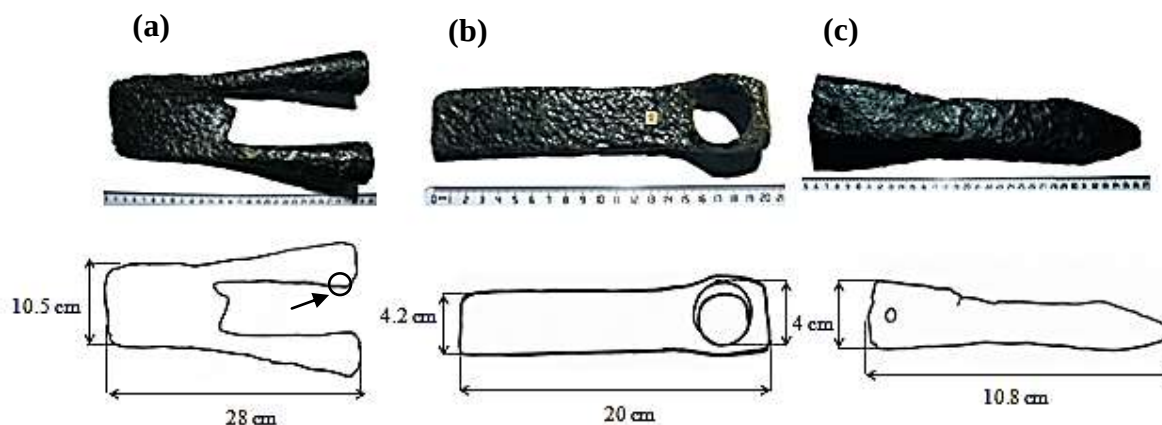


Figura 64. Paraqitja e fotove dhe skicave për tre veglat bujqësore: (a)-bel, (b)-kazmë dhe (c)-plor. Me rreth tek objekti bel është treguar pozicioni i marrjes së kampionit për analizim të mëtejshëm.

5.1.2 Rezultate dhe diskutime

Objekte e marra pasi u studiuan makroskopisht u analizuan me μ -XRF. Analizimi i objekteve me XRF u realizua në ambientet e Muzeut të Shkodrës. Analizimi u realizua në tërësi dhe në dorezë të çdo objekti. Mëposhtë është paraqitur tabela e analizës sasiore të secilit prej objekteve.

Pozicioni i analizimit u përzodh me qëllim për të parë diferencën në përbërje midis dy pjesëve kryesore të objektit. Secili prej këtyre objekteve ju nënshtroa pastrimit me nitrollak dhe me letër abrazive me qëllim largimin e llakut që ishte përdorur për mbrojtjen nga korrozioni dhe të shtresës së korroduar deri në dalje të sipërfaqes metalike. Gjatë punës u tregua kujdes që objekti të mos dëmtohej dhe zona e pastruar të ishte deri në 2mm diametër.

Tabela 11. Analizat sasiore me XRF për çdo objekt në teh e në dorezë. Rezultatet janë paraqitur në përqindje peshe dhe devijimi standard për secilën matje (% (m / m) $\pm$ SD).

No.	Emri i objektit.	Co (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)
1	Hanxhar 1(në teh)	0.99 $\pm$ 0.26	98.65 $\pm$ 4.38	0.26 $\pm$ 0.02	0.1 $\pm$ 0.01
2	Hanxhar 1(në dorezë)	0.38 $\pm$ 0.25	99.37 $\pm$ 4.79	0.25 $\pm$ 0.02	
3	Hanxhar 2(në teh)	0.41 $\pm$ 0.25	99.35 $\pm$ 4.58	0.24 $\pm$ 0.02	
4	Hanxhar 2(në dorezë)	0.43 $\pm$ 0.26	99.28 $\pm$ 4.70	0.29 $\pm$ 0.02	
5	Hanxhar 3(në teh)	0.27 $\pm$ 0.21	99.44 $\pm$ 4.51	0.29 $\pm$ 0.02	
6	Hanxhar 3(në dorezë)	0.20 $\pm$ 0.18	99.42 $\pm$ 4.04	0.38 $\pm$ 0.02	
8	Bel (në teh)	0.45 $\pm$ 0.29	99.30 $\pm$ 5.10	0.25 $\pm$ 0.02	
9	Bel (në dorezë)	1 $\pm$ 0.3	98.71 $\pm$ 5.14	0.29 $\pm$ 0.03	
10	Kazmë (në teh)	3.08 $\pm$ 0.01	96.76 $\pm$ 4.12	0.16 $\pm$ 0	
11	Kazmë (në dorezë)	4.52 $\pm$ 0.01	94.89 $\pm$ 4.04	0.59 $\pm$ 0	
12	Plor (në teh)	0.4 $\pm$ 0.26	99.26 $\pm$ 4.80	0.32 $\pm$ 0.03	
13	Plor (në dorezë)	0.42 $\pm$ 0.24	99.22 $\pm$ 4.36	0.32 $\pm$ 0.02	

Nga rezultatet e paraqitura në tabelën 11, si rezultat i analizimit të 6 objekteve me μ -XRF, vihet re përmbajtja e lartë e hekurit e cila shkon deri në 99.44 %. Tek hanxhar 1 shihet dhe një përmbajtje e vogël bakri. Mangani është një tjetër element prezent tek këto objekte. Mangani luhatet nga 0.16% deri 0.59%, të dy këto kufij shihen prezent tek objekti kazmë. Nga analizimi është përfutur dhe përmbajtja e Co, por duke parë dhe përmbajtjen e lartë të devijimit standard mendohet se prania e këtij elementi është si papastërti apo si mbivendosje e piqueve. Minerali i përdorur për prodhimin e këtyre objekteve mendohet të ketë qenë i njëjti duke u bazuar në grupin që shihet nga grafiku i mëposhtëm. U provua korrelacioni midis manganit dhe hekurit. Shumica e objekteve dalin të grupuara në një klastër. Mendohet se minerali i përdorur për prodhimin e këtyre objekteve të ketë qenë i njëjti duke u bazuar në grupin që shihet nga grafiku i mëposhtëm. Vihet re një shmangie e vlerave të marra tek objekti kazmë (figura 65).

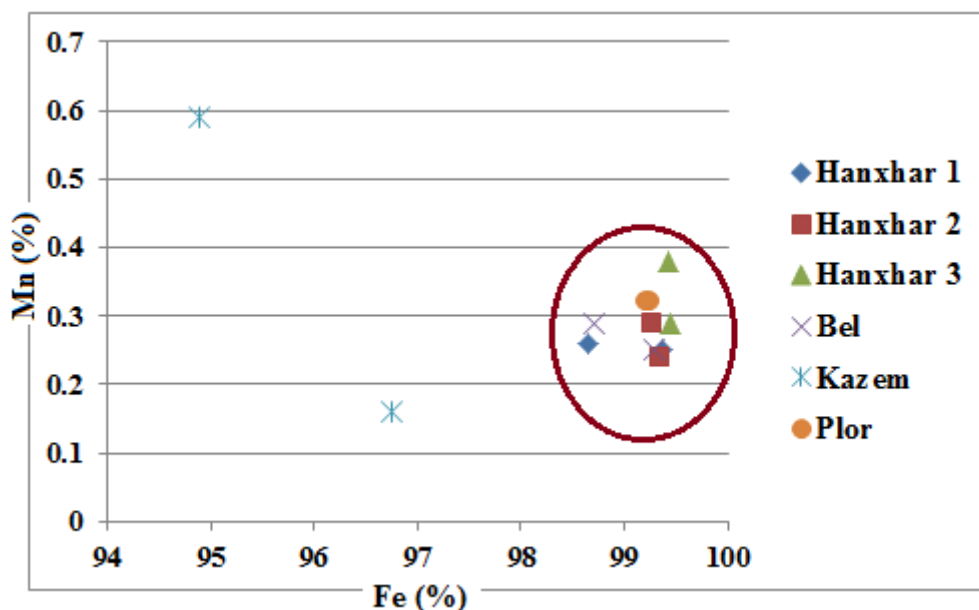


Figura 65. Varësia e përmbajtjes së Mn (%) ndaj Fe (%) tek 6 veglat e punës të analizuara me XRF.

Në bashkëpunim me arkeologun, u bë e mundur marrja e një mostre nga objekti "hanxhar lëkurë punues" (hanxhar 3) dhe bel, me qëllim studimin e mikrostrukturës së këtyre objekteve, matjes së mikrofortësisë, analizimin e mëtejshëm të tyre dhe me metoda të tjera.

Objekti Hanxhar 3

Më poshtë janë paraqitur mikrografitë e hanxhar 3, foto në të majtë me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar dhe foto në të djathtë me dritë të reflektuar.

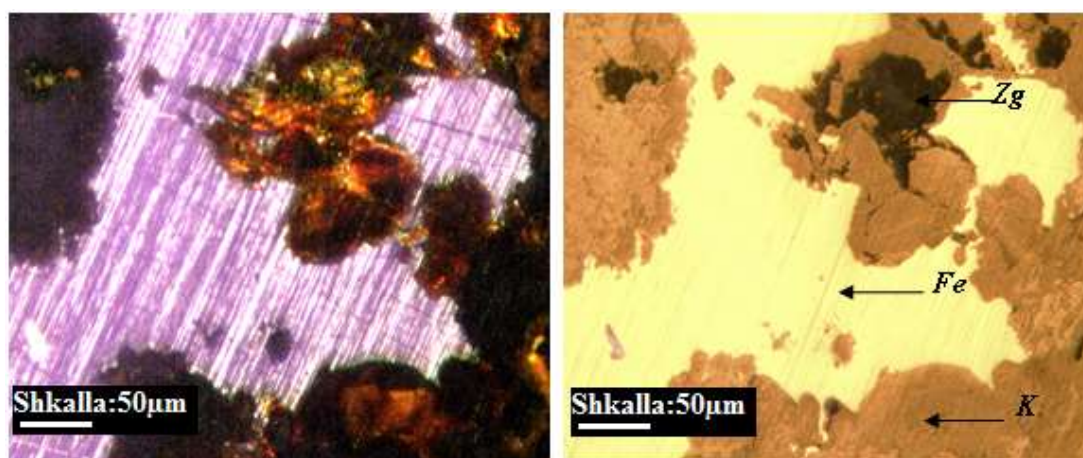


Figura 66. Mikrografitë e objektit hanxhar 3, foto në të majtë me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar dhe foto në të djathtë me dritë të reflektuar. (Zg=zgavra, Fe=hekur, K=shtresa korrozioni)

Nga ekzaminimi i mostrës me mikroskop optik me dritë të polarizuar fitohet informacion i rëndësishëm, si prania ose jo e inkluzioneve të ndryshme jo metalike dhe prania e produkteve të korrozionit. Nga produktet e korrozionit mund të përftojmë informacion, ata mund të kenë mbetje nga objekti origjinal (Scott, 1991). Prania e pluhurit të ndryshkut në të kuqhtë-portokalli e zgavrave dhe çarjeve të shumta në sipërfaqen e objekteve janë tregues të një procesi të vazhdueshëm aktiv korrozioni, duke shkaktuar humbje të vazhdueshme të metalit, si dhe degradimin e vetive mekanike (Selwyn, 2004). Produktet e korrozionit tek mostra hanxhar 3 janë vërejtur të depërtuara thellë në metal që do të thotë se ky objekt është i lashtë. Kampioni i objektit hanxhar 3 u atakua me nital 2% për 30 sekonda dhe mbas atakimit mundëm të shihnim qartë strukturën heterogjene të widmanstatte (figura 67). Struktura widmanstatte vëzhgohet tek objektet e antikitetit. Kjo strukturë karakterizohet nga formimi i veçorive gjeometrike që rrjedhin nga formimi i një faze të re në gjendje të ngurtë e cila kristalizon në disa plane të preferuara, pra një fazë e vetme homogjene në temperaturë të lartë transformohet në dy të reja në temperaturë më të ulët e cila ruajnë orientimin e precipitateve ndërkohë që ftohet gjatë ftohjes së aliazhit. Struktura widmanstate mund të formohet kur objekti ftohet pasi është ngrohur deri në rajonin austenitik kështu rritet kokrriza e austenitit (Scott, 2013). Në mikrografinë 67.b paraqitet struktura widmanstatte në të cilën paraqiten kokrriza bllok ferrite të cilat kanë precipituar në kufijtë e kokrrizave austenite të mëparshme, mikrostruktura si dhëmbë sharre që mbushin kristalet ferrite dhe pjesa e ërrët në mikrostrukturën 67.b paraqet perlitin.

Kjo mikrostrukturë përmbante ferrit, perlit dhe widmanstatten ferrit-perlit. Kjo lloj mikrostrukture është tipike për hekurin e farkëtuar, i cili është bërë nga blumeri (Ashkenazi et al, 2012). Faktorët kryesorë që ndikojnë në formimin e strukturës widmanstatten në çelique janë përbërja kimike e çelikut, shpejtësia e ftohjes dhe madhësia e kokrrizave austenite. Struktura widmanstatten karakterizohet kryesisht nga trashësia e lamelave dhe sasia e formacioneve ferrit ose çementite (Ashkenazi et al, 2012; Todorov & Khristov, 2004). Struktura widmanstatten e vërejtur në hanxhar 3 ka një kokrrizë të trashë austenitike të mëparshme dhe është marrë në kushte të ftohjes të ngadaltë nga faza austenitike. Faza e ferritit e ndritshme tregon kufijtë kokrrizor të fazës austenitit para transformimit që luhaten me diametër deri në 100 µm. Strukturat e tilla janë të pranishme në çelique hypoeutektoidë me përmbajtje karboni 0.05-0.5% (Todorov & Khristov, 2004). Matjet e mikrofortësisë Vickers të këtij kampioni treguan vlerat nga 260 HV-274 HV.

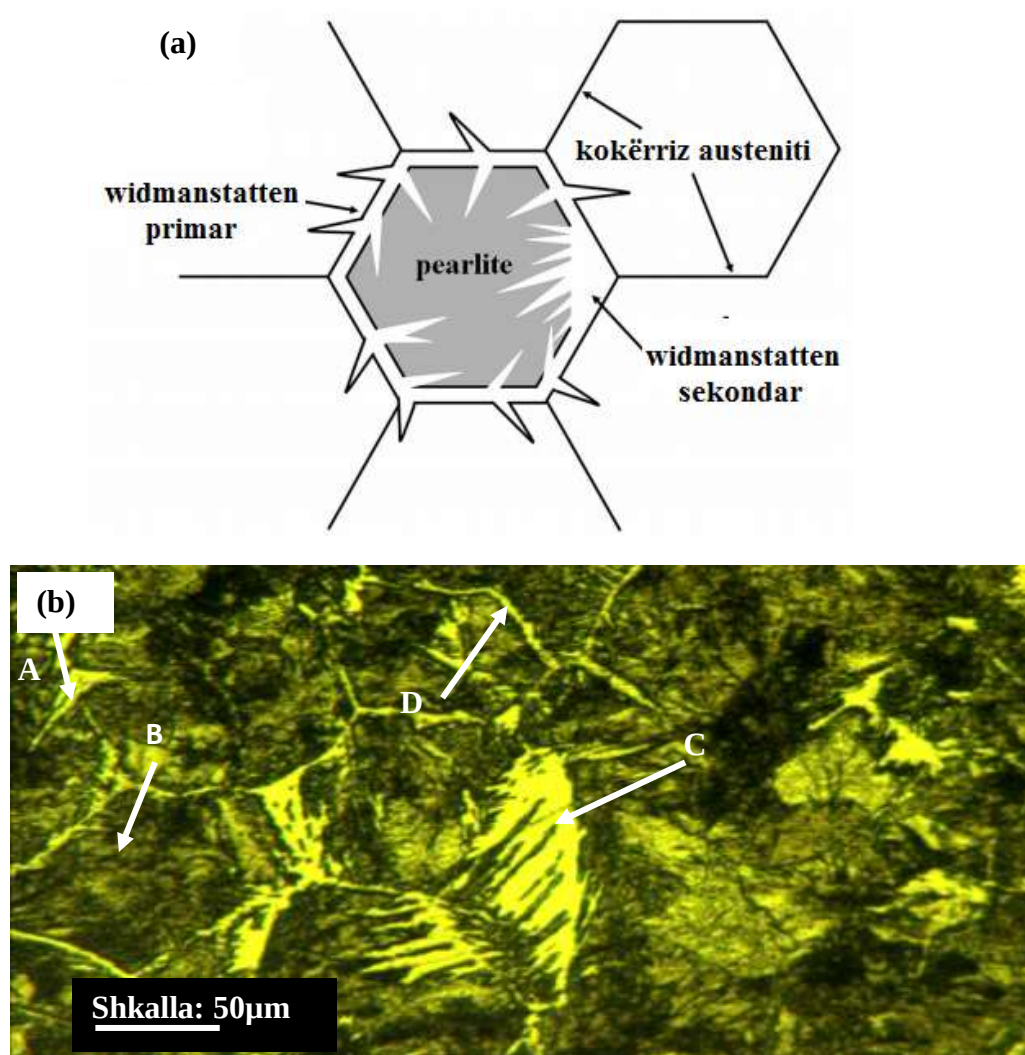


Figura 67. Mikrostruktura widmanstatten: (a) Ilustim skematik (Ashkenazi et al, 2012), (b) Mikrografi e hanxhar 3, ku A = widmanstatten primare, B = perlit, C = widmanstatten sekondar, D = kufijt e ish kokërrizës së austenitit para transformimit fazor.

Çelikët me përmbajtje të ulët karboni, më pak se 0.3 wt% C, kanë një tendencë për të formuar një model widmanstatten, kur ata kanë një fazë austeniti kokërr trashë dhe kanë qenë ftohur shpejt nga faza e austenitike (Todorov & Khristov, 2004).

Objekti Bel

Më poshtë janë paraqitur dy mikrografi të objektit bel. në të majtë, mikrografia e parë me mikroskop optik me reflektim dhe në të djathtë, mikrografia e këtij objekti e marrë pas atakimit. Në foton e parë shihen sasia e inkluzioneve/poreve të ndryshme në sipërfaqen metalike dhe orientimi i tyre sipas një drejtimi, karakteristike kjo për objektet e farkëtuara.

Në foton në të djathtë shihet prania e një mikrostrukture ferritike me hijezim e ngjashme me një mikrostrukturë ekuiaksiale.

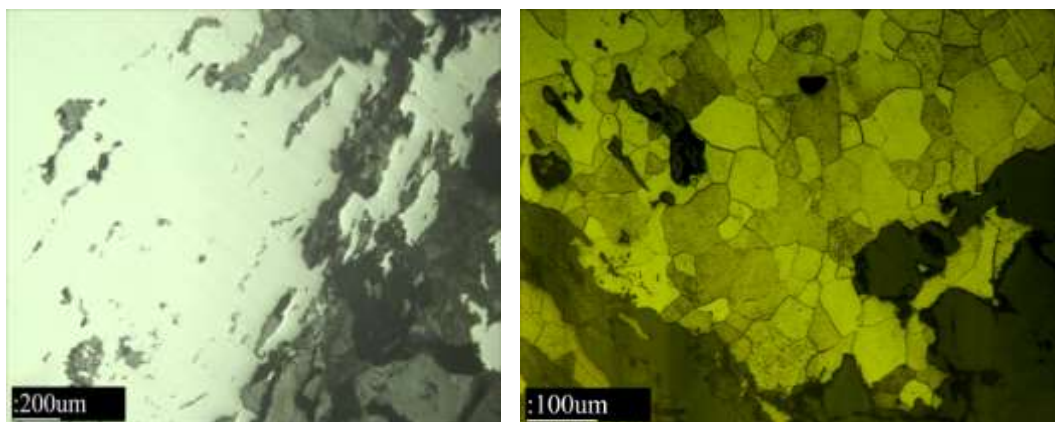


Figura 68. Mikrografi të objektit bel të marra me mikroskop optik me reflektim; në të majtë sipërfaqja e pa atakuar dhe në të djathtë pasi është atakuar me nital 2% për 30 sekonda.

Shihen qartë produktet e korrozionit të cilat kanë depërtuar deri në brendësi të metalit gjithashtu në sipërfaqen metalike janë të pranishme dhe pore të ndryshme.

Ju mat mikrofortësia e këtij kampioni e cila mesatarisht ishte 160 HV si dhe ju mat përmbajtja e karbonit me ndihmën e aparatit ‘Sistemet karbon & sulfur CS-244-784-000’ e përshkruar në kapitullin katër që rezultoi e barabarte me 0.35 %C.

Për të marrë një informacion më të saktë për inkluzionet e pranishme në masën metalike kampioni i marrë nga objekti bel ju nënshtrua analizimit pikësor dhe me SEM-EDAX. Sipërfaqja e zonës së analizuar ishte 2 - 4µm (varet nga elementi) dhe koha e analizimit 100s. Devijimi standart ishte 3 – 5% për element. Më poshtë janë paraqitur rezultatet e përfutuara (tabela 12) së bashku me mikrografitë (figura 69) të cilat tregojnë pozicionimin e analizimit tek inkluzionet e vëzhguara në brendësi të sipërfaqes metalike të kampionit të marrë në studim. Forma e këtyre inkluzioneve është e orientuar sipas një drejtimi të caktuar, të cilat ndryshe quhen dhe fjongo, gjë e cila tregon se teknika e përdorur për ti dhënë formë ka qenë ajo e rrahjes. Tek inkluzionet e vëzhguara shihet prania e wustitit nodular dhe fajalitit e vendosur në një matricë qelqore.

Zonat e analizuar me SEM-EDAX janë: 1- matricë qelqore (me ngjyrë të zezë) në të cilën janë vendosur gjilpëra fajalitësh, 2- matricë qelqore (me ngjyrë të zezë), 3- wustit nodular (me ngjyrë të gri), 4-matricë qelqore (me ngjyrë të zezë). Analizimi në këto katër zona është

pikësor por ndihet dhe ndikimi i zonave fqinje. Me rezultatet e përfthuara u ndërtuan katër varësit FeO/SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dhe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ të paraqitura mëposhtë.

Tabela 12. Analizimi me SEM-EDAX të inkluzioneve të skorjes tek kampioni i objektit bel.

Pozicioni i analizimit	Elementet kimikë (wt%)									Faza
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	P_2O_5	SO_3	FeO	
1	30.26	7.43	0.45	0.68	1.23	9.70	1.15	0.86	43.41	Fajalit
2	37.45	8.63	0.56	0.61	1.54	12.82	1.56	1.02	32.22	Fajalit
3	16.58	4.60	0.35	0.43	0.65	5.10	0.75	0.69	63.75	Wustit+Fajalit
4	32.72	8.65	0.99	0.25	1.83	12.63	2.35	0.97	36.54	Fajalit

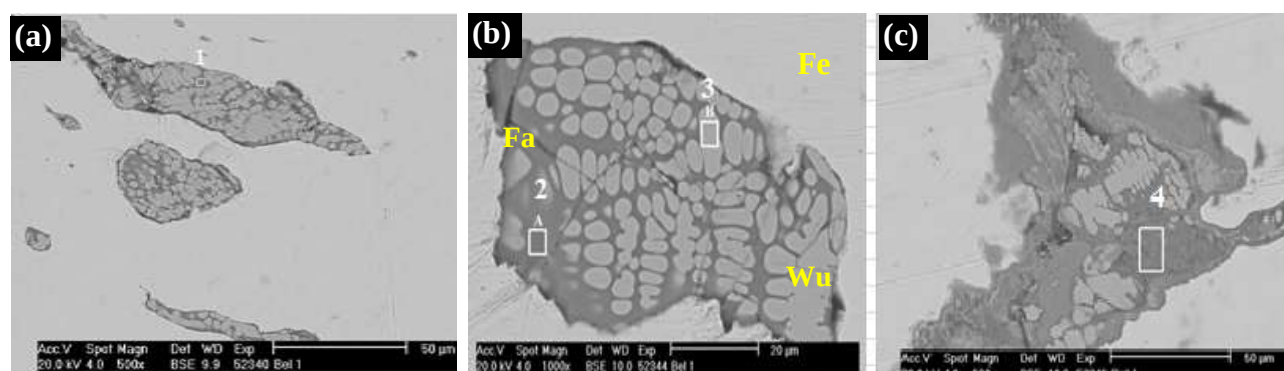


Figura 69. Mikrografitë e objektit bel të marra me SEM në të cilat tregohen katër pozicionet e analizimit. Wu=wustit, Fa=fajalit

Raporti FeO/SiO_2 tregon përmbajtjen e papastërtive tek kjo skorje gjë e cila lidhet me metodën e prodhimit të këtij objekti.

Prania e lartë e CaO në skorje rrit bazicitetin. Gjithashtu prania e lartë e CaO lidhet dhe me përdorjen e gurëve gëlqeror si flukse (Buchwald & Wiel, 1998).

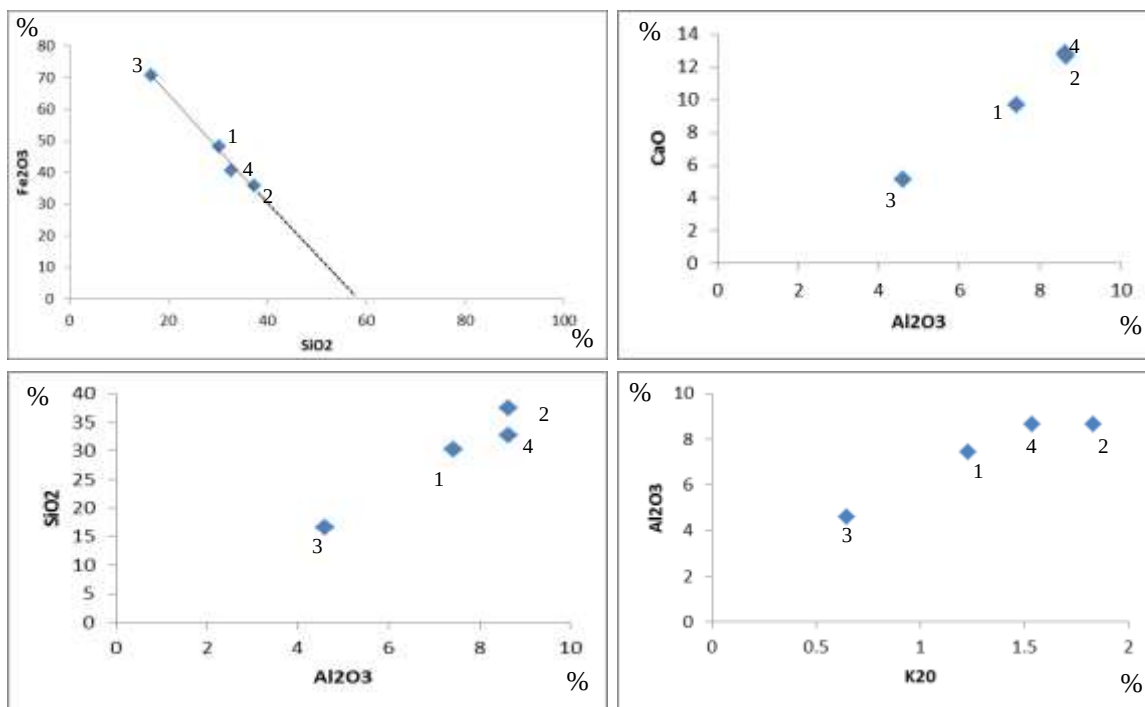


Figura 70. Paraqiten katër varësi të oksideve për rezultatet e mara nga analizimi në katër pozicionet e treguara më lart. Vlerat janë të shprehura në përqindje peshe.

Rëndësi ka dhe raporti MgO/CaO , nëse vlerat e këtij raporti janë të mëdha tregon që objekti është farkëtuar për një kohë më të gjatë duke marrë kështu shumë përbërës nga hiri. Vlerat e përftuara nga raporti MgO/CaO për këtë objekt ishin të vogla nga 0.02 deri në 0.08.

Prania e fosforit tek inkluzione i skorjes brenda masës metalike tregon se objekti është antik pasi në industrinë moderne ky element nuk është i pranishëm. Prania më e lartë e fosforit shihet në fazën fayalite se sa në atë wustite. Por prania e lartë e wustitit bën që mikrofortësia të ulet, pra mund të thuhet që vlerat e mikrofortësisë do luhateshin nga 110-220 HV (Buchwald & Wiel, 1998). Vlerat e mikrofortësisë të matura tek ky kampion janë mesatarisht 150 HV.

5.2 Studim i 8 objekteve, maja heshtash dhe shigjetash

5.2.1 Përshkrimi i objekteve

Objektet prej hekuri të studiuara dallohen njëra nga tjetra, nga forma e fletës sikurse edhe nga prania ose jo e një kurrizi në mesin e tyre. Të tetë objektet të emërtuara nga arkeologët si objekte hekuri, fillimisht janë fotografuar dhe skicuar (figura.72), më pas janë matur dimensionet e tyre dhe masa e tyre (MIT, 2003; Einarsdóttir, 2012). Pjesët e trupit të një maje heshte por edhe të një maje shigjete përbëhen nga maja, trangu, baza dhe tuni (bishti). (Prendi F. 1958, Ashkenazi et al., 2013) Karakteristikat e skedimit në muzeun e Shkodrës sipas arkeologëve për secilën prej tyre janë paraqitur në tabelën në vazhdim (tabela 13). Majat e heshtave prej hekuri përfaqësojnë llojin më kryesor të armëve. Ato riprodhojnë variante të ndryshme me fletë në forma gjethi ose flake, të përshkuara për së gjati nga një kurriz mesor, e me tun (bisht) gypor me ose pa faqëzime nga jashtë, karakteristika këto të kulturës Ilire. Në shek. I të erës sonë, me pushtimin e plotë të Ilirisë, nisi të përhapej edhe kultura romake, duke u ndërthurur me kulturën vendase Ilire dhe duke zhdukur pak nga pak edhe ndryshimet kulturore që ekzistonin deri atëherë midis krahinave Ilire (Prendi, 2008). Arkeologët me metodat e tyre kanë përcaktuar periudhën, kulturën dhe teknikën e përdorur për prodhimin e këtyre armëve.

Tabela 13. Të dhënat e objekteve majë heshtash dhe shigjetash sipas arkeologeve.

Majë heshte	Periudha	Zbuluar	Nr. i objektit	Nr. i skedarit	Kultura	Teknika	Masa
(a)	Antike	Shkodër	41651	436	Ilire	Rrahje	100 gr
(b)	Shek.III. p.e.s	Shkodër	20075	88	Ilire	Rrahje	200 gr
(c)	Shek.III-I. p.e.s	Shkodër	17931	89	Ilire	Rrahje	145 gr
(d)	Shek.VII-VI. p.e.s	Shkodër	14812	91	Ilire	Rrahje	132 gr
(e)	Shek.VII-VI. p.e.s	Shkodër	14813	131	Ilire	Rrahje	822 gr
(f)	Antike	Shkodër	17929	129	Romake	Rrahje	208 gr
(g)	Antike	Shkodër	-	-	Ilire	Rrahje	900 gr
(h)	Antike	Shkodër	41563	394	Ilire	Rrahje	50 gr

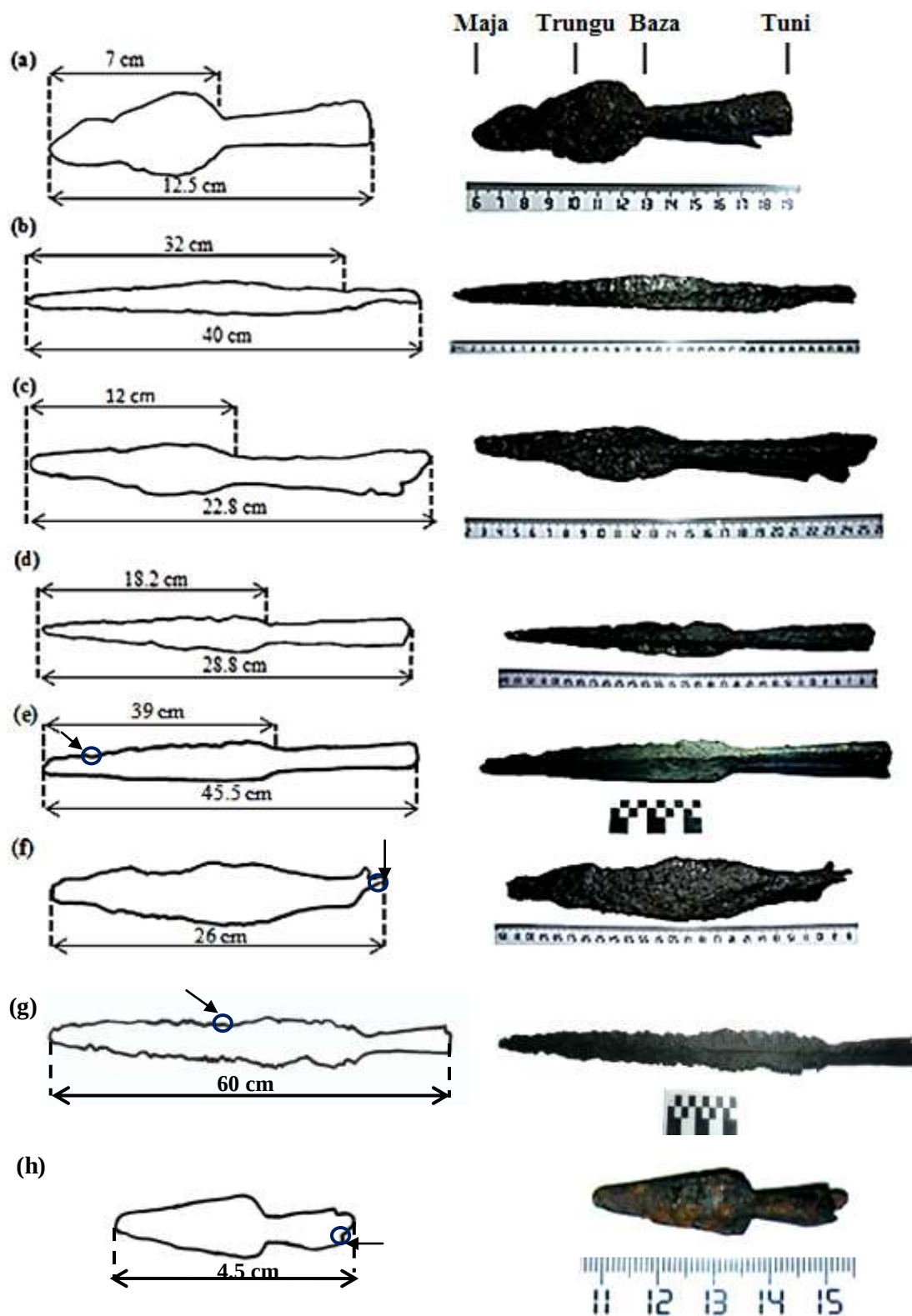


Figura 71: Paraqitja e pamjeve të skicave në të majtë dhe fotot e objekteve në të djathtë. Me rreth është shënuar pozicioni i marrjes së kampionit për studim metalografik.

Gërmimet sistematike në nekropolin e Shkodrës kanë dhënë mundësinë të zbulohen dhe të vërehen qartë, jo vetëm prodhimi në një kohë të gjitha tipeve të përshkruara më lart, por

edhe vazhdimësia pa ndërprerje e përdorimit të tyre prej shekujve VII dhe deri në shekujt e fundit të mijëvjeçarit të I para erës sonë. Prendi (1958).

5.2.2 Rezultate dhe diskutime

Analizat e kryera me μ - XRF për 7 maja heshte (a,b, c, d, e, f, g) dhe një majë shigjete (h), treguan që përmbajtja e hekurit tek këto objekte është e lartë duke varjuar nga 98.8% - 100%. Të pranishëm tek disa nga këto objekte janë dhe elementë të tjerë kimikë si Co, Mn, Cu dhe Pb (të paraqitura në tabelën 14). Karboni që është element kryesor tek çeliqet nuk mund të analizohet me XRF. Tek objekti f (majë heshte) dhe objekti h (majë shigjete) është detektuar vetëm hekur. Vetëm tek objekti majë heshte (c) vihet re prania e arsenikut nga $0.38\% \pm 0.03$ në tun deri në $0.65\% \pm 0.05$ në majë. Tek ky grup objektësh vërejmë se ka edhe bakër. Prezenca e bakrit tek këto objekte të zbuluara në zonën Shkodër – Lezhë dhe fakti që zona mineral mbajtëse e Veriut të Shqipërsi është e pasur me minerale bakri dhe hekuri (figura 37) mundë të jetë një indekacion që në të ardhmen të thellohet studimet për origjinën e prodhimit të këtyre objekteve.

Tabela 14: Analizat sasiore me XRF për çdo objekt në majë e në bisht dhe devijimet standarde ($\% \pm$ S.D.) (M.H-majë heshte, M.SH-majë shigjete).

Nr.	Emri i Objektit dhe pozicioni i analizimit	Co (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	As (%)
1	M.H.(a)-në majë	0.42 ± 0.26	99.02 ± 4.46	0.14 ± 0.01	0.42 ± 0.03	-
2	M.H (a)-në bisht	0.49 ± 0.25	98.92 ± 4.22	0.25 ± 0.02	0.34 ± 0.03	-
3	M.H (b)-në majë	0.40 ± 0.27	99.28 ± 4.93	0.25 ± 0.02	0.07 ± 0.01	-
4	M.H (b)-në bisht	0.40 ± 0.25	99.35 ± 4.60	0.19 ± 0.02	0.06 ± 0.01	-
5	M.H (c)-në majë	0.4 ± 0.26	99.26 ± 4.80	0.32 ± 0.03	-	0.65 ± 0.05
6	M.H (c)-në bisht	0.42 ± 0.24	99.22 ± 4.36	0.32 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.38 ± 0.03
7	M.H (d)-në majë	0.35 ± 0.25	99.4 ± 4.87	0.25 ± 0.02	-	-
8	M.H (d)-në bisht	0.37 ± 0.25	99.35 ± 4.64	0.28 ± 0.02	0.06 ± 0.01	-
9	M.H (e)-në majë	0.49 ± 0.27	98.83 ± 4.46	0.3 ± 0.02	-	-
10	M.H (e)-në bisht	0.36 ± 0.23	98.95 ± 4.21	0.47 ± 0.03	-	-
11	M.H (f)-në majë	-	98.89 ± 4.76	-	-	-
12	M.H (f)-në bisht	-	98.83 ± 4.46	-	-	-
13	M.H (g)-në majë	0.38 ± 0.26	98.89 ± 4.76	0.32 ± 0.03	0.41 ± 0.03	-
14	M.H (g)-në bisht	0.49 ± 0.27	98.83 ± 4.46	0.3 ± 0.02	0.38 ± 0.03	-
15	M.SH (h)-në majë	-	94.96 ± 4.15	-	-	-
16	M.SH.(h)-në bisht	-	100 ± 0.0	-	-	-

U provua korrelacionin midis manganit dhe hekurit. Shumica e objekteve dalin të grupuara në një klastër. Vihet re një shmangie e vlerave të marra tek objekti kazmë maj heshte (f) dhe majë shigjete (h) (figura 72).

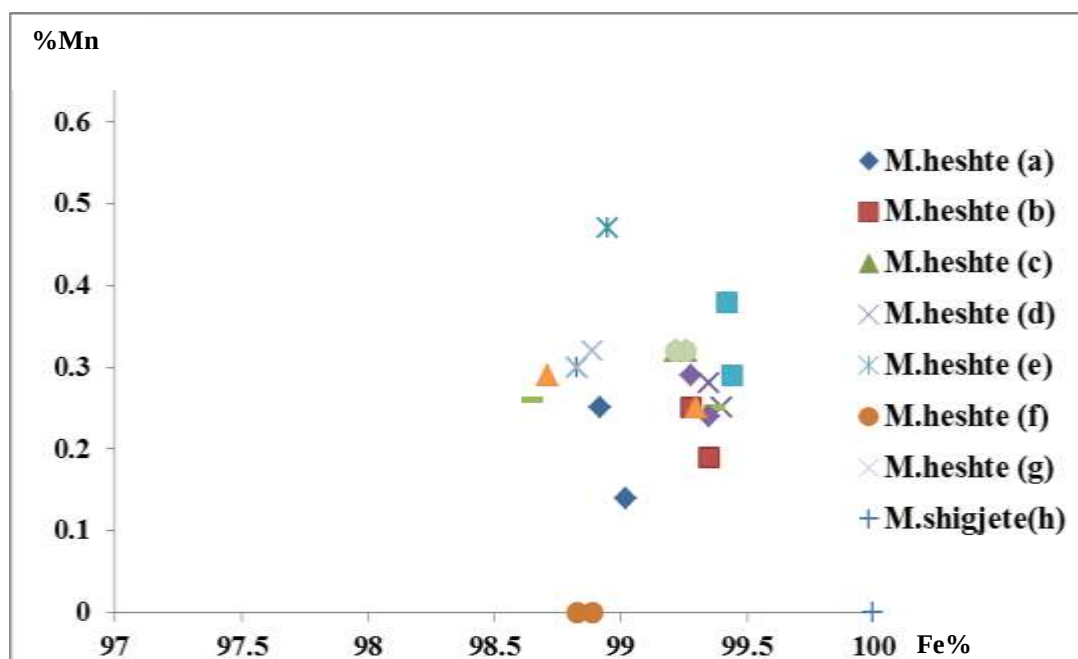


Figura 72. Varësia e përmbajtjes së Mn (%) ndaj Fe (%) tek 7 majat e heshtave dhe tek një majë shigjete të analizuara me XRF.

Ju është bërë analizimi mikrografik vetëm tek objektet majë heshte (e), majë heshte (f), majë heshte (g), majë shigjete (h) sepse këtu u mundësua marrja e kampioneve.

Objekti majë heshte (e)

Në figurën 73 janë paraqitur mikrografitë e majë heshte (e). Në figurën 73.a me dritë të reflektuar vihet re prania e produkteve të korrozionit të hekurit, e poreve të shumta si dhe e inkluzioneve të ndryshme të shpërndara në sipërfaqen metalike. Produktet e korrozionit janë vëzhguar me ndihmën e mikroskopit optik me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar dhe janë krahasuar me imazhet e literaturës tek Pracejus, (2008). Si rezultat këto produkte mund të jenë gëtit, hematit dhe magnetit (figura 73.b). Produktet e korrozionit kanë depërtuar në brendësi të objektit, fakt ky që shpjegohet me veprimin për një kohë shumë të gjatë të lagështisë dhe të faktorëve të tjerë mjedisorë.

Në mikrografinë 73.c paraqitet mikrostruktura pas 10 sekondash atakim. Mikrostruktura tregon se nuk kemi të bëjmë me objekt hekuri siç thonë arkeologët por çeliku. Në mikrostrukturën e këtij çeliku vihet re pamja e një strukture Widmanstate. Kjo mikrostrukturë tregon se teknika e përdorur është ajo me farkëtim dhe se objekti është prodhuar nga blumeri. Faktorët kryesorë që ndikojnë në formimin e strukturës Widmanstate janë përmendur tek paragrafi 5.1.2.

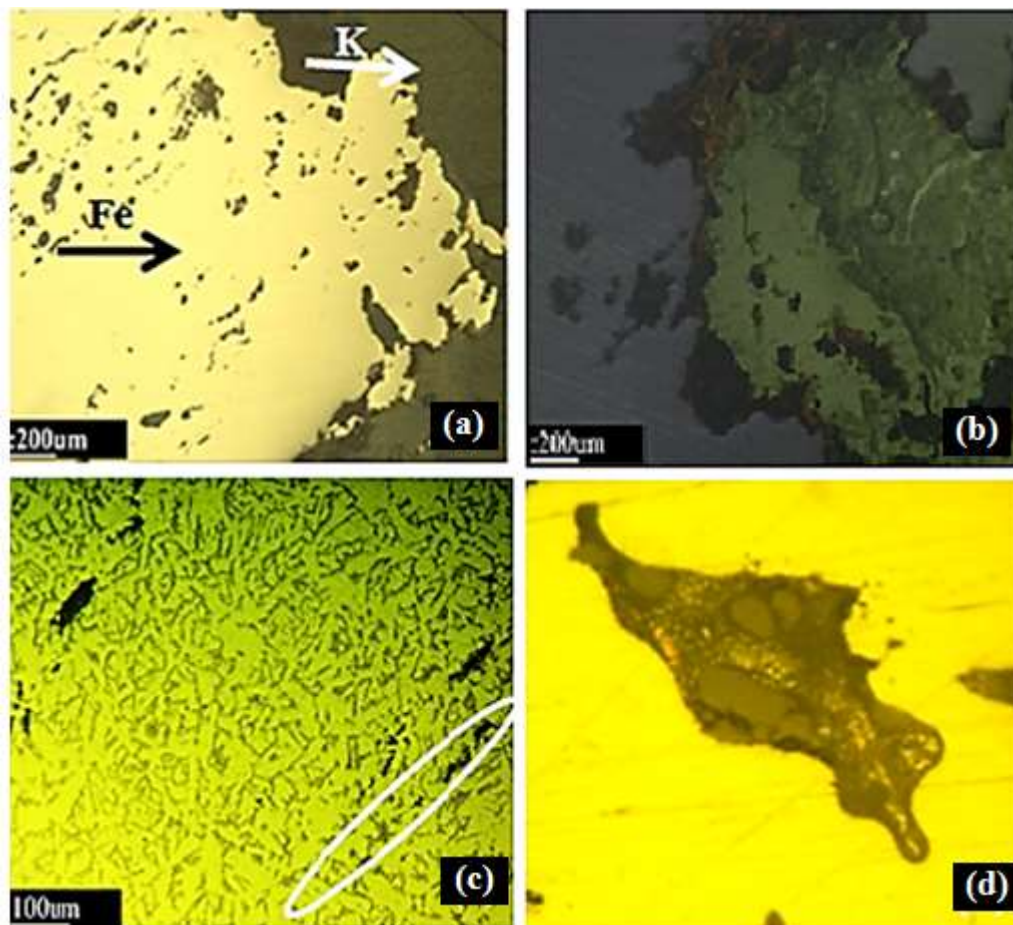


Figura 73: Mikrografi optike e objektit majë heshte (e): a) mikrografia me dritë të reflektuar e pa poliruar; Fe-hekur, K-shtresa korrozioni, b) me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar, c) mikrostruktura widmanstatter, faza ferrite (e ndritëshme) dhe perlite (e zezë) si dhe inkluzione të përmasave të ndryshme dhe të zgjatura si rezultat i farkëtimit në të ngrohtë. d) inkluzion skorjeje i vëzhguar me llampë me intensitet të lartë me dritë të reflektuar në mikroskopin optik Metalloplan me zmadhim 800 herë.

Në mikrostrukturën e paraqitur në figurën 73.c vihet re se inkluzionet apo poret janë të orientuara sipas një drejtimi të caktuar, sipas boshtit të madh të elipsit të skicuar. Vihet re se edhe inkluzionet e tjera janë të gjitha pothuajse paralel me këtë drejtim. Prania e inkluzioneve

(skorje dhe/ose minerale) është vëzhguar me llampë me intesitet të lartë në mikroskopin optik Metalloplan (figura 73.d). Këto inkluzione skorjesh apo mineralesh nuk rikristalizohen kur çeliku nxehtet nga farkëtari, ato zgjaten sipas një drejtimi të caktuar në brendësi të metalit si rezultat i përpunimit të fortë në të nxehtë për t'i dhënë formë objektit. Deformimi në të ftohtë është parë rrallë tek objektet antike prej hekuri (Scott,D.A., 2013).

Prania e këtyre inkluzioneve shihen më qartë në foton e marrë me SEM (figura 74). Kushtet e analizimit me SEM-EDAX ishin sipërfaqja e zonës së analizuar ishte 2 - 4µm (varet nga elementi), koha e analizimit 100s dhe devijimi standart për element ishte 3 – 5%. Më poshtë janë paraqitur rezultatet e përfuara (tabela 15) dhe mikrografia (figura 74) në të cilën tregohet pozicionimet e analizimit tek inkluzionet e vëzhguara në brendësi të sipërfaqes metalike të kampionit të marrë në studim.

Në figurën 74 janë paraqitur pikat e analizimit tek skorjet e pranishme të zgjatura sipas një drejtimi. Gjithashtu nuk shihet prania e poreve në sipërfaqen metalike, gjë e cila lidhet teknikën e prodhimit. Nga analizimi me SEM-EDAX vihet re përmbajtja e ulët e SiO₂, vetëm në pozicionin e katërt të analizimit përmbajtja e tij shkon mbi 50%, tregues kjo për bazicitet të lartë. Në tabelën e paraqitur më poshtë shihet prania e lartë e kalciumit, i cili mund të jetë përdor si fluks në furra gjatë prodhimit të blumerit. Në tabelën 15 janë paraqitur dhe fazat e mundshme për secilën pikë të analizimit.

Tabela 15. Analizimi me SEM-EDAX i kampionit të objektit majë heshte (e).

Pozicioni i analizimit	Elementet kimikë (wt%)									Faza
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	FeO	
1	21.86	3.39	0.00	0.00	0.60	4.96	0.28	0.00	62.01	Wustit+Fajalit
2	22.26	3.96	0.00	0.39	0.44	1.11	0.42	0.97	63.40	Wustit+Fajalit
3	28.11	4.81	0.00	0.63	0.68	1.37	0.48	2.11	55.63	Wustit+Fajalit
4	58.48	9.00	0.60	1.21	3.04	15.58	0.90	0.00	10.08	Fajalit

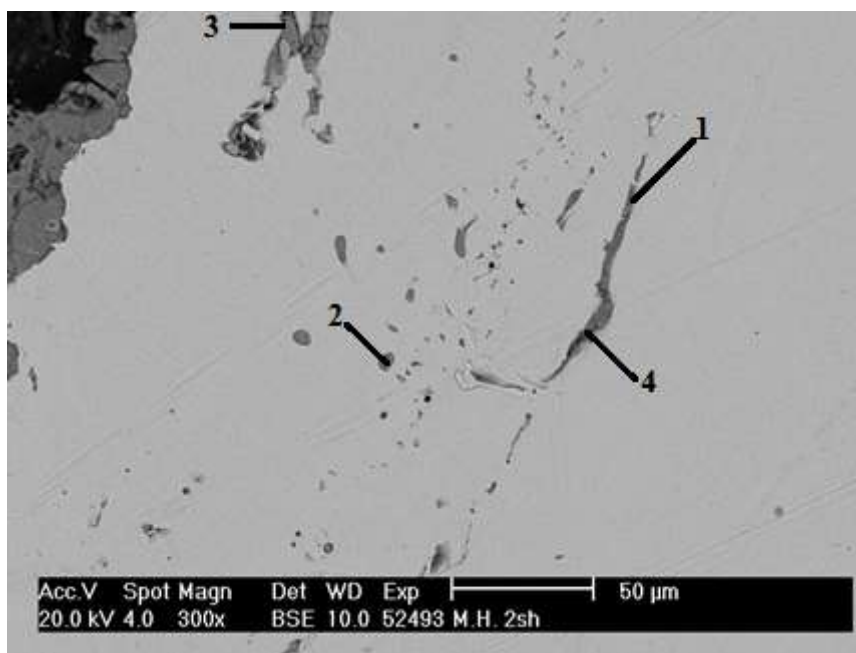


Figura 74. Mikrografi e objektit maj heshte (e) e marr me SEM, ku tregohen katër pozicionet e analizimit tek inkluzionet e gjetura në brendësi të sipërfaqes metalike.

Me rezultatet e përftuara u ndërtuan varsitë FeO/SiO_2 , MgO/CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ dhe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ të paraqitura mëposhtë (figura 74).

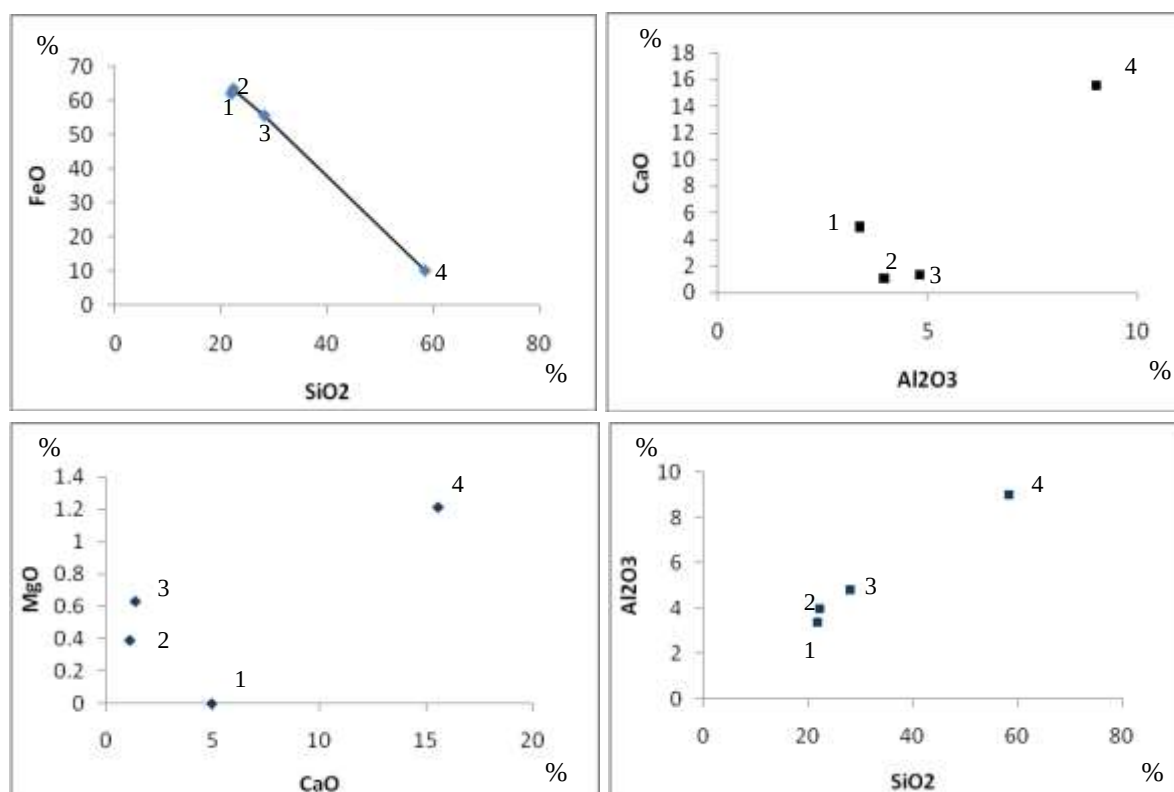


Figura 75. Katër varësi të oksideve për kampionin majë heshte (e) për rezultatet e mara nga analizimi në katër pozicionet e treguara më lart. Vlerat janë të shprehura në përqindje peshe.

Sa herë që reduktimi transformon FeO nga skorja në fazat metalike, përbërsit tjerë të skorjes bëhen relativisht më të pasurur (Figura 75.a). Nëse skorja varfërohet me FeO, komponimet e tjera okside rriten por raporti i tyre mbetet i njëjtë sepse asnjë nga këto okside nuk mund të reduktohet apo të zhduket në fazën metalike (Figura 75.b-d). Në figurën 75 c tregohet varësia e MgO nga CaO. Sa më i madh të jetë raporti MgO/CaO aq më e gjatë ka qenë koha e farkëtimit të objektit duke marrë kështu më shumë përbërës nga hiri (Buchwald & Wiel, 1998). Trajtimi për një kohë më të gjatë i objektit nga farkëtari do sillte ndryshimet qoftë në mikrostrukturën e tij por edhe në fortësinë e tij. Matjet treguan si ky raport varion nga 0-0.46. Raportet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ dhe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na tregojnë se jo vetëm fluksi i përdorur por edhe lënda djegëse e përdorur nga farkëtari ka ndikim në përbërjen kimike të objekteve.

Për të njohur përmbajtjen e karbonit të majë heshte (e) u bë analiza sasiore relative e fazave ferrite (kokrrizat e ndritëshme) dhe perlite (kokrrizat e zeza) me ndihmën e softit analySIS auto. Janë ekzaminuar 5 fusha me zmadhim 100x të zgjedhura në mënyrë të rastësishme. Në mikrografitë e analizuara janë përjashtuar zonat ku duket qartë prania e poreve apo inkluzioneve të ndryshme. Llogaritjet me ndihmën e softit Analisys auto softwer nga analizimi i mikrografie të ndryshme të këtij kampioni treguan se fraksioni vëllimor i perlitit në mikrografi të ndryshme është mesatarisht 22.2% (saktësia relative 6.3%) dhe fraksioni vëllimor i ferritit është 77.8% (saktësia relative 1.2%). Gjithashtu llogaritjet treguan se ky është çelik me karbon të ulët me vlerë 0.1-0.2 %.

Vlerat e mikrofortësisë të matura ishin 183 HV-195 HV.

Orientimi i poreve ose inkluzioneve sipas një drejtimi të caktuar është tregues që kjo majë heshte (e) është e rrahur. Meqenëse është e pranishme struktura Widmanstate tregon se kjo majë heshte (e) është rrahur në të nxehtë dhe është ftohur shpejt e cila ka shkaktuar dhe rritjen e mikrofortësisë.

Objekti majë heshte (f)

Në figurën 76 janë paraqitur katër mikrografi të objektit majë heshte (f). Në mikrografinë e 76.a është paraqitur sipërfaqja e kampionit të pa atakuar me dritë të reflektuar ku vihen re pjesa metalike, shtresat e korrozionit, produktet e korrozionit dhe inkluzione/kokrriza minerale. Nga vëzhgimi me dritë të reflektuar i të gjithë sipërfaqes metalike shihen pak pore apo inkluzione të shpërndara në të.

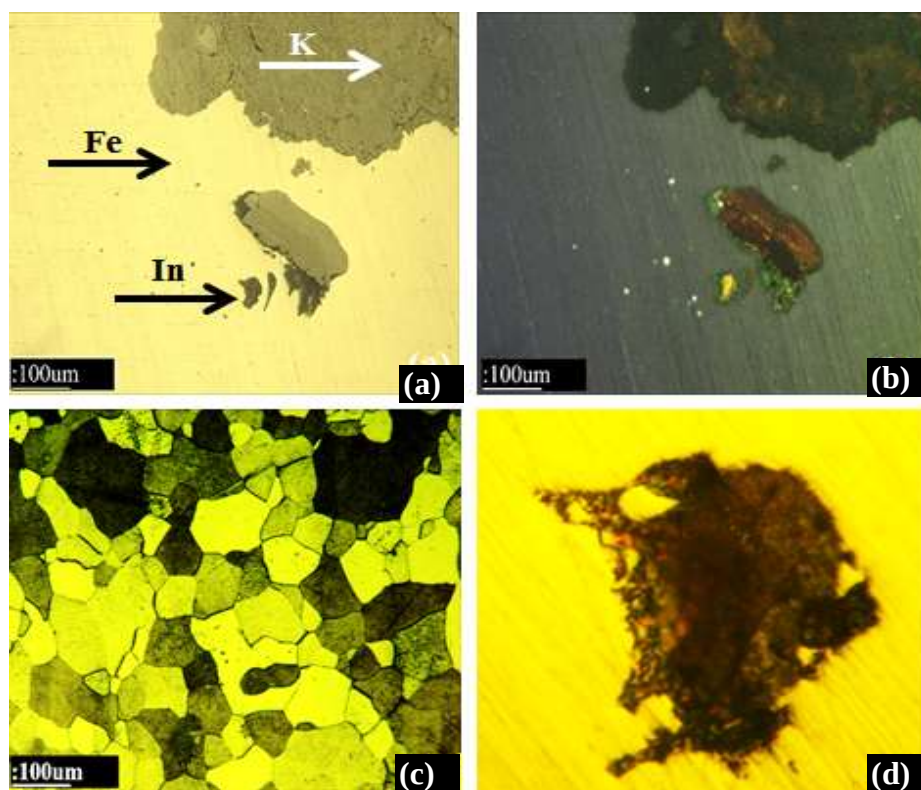


Figura 76: Mikrografi optike e objektit majë heshte (f). a) paraqet mikrografi me dritë të reflektuar; Fe-hekur, K-shtresa korrozioni, In-inkluzione, b) e njëjta mikrografi si (a) por e vëzhguar me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara, c) mikrografi pas atakimit e cila tregon një mikrostrukturë ferrite-perlite gjithashtu shihen se kokrrizat kanë përmasa të ndryshme d) inkluzion minerali (i paraqitur në figurën (a) me shigjetë dhe grimca e ndritëshme në figurën (b), i vëzhguar me llampë me intensitet të lartë në mikroskopin optik Metalloplan, me zmadhim 800 herë.

Në mikrografinë 76.b gjatë vëzhgimit me mikroskop optik me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara, vërehen prani inkluzionesh minerale që janë të ndritshme. Sipërfaqja metalike e vëzhguar me dritë të reflektuar është e ndritshme, kur vëzhgohet me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara errësohet sepse hekuri është izotropik. Inkluzionet e skorjeve apo të mineraleve të cilat janë anizotropike nën vëzhgimin me polarizatorë të kryqëzuar nuk errësohen por duken të ndritshme. Shihet nga mikrografia prania e produkteve të korrozionit. Figura 76.c paraqet mikrostrukturën e këtij objekti pas 30 sekondash atakimi me nital 2%. Shihet prania e një strukture ferrite-perlite ekuiaxiale, pra edhe ky objekt është prej çeliku. Kokrrizat janë të mëdha dhe pa praninë e inkluzioneve në to. Në përgjithësi rritja e kokërrizave varet nga temperatura në të cilën farketimi merr fund (McConchie, 2004). Nga vëzhgimi i të gjitha mikrografive që mbulojnë të gjithë sipërfaqjen metalike nuk vëhet re orientim poresh apo inkluzionesh të ndryshme. Në figurën 76.d është paraqitur inkluzion

minerali i vëzhguar me llampë me intensitet të lartë në mikroskopin optik Metalloplan, me zmadhim 800 herë i cili është i ndritshëm me polarizatorë të kryqëzuar.

Analizat sasiore relative e fazave ferrite dhe perlite për majë heshte (f) treguan se fraksioni vëllimor mesatar i perlitit në mikrografi të ndryshme është 42.5% (saktësia relative 5.4%), ndërsa fraksioni vëllimor mesatar i ferritit është 57.5% (saktësia relative 3.5%). Llogaritjet treguan se ky kampion është prej çeliku me 0.2-0.3% karbon. Vlerat e mikrofortësisë të matura ishin: 115 HV-125 HV.

Kampioni majë heshte (f) i cili nuk përmban elementë të tjerë përlidhës përveç karbonit, mund të jetë prodhuar në fund të antikitetit të vonë ose në fillim të mesjetës ku metalurgjia e përpunimit të hekurit në atë periudhë u zhvillua shumë si pasojë e pushtimit romak. Mungesa e orientimit të poreve ose të inkluzioneve, struktura ekuiaksiale si dhe fortësia më e ulët na bënë të mendojmë që kjo majë heshte supozohet të mos jetë rrahur por mund të jetë prodhuar me derdhje pastaj pjekur dhe në fund është lënë të ftohet ngadalë.

Objekti majë heshte (g)

Në figurën 77 janë paraqitur mikrografitë e objektit majë heshte (g). Në mikrografinë e 77.a është paraqitur sipërfaqja e kampionit të pa atakuar me dritë të reflektuar ku vihen re pjesa metalike, shtresat e korrozionit, produktet e korrozionit dhe inkluzione/kokrriza minerale. Nga vëzhgimi me dritë të reflektuar i të gjithë sipërfaqes metalike ishte e vështirë dallimi i poreve apo inkluzioneve në sipërfaqen metalike kështu që sipërfaqja e këtij kampioni u vëzhgua dhe me mikroskop optik me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara me anë të cilit mund të vrojtohen prania e inkluzioneve minerale të cilat duken të ndritshme sic tregohet në figurën 77 (b). Ajo që bie në sy nga vëzhgimi me mikroskop është prania e korrozionit rreth sipërfaqes metalike por pa depërtuar në brendësi të kësaj sipërfaqe. Në figurën 77 (c) paraqitet mikrostrukta ferrit-perliti e përftuar pas atakimit për 30 sekondash me nital 2%. Kjo mikrostrukturë është karakteristike për objekte të farkëtuar. Kokrrizat janë ferrite në formë poligonale me ishuj të vegjël perliti ndërmejt kokrrizave ferrite. Forma dhe përmasat e këtyre kokrrizave janë tregues i hekurit me përmbajtje të ulët karboni. Në figurën 77 (d) e marrë nga analizimi me SEM shihen sasi të vogla skorjesh të orientuar sipas një drejtimi të caktuar. Prania e vogël e skorjeve dhe e poreve është tregues i përdorimit të një teknike më të mirë prodhimi krahasuar me objektet e tjera të studiara. Skorjet janë miksim dy fazore të një matrice qelqore dhe grimca wustiti brënda saj. Skorjet janë më tepër të rumbullakta (figura 77d).

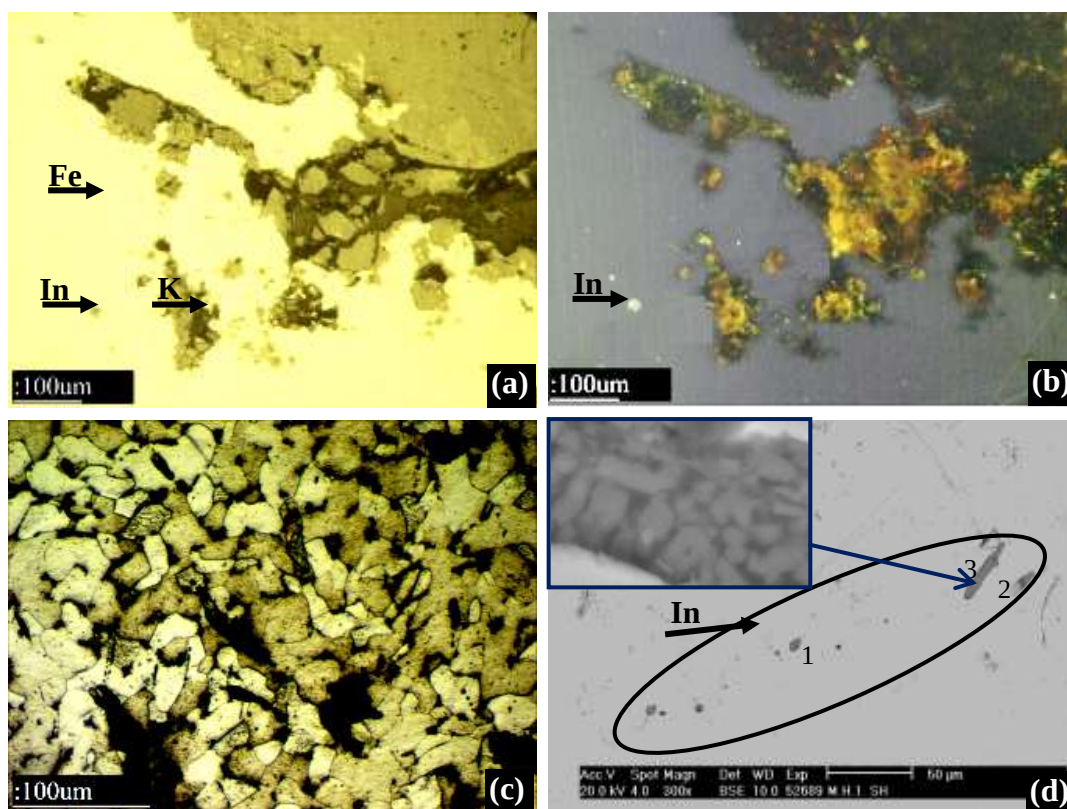


Figura 77: Mikrografi optike e objektit majë heshte (g): a) paraqet mikrografi me dritë të reflektuar; Fe-hekur, K-shtresa korozioni, In-inkluzone, b) e njëjta mikrografi si a por e vëzhguar me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara, c) mikrografia e sipërfaqes së atakuar e cila tregon një mikrostrukturë ferrite-perlit gjithashtu shihet se kokrrizat kanë një forme jo të rregullt d) mikrografi e përftuar me SEM në të cilën shihet orientimi sipas një drejtimi të caktuar i skorjeve, gjithashtu janë treguar tre pozicionet e analizimit me SEM-EDAX.

Mikrofortësia e matur luhetet nga 198 HV-232 HV e cila shpjegohet me faktin që mikrostruktura e saj është me shumë ferrite.

Kampioni ju nënshtua analizimit pikësor me SEM-EDAX. Kushtet e analizimit ishin; sipërfaqja e zonës së analizuar ishte 2 - 4 μ m (varet nga elementi), koha e analizimit 100s dhe devijimi standart për element ishte 3 – 5%. Më poshtë janë paraqitur rezultatet e përftuara nga analizimi me SEM-EDAX (tabela 16) dhe në figurën 77.d paraqitet mikrografia ku tregohen pozicionimet e analizimit tek inluzionet e vëzhguara në brendësi të sipërfaqes metalike të kampionit të marrë në studim.

Nga analizimi i skorjeve të evidentuara në brendësi të sipërfaqes metalike të këtij objekti nuk shihet prania e MnO e cila mund të jetë rrjedhojë e mineralit të përdorur ose të kushteve të furrës gjatë procesit të prodhimit të blumerit i cili më pas do të përpunohej nga farkëtari për ti

dhënë formën e duhur objektit. Nga varësitë e treguar më poshtë (figura 78) shihet qartë se kur përmbajtja e FeO është e ulët përmbajtja e SiO₂, Al₂O₃, CaO dhe MgO janë të larta. Raporti i lartë i MgO/CaO deri në 2.21 tregon se ky objekt është përpunuar për një kohë të gjatë në furrë. Gjithashtu sasia e vogël e CaO krahasuar me objektet e tjera tregon se sasia e lëndës djegëse të përdorur ka qenë më e vogël.

Tabela 16. Analizimi me SEM-EDAX i skorjes si inkluzione tek kampioni majë heshte (g).

Pozicioni i analizimit	Elementet kimik (wt%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	FeO	Faza
1	20.46	2.20	0.00	0.99	0.26	0.56	0.00	1.41	66.69	Wustit+Fajalit
2	17.26	2.07	0.00	0.82	0.00	0.37	0.00	0.61	70.96	Wustit
3	29.99	3.34	0.00	1.16	0.64	0.99	0.00	1.67	55.98	Wustit+Fajalit

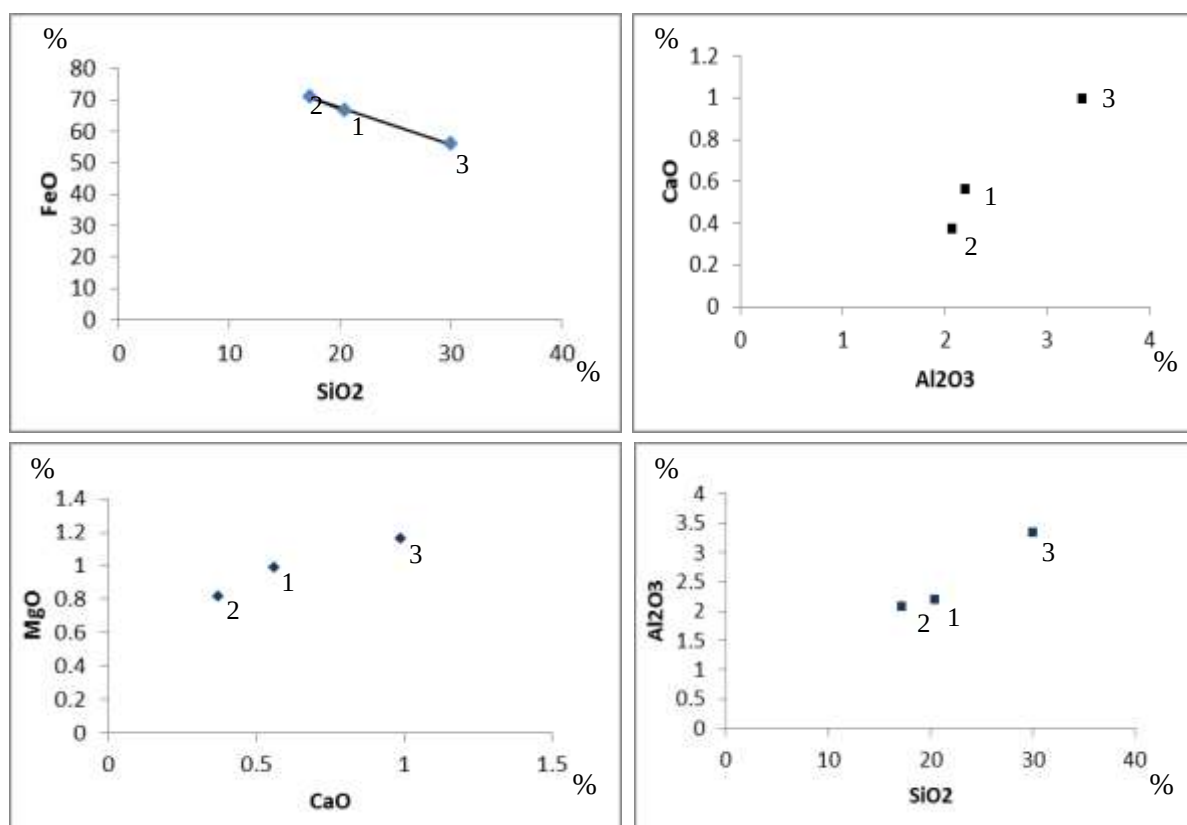


Figura 78. Katër varësi të oksideve për rezultatet e mara nga analizimi në tre pozicionet e treguara më lart (figura 77 d). Vlerat janë të shprehura në përqindje peshe.

Objekti majë shigjete (h)

Në figurën 79 a paraqitet mikrografia me dritë të reflektuar e objektit majë shigjete ku shihet një depërtim i korrozionit në brendësi të sipërfaqe metalike. Në sipërfaqen metalike nuk shihen as prania e poreve dhe as e ndonjë inkluzione të mundshëm. Figura 79 b paraqitet mikrografia e objektit majë shigjete ku shihet qarte mos prania e inkluzioneve të cilat do të ishin të ndritshme nëse do të ishin të pranishme. Figura 79 c dhe d paraqesin mikrostrukturën e përftuar e cila është një mikrostrukturë karakteristike e artefakteve prej çeliku. Në këto mikrografi shihet se në një zonë (në të majtë të fotomikrografis 79.c) ka më shumë ferrit dhe më pak perlit pra shihet qartë një mikrostrukturë jo homogjene e këtij kampioni.

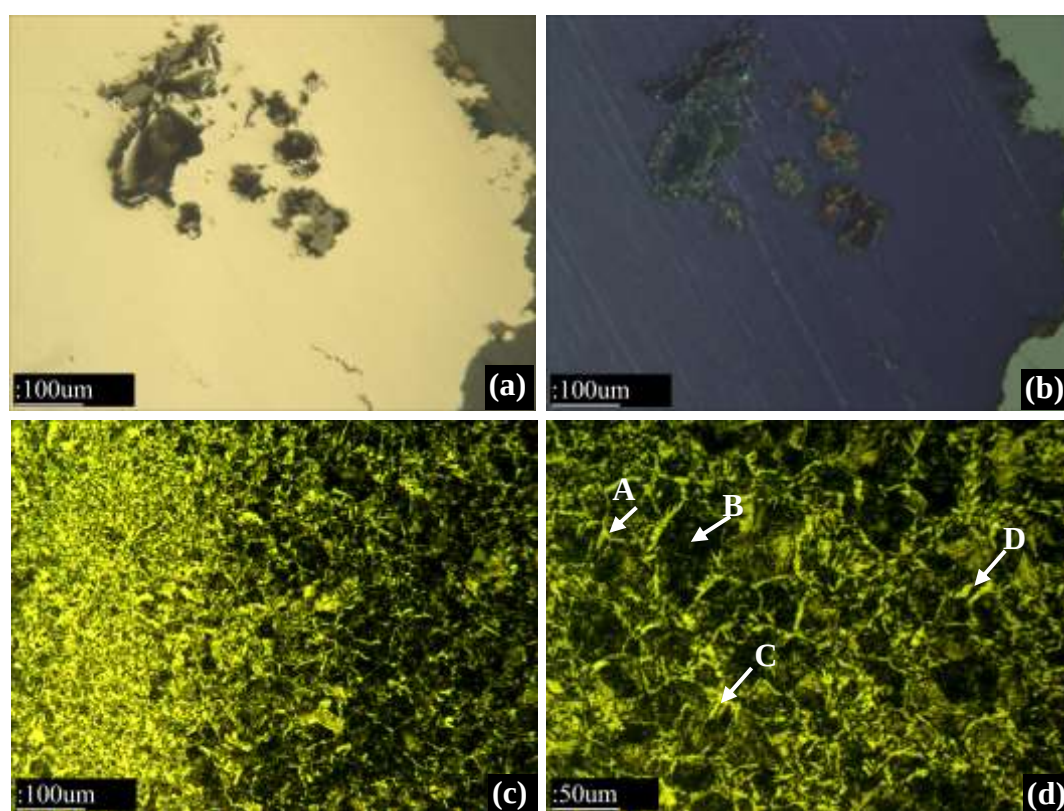


Figura 79. Mikrografi optike e objektit majë shigjete (h): a) me dritë të reflektuar (Fe-hekur, K-shtresa korrozioni), b) e njëjta mikrografi si (a) por e vëzhguar me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuara, (c)-(d) mikrostruktura widmanstate e majë shigjete (h) me zmadhime të ndryshme, faza ferrite (e ndritëshme) dhe perlite (e zezë). Nuk shihen të pranishme inkluzione skorjesh. A = widmanstatten primare, B = perlit, C = widmanstatten sekondare, D = kufijt kokrrizës austeniti të mëparshme

Në këto mikrografi shihet se në një zonë të këtij artefakti gjenden kokrriza perlite të mëdha me përmbajtje ferrit rreth kufirit kokrrizor duke na treguar në këtë pjesë të majës së shigjetës

ose ndonjë proces termik mund të ketë ndodhur. Është i vështirë përcaktimi nëse këto aliazhe kanë qenë incidente në procesin e shkrijës për prodhimin e artefakteve apo rezultat i një veprimi me qëllim. Karburizimi mund të ketë ndodhur si rezultat i mos kontrollit dhe mos parashikueshmërin e procesit të reduktimit. Difuzioni i karbonit edhe në sasi të konsiderueshme mund të ndodh si përfitim i rastësishëm i procesit të reduktimit (Scott, 2013). Metal punuesit e parë mendonin se duke i nxehur artefaktet prej hekuri në një zjarre me qymyr do ti “pastronin” ato ndërkohë që metal punuesit në këtë mënyrë u shtonin karbonin.

Nga analizimi me soft u llogarit përmbajtja e karbonit e cila luhet nga 0.55-0.65% në të djathtë të mikrografisë 79.c deri në 0.20-0.30 % karbon në të majtë të kësaj mikrografie. Në këto mikrografi nuk shihen inkluzione skorje e cila na tregon se ky objekt nuk është farkëtuar dhe temperaturat e përdorura janë të larta krahasuar me objektet e tjera të vëzhguara deri tani të cilat i përkisnin kësaj periudhe. Vlerat e marra nga matjet e mikrofortësisë Vickers për këtë objekt luhet nga 185 HV deri 221 HV. Për fortësimin e objektit farkëtarët mund të kenë përdorur qëllimisht procesin e karburizimit. Kështu tek objektet prerëse buzët e tehut janë parë të pasura me karbon me shumë se sa mund të jenë zona të tjera në sipërfaqen e këtyre objekteve.

6. KONKLuzionet

Arkaeometria përcaktohet si përdorimi i parimeve dhe metodave shkencore për karakterizimin e materialeve që i përkasin trashëgimisë kulturore. Ka marrë shumë zhvillim në gjysmën e dytë të shek. XX. Arkaeometalurgjia, si një nga komponentët e disiplinës së përgjithshme të njohur si arkaeometri, është ajo fushë e kërkimeve ku informacioni për objektet metalike antike, arkeologjike dhe historike merret nëpërmjet studimit të teknologjisë së prodhimit dhe përdorimit të metaleve dhe përlidhjeve të tyre.

Studimet arkaeometalurgjike deri tani në vendin tonë janë përqendruar në studimet e monedhave të argjendit, të bakrit, në objekte bakri dhe hekuri dhe në studime me qëllime restaurimi dhe konservimi të objekteve të ndryshme metalike. Deri tani objektet prej hekuri të zbuluara në Shqipëri janë të studiuara nga arkeologët me metodat arkeologjike dhe ka pak njohuri për metalurgjinë ekstraktive antike të hekurit, e dokumentuar kjo me referime dhe botime.

Punimi i metaleve në qytetet Ilire përfaqësohej kryesisht me prodhimin e veglave të punës dhe të armëve. Ka mjaft gjetje, që tregojnë për veprimtarinë e punishteve zejtare të punimit të metaleve në qytetet Ilire. Deri tani nuk ka gjurmë të sigurt të shfrytëzimit të mineraleve dhe shkrirjes së tyre në periudhën e antikitetit në vendin tonë si galeri minierash dhe furra për shkrirje, të cilat janë zbuluar në shumë vende të Europës.

Studimi i metalurgjisë nxjerrëse të hekurit në periudhën antike në Shqipëri përfshiu grumbullimin e të gjithë informacionit në lidhje me mbetjet metalurgjike dhe artefaktet.

Objekte antike hekuri në studim janë vegla pune dhe armë, të marra në Muzeun Historik të Shkodrës, kampionë të skorjeve metalurgjike të grumbulluara në Mërqi të Lezhës. Të dy këto lloje gjetjesh i përkasin zonës së veriut të Shqipërisë, e njohur si zonë e pasur me minerale bakri dhe hekuri dhe e shfrytëzuar që shumë herët. Gjithashtu janë grumbulluar dhe skorje metalurgjike nga zona e Qukësit në Librazhd, gjithashtu zonë mineralmbajtëse e hekur-nikelit.

Metodat arkaeometalurgjike të përdorura për analizimin e skorjeve dhe metalit janë: analiza kimike klasike, matje vetish fizike, XRF, XRD, Mikroskopia Optike, matja e mikrofortësisë, SEM dhe EDAX, analiza e karbonit në çelike me rrugë kimike dhe me softin e analizës

sasiore të imazhit. Këto metoda u përdorën me qëllim për të përcaktuar proceset metalurgjike të përfshira për formimin e tyre dhe nivelin korrespondues teknologjik.

U studiuan skorjet dhe inkluzionet metalike tek skorjet si dhe objektet metalike dhe inkluzionet e skorjeve brenda masës së metalit.

Nga studimi u arritën këto rezultate:

- ❖ Prania e kokrrizave metalike prej hekuri në brendësi të këtyre skorjeve tregoi se skorjet e mbledhura në Mërqi dhe Qukës janë skorje të prodhimit të hekurit. Gjithashtu prania e kokrrizave metalike të hekurit në këto skorje tregoi se ata janë skorje antike, sepse skorjet moderne nuk përmbajnë kokrriza hekuri metalike.
- ❖ Skorjet ishin heterogjene nga përbërja, pamja dhe vetitë magnetike të tyre. Sipërfaqja e tyre ishte plan konvekse dhe pjesërisht e lëmuar, karakteristike kjo për skorjet që dilnin jashtë furrave. Disa skorje mendohet se janë pjesë nga veshja e furrës.
- ❖ Nga pikëpamja mineralogjike skorja e hekurit është e përbërë kryesisht nga wustiti dhe fajaliti të vendosur në matricën qelqore amorfe, si dhe nga kuarci e magnetiti. Kjo përbërje mineralogjike i korrespondon pikave të shkrirjes rreth 1250° (nxjerrë nga diagramat treshe të përbërësve kryesorë). Trashësia e gjilpërave fajalitike tregon se këto skorje janë ftohur ngadalë dhe pranë furrës.
- ❖ Përmbajtja e lartë e FeO tek skorja Qukës është tregues dhe i temperaturës më të ulët të përdorur në furra, gjë e cila tregon një teknologji më të hershme të prodhimit të hekurit krahasuar me atë të përdorur tek skorjet Mërqisë.
- ❖ Në skorjet e hekurit mbledhur në Mërqi (Lezhë) është konstatuar % e Cu dhe e Mn më e lartë se tek skorjet e hekurit të mbledhura në Qukës (Librazhd). Gjithashtu prania sadopak e fosforit është tregues i skorjeve antike, pasi skorjet moderne nuk përmbajnë fosfor.
- ❖ Kokrrizat metalike të gjetura brenda në skorjet janë çelique me përqindje të ulët karboni 0.1 deri 0.35%C. Vlera e mesatarizuar e mikrofortësisë Vickers e kokrrizës metalike ishte 190HV. Mikrostruktura e përfutur ishte widmanstate ferritik.

-
- ❖ Objektet vegla pune dhe armë të studiuara janë objekte çeliku me përmbajtje të ulët karboni.
 - ❖ Nga korrelacioni i varësisë së përmbajtjes së manganit nga ajo e hekurit për objektet e hekurit të gjetura në rrethinat përfaqshkodrës dhe skorjeve të mbledhura në Mërqi u vu re formimi i një grupazhi të veçantë me tërë këto objekteve. Prania ose jo e manganit lidhet me mineralin e përdorur ose me trajtimin termik gjatë procesit të prodhimit. Kjo tregon se minerali i përdorur ka qenë i njëjtë.
 - ❖ Në objektet e studiuara produktet e korrozionit janë vërejtur thellë në metal që do të thotë se këto mostra janë objekte autentike të lashta. Në objektet vegla pune dhe sidomos armë lufte të zonës së veriut të Shqipërisë përveç hekurit dhe karbonit u konstatua dhe përmbajtje Mn dhe Cu.
 - ❖ Tek inkluzionet e skorjeve të vëzhguara në brendësi të metalit shihet prania e wustitit nodular, e vendosur mbi një matricë qelqore dhe fajalite. Format e këtyre inkluzioneve janë të orientuara sipas një drejtimi të caktuar, të cilat ndryshe quhen dhe fongo, kjo tregon se teknika e përdorur për ti dhënë formë ka qenë ajo e rrahjes, gjithashtu forma e tyre tregon se teknika e rrahjes ka qenë e bërë mirë.
 - ❖ Te objekti hanxhar 3 u pa prania e mikrostrukturës widmanstate ferrite – perlite, një mikrofortësi e lartë dhe shihet të jetë lënë të ftohet avash gjatë procesit të farkëtimit.
 - ❖ Tek objekti bel shihen të pranishme inkluzione skorjeje të orientuara në metal, prania e depërtimit të korrozionit në brendësi të sipërfaqes metalike, mikrostruktura me kokrriza ferritike të mëdha dhe me përmasa të ndryshme, përdorimi i gurëve gëlqerorë si flukse gjatë procesit të prodhimit dhe përmbajtja e ulët e karbonit. Me të gjitha këto mendohet se teknika e përdorur ka qenë ajo e rrahjes në të nxehtë.
 - ❖ Objekti majë heshte (e) përmban elementë përlidhës përveç karbonit si Cu e Mn, mikrostruktura e tipit widmanstate, orientimin e inkluzioneve apo poreve sipas një drejtimi, si dhe vlera më të larta të mikrofortësisë, atëherë themi se ky objekt mund të jetë prodhuar me rrahje në të nxehtë dhe ftohje të shpejtë.
 - ❖ Tek objekti majë heshte (f), u vërejt prania e mikrostrukturës ferrite - perlite ekuiaksiale, mos prania e poreve apo e inkluzioneve të orientuara si dhe mikrofortësia e ulët në krahasim me objektin majë heshte (e). Si konkluzion themi se ky objekt mund të jetë prodhuar me derdhje pastaj pjekje dhe në fund me ftohje të ngadaltë.
-

-
- ❖ Tek objekti majë heshte (g), u vërejt prania e një mikrostrukturë ferrit-perlite, prania e vogël e poreve apo inkluzione skorjesh në metal si dhe mos depërtimi i korrozionit në brendësi të metalit. Duke parë inkluzionet e skorjeve të cilat ishin të drejtuara si dhe kryesisht të rrumbullakëta themi se teknika e përdorur për ti dhënë formën e dëshiruar nga farkëtari këtij objekti ishte ajo me farkëtim.
 - ❖ Tek mikrografitë e majë shigjete (h) shihet mikrostruktura e tipit widmanstaten, por nuk shihet asnjë lloj skorje, kjo na tregon se ky objekt nuk është farkëtuar. Për fortësimin e objektit farkëtarët mund të kenë përdorur qëllimisht procesin e karburizimit. Nga rezultate e përfutuara nga analizimi i këtij objekti mund të themi se ky objekt nuk është antik, por i përket një periudhe të mëvonëshme.

REKOMANDIME

1. Ky është studimi i parë i këtij lloji që integron studimin e skorjeve dhe objekteve të hekurit, prandaj rekomandojmë të vazhdohet me studimin arkaeometalurgjik të objekteve të hekurit dhe skorjeve nga vendbanime të tjera arkeologjike nga Shqipëria e Mesme dhe e Jugut.
2. Të organizohet puna mbi bazë projektesh me pjesëmarrje arkeologësh dhe fizikanesh për organizim ekspeditash për zgjedhjen dhe marrjen e kampioneve që në vendbanimin e gërmuar dhe studimin e mëtejshëm të tyre.

LITERATURA

1. Akanuma, H. 2002; Iron Objects from the Architectural Remains of Stratum III and Stratum II at Kaman-Kalehöyük. Correlation between Composition and Archaeological Levels, AAS XI, pp. 191-200.
2. Akanuma, H. 2003; Further Archaeometallurgical Study of 2nd and 1st Millennium BC Iron Objects from Kaman-Kalehöyük, Turkey, AAS XII, pp. 142-143.
3. Akanuma, H. 2005; The Significance of the Composition of Excavated Iron Fragments from Stratum III at the Site of Kaman-Kalehöyük, Turkey, AAS XIV, pp. 147-157.
4. Akanuma, H. 2007; Analysis of Iron and Copper Production Activity in Central Anatolia during the Assyrian Colony Period, AAS XVI, pp. 125-139.
5. Bielenin K, 1996: Frühgeschichtliche Eisenverhüttung im Heilig-Kreuz-Gebirge (Góry Swietokrzyskie), Allgemeine Bemerkungen, Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift 37:3, 293-308.
6. Anamali, S. 1979; Arkeologjia dhe bujqësia, p13-39, Tiranë
7. Artioli, G. 2010 Scientific Methods And Cultural Heritage. Oxford University Press Inc., New York
8. ASM Metals Handbook Volume 9 2004; Metallography and Microstructures. The Materials Information Company.
9. ASM International, 2010; The Materials Information Company.
10. Ashkenazi, D., et al, 2011; Archaeometallurgical Study of the Brass Cases from the Akko 1 Shipwreck. Journal of Archaeological Sciences 38 (9), 2410–2419.
11. Ashkenazi, D., et al, 2013; An archaeometallurgical study of 13th-century arrowheads and bolts from the crusader castle of arsuf/arsur, Archaeometry , Volume 55, Issue 2, pages 235–257,
12. Ashkenazi, D., et al, 2012; Archaeometallurgical Investigation of Iron Artifacts from Shipwrecks – A Review, Archaeology, New Approaches in Theory and Techniques.
13. Bachmann, H.G. 1982; The Identification of Slags from Archaeological Sites. Institute of Archaeology Occasional Paper 6. London: Institute of Archaeology.
14. Bartuska, M. & R Pleiner 1965; Untersuchungen von Baustoffen und Schlacken aus den frühgeschichtlichen Rennöfen Böhmens und Mährens (Technische Beiträge zur Archäologie II), Mainz.
15. Bielenin, K. 1974; Starożytne górnictwo i hutnictwo telata w Górach Swietokrzyskich. Warszawa-Kraków.
16. Blakelock, E., et al., 2009 Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study Journal of Archaeological Science, 36 (2009), pp. 1745–1757
17. Blakelock, E., 2014; Analysis of four slag samples from Ahvenkoski, Viirankoski, Koirankallio and Myllykylä, ArchaeoMaterials, London.
18. Britnell, W. 1974; Beckford Current Arch. 45, 293-7.
19. Buchwald, V.F. 1992; On the use of iron by the Eskimos in Greenland. Mater. Char. 29:139–176 .
20. Buchwald V.F. & Wivel H., 1998. 'Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects', Materials Characterization 40 73-96.
21. Buchwald, V. F. 2005; Iron and steel in ancient times, Royal Danish Academy of Sciences and Letters, København.
22. Buchwald, V. F. 2008; Iron, steel and cast iron before Bessemer: the slag-analytical method and the role of carbon and phosphorus, Royal Danish Academy of Sciences and Letters, København.

-
23. Buis, J., 1985; *Historia Forestis: Nederlandse bosgeschiedenis*, PhD thesis, Wageningen.
 24. Callister, W.D. 2000; *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5th edition, John Wiley and Sons, New York.
 25. Ceka, N. 2000; *Ilirët, Shtepia botuese e librit universitar*, pp 36-37
 26. Ceka, N.& M Korkuti,1993; *Arkeologjia: Greqia-Roma-Iliria*, Tiranë, pp 62.
 27. Ceka, N. 2002; *Ilirët*, p81-83, Tiranë
 28. Cleere H. F, 1972; The classification of early iron-smelting furnaces, *Antiquaries Journal* 52, 8-23.
 29. Coghlan, H H, 1956; Prehistoric and early iron in the old world, *Pitt Rivers Museum Occasional Papers in Technology* No 8.
 30. Craddock, P.T., 1995; *Early metal mining and production*, Edinburgh.
 31. Cramb, W .A, 1984; *A Short History of Metals*, , Department of Materials Science and Engineering, Carnegie Mellon University *Andean Value Systems and the Development of Prehistoric Metallurgy*, Heather Lechtman, *Technology and Culture*, Vol.25, No.1 (Jan), 1-36)
 32. Crew, P. 1984; *Bryn y Castell Hillfort – A late prehistoric ironworking settlement in North-West Wales*. In BG Scott & H Cleere (eds): *The crafts of the blacksmith*, 91-100.
 33. Crossley. DW, 1981; *Medieval iron smelting*. In DW Crossley (ed.), *Medieval Industry*, CBA 40, 29-10.
 34. Cunliffe, B., 1977: *Iron Age Communitie in Britain* (2nd edition) Lodon.
 35. Çerkini, F., 2003; *Teknika e materialeve*.
 36. Delf, S J., 1989; *Köhler aus dem Harz in der Heide*, *Forst und Holz* 12, 316-318.
 37. Dilo, T., et al *Studime arkaeometalurgjike të objekteve metalike antike të Shqipërisë – Review*”. Konferenca kombëtare “FSHN në 100 vjetorin e Shpalljes së Pavarësisë” në Tiranë, Shqipëri: Artikulli i pranuar për botim në Buletinin e Shkencave Natyrore Nr. 16 (2013), të Fakultetit të Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës, Shqipëri, ISSN: 2305-882X (botim online)
 38. Duka, E. 2008; *Connection betwwen micro and macro hardness pearlitic- ferritic steel*, *Diplom Master of secon level*.
 39. Einarsdóttir, Sif. S., 2012; *Mass-conservation of Archaeological Iron Artefacts, A Case Study at the National Museum of Iceland*.
 40. Elburg, MA., 1992; *The technology of early iron production in the central and eastern parts of the Netherlands*, ROB Amersfoort / Universiteit Utrecht (Internal Report).
 41. Eliyahu, E., et al, 2011; *Metallurgy Analyzes of Ancient Iron Anchor from Tantura F shipwreck*. *Journal of Archaeological Science* 38 (2), 233–245.
 42. Eschenlohr, L., & V Serneels 1991; *Les bas fourneaux Mérovingiens de Boécourt, les Boulies* (Ju, Suisse), *Cahierd’archéologie Jurassienne* 3, Porrentruy.
 43. Friede et al, 1982; *Archaeo-metallurgical studies of iron smelting slags from prehistoric sitws in Aouthern Africa*, H.M. *Jurnal of the south African Institute of mining and metallurgy*,
 44. Fröhlich, F., et al, 1987; *Schriftenreihe Bergbauund Industriemuseum Ostbayern*, 12(1), 59 (1987).
 45. Gerrard, S., 2000; *The Early British Tin Industry*. United Kingdom: Tempus Publishing.
 46. Giardino C., 2005; *Metallurgy in Italy between the Late Bronze Age and the Early Iron Age: the Coming of Iron*, *Papers in Italian Archaeology VI*. BAR International series 1452,
 47. Giumlia-Mair. A., 2005; *Copper and Copper alloys in The Southeastern Alps: an overview*, *Archaeometry* 47, 2, 275-292.
 48. Giumlia-Mair, 2009; *Ancient metallurgical traditions and connections around the Caput Adriae*, *Journal of Mining and Metallurgy* 45 (2) 149 - 163.
-

-
49. Gilles JW, 1958; Versuchsschmelze in einem vorgeschichtlichen Rennofen, Stahl und Eisen 77, 23.
 50. Gilles JW, 1960; Rennversuch im Geblaseofen und Ausschmieden der Luppen, Stahl und Eisen 80, 14.
 51. Goldstein, J., 2003; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. ISBN 977-0-306-47292-3. Retrieved 26 May 2012.
 52. Goodway, M., 1998; History of casting, In Frissell H.J. (Editor) ASM Metals Handbook Vol. 15: Casting, ASM International, Ohio, 12–54.
 53. Hauptmann, A., 2007; The archaeo-metallurgy of Copper: Evidence from Faynan, Jordan, Berlin; Heidelberg; New York: Springer
 54. Hedges, REM. & CJ Salter, 1979;: Source determination of iron currency bars through analysis of the slag inclusions, Archaeometry 21, 161-75.
 55. Hyenstrand, A., 1979; Blacksmithing in prehistoric Sweden, Iron and Man in prehistoric Sweden. Ed. H. Clarke, Stockholm.
 56. Jacobi, L., 1897; Das Romerkastell Saalburg, Hamburg v.d. Hohe.
 57. Jakobsen, S., 1983; The reducibility of iron ores found on prehistoric iron production sites: a preliminary study, Jernkontorets Forskning H24, Archaeometallurgical Institute, Stockholm.
 58. Joosten, I., & JBH Jansen, & H Kars, 1998; Geochemistry and the past: estimation of the output of a Germanic iron production site in the Netherlands, Journal of Geochemical Exploration, 129-37.
 59. Jegdić, B., et al, 2012; Corrosion stability of corrosion products on an archaeological iron artifact, International Journal of Conservation Science, Volume 3, Issue 4, 241-248
 60. Joosten, I., 2004; Technology of Early Historical Iron Production in the Netherlands, PhD Teze, Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies, Volume 2.
 61. Kalisz, D., 20014; Modeling physicochemical properties of mold slag, Archives of Metallurgy and Materials, Volume 59, DOI: 102477/amm-2014-0024
 62. Kars, H., & A Smit (eds.) 2003; Handleiding Fysiek Behoud Archeologisch Erfgoed. Degradatiemechanismen in sporen en materialen. Monitoring van de conditie van het bodemarchief (Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies 1), Amsterdam.
 63. Keys, L., 2010; Iron Slags on Archaeological Sites: An Introduction. <http://www.hist-met.org/hmsslaintro.pdf>
 64. Kronz, A., & I Keesmann 1995; Die vorneuezeitliche Eisentechnologie im Lahn-Dill-Gebiet: Chemische und mineralogische Untersuchungen. In: B. Pinsker (ed.), Eisenland, 215-34. Wiesbaden.
 65. Kresten, P., & I Serning, 1983; The calculation of normative constituents from the chemical analyses of ancient slags, Jernkontorets berghistorika utskott, Jernkontorets forskning serie H 25, Stockholm.
 66. Kronz, A., 1998; Phasenbeziehungen und Kristallisations mechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen – Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken. Friedland: Klaus Bielefeld Verlag.
 67. Krstić D. 1991, Prehistoric necropolis in Gornja Stražava; (National Museum Reports Book), 14th–1, (1991), 240, T.IX/1 a–b.
 68. Lab manual, Me 2151-1 Cooling rate effect, Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore.
 69. Lahi, 2003; Kerkimet arkeologjike ne Shqiperi dhe ne Mal te Zi., Autoret: Kamilo Prashniker, Arnold Shaber, Perkthyer: Bashkim Lahi Pegi 2003 ISBN 99927-862-5-6 pp-14
 70. Lechtman, H., 1984; Andean Value Systems and the Development of Prehistoric Metallurgy, , Technology and Culture, Vol.25, No.1, 1-36.
-

-
71. Lechtman, H., 1998; Architectural cramps at Tiwanaku: copper-arsenic-nickel bronze', in Rehren Th. Hauptmann A. & Muhly J.D. 1998: 76-92.
 72. Lee et al 2004; Viscous behaviour of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO slag, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy.
 73. Leroy, M., 1997; La sidérurgie en Lorraine avant le haut fourneau: l'utilisation du minerai de fer oolithique en réduction directe, Monographie du CRA, 18, Paris. Lewis D.W. 1982; (Properties and uses of iron and steel slag, National Slag Association Presented at Symposium on Slag, MF 182-6.
 74. Lutzer, H., 1993; Holzteer ein altes Erzeugnis der chemischen Holzverwertung, Wahlpflichtblock u. Holzverwertung, v. 42, 74-5.
 75. Martens, I., 1977; Some reflections on the classification of Prehistoric and Medieval Ironsmelting furnaces (Comments of R. Pleiner and I. Serning), Norwegian Archaeological Review 11, 27-47.
 76. Mc Concie, M. 2004; Archaeology at the North-Eastern Anatolian frontier V: Iron Technology and Iron-Making Communities of the First Millennium BC. Ancient Near Eastern Studies, Supplement 13.
 77. Mc Donnell, J.G., 1983; Tap slags and hearth bottoms, or, how to identify slags, Current Archaeology 86, 81-3.
 78. Mentovich, E.D., et al, 2010; New insights regarding the Akko 1 shipwreck: a metallurgic and petrographic investigation of the cannonballs. Journal of Archaeological Science 37(10), 2520–2528.
 79. Mihok, Ľ. et al, 1984; Metallographic Analysis of Bloomery Iron from Hallstat period Found in Čičejovce near Košice. Archeologické rozhledy, 6, pp.670-672.
 80. Mihok, Ľ. et al, 1987; Analysis of Iron Production in Early Roman Period in Spiš. Nové obzory, 29, pp.165-179.
 81. Mihok, Ľ. et al, 1987; The Study of Early Iron Production in Spiš. Historical Metallurgy, vol.21, 2, pp.81-85.
 82. Mihok, Ľ. 1994; To the Beginnings of Iron Production. How the First Iron on the Territory of Slovakia was Produced. Slovenská archeológia, 1, pp.69-90.
 83. Mihok, Ľ. et al, 1994; Celtic Furnaces for Smelting of Iron in the Vicinity of Košice. Ocelové plechy 4, pp.1-5.
 84. Mihok, L. 2000; Beginnings of iron smelting in the central carpathians region.
 85. Mihok, Ľ. et al, 2002; Character of Iron Blooms from Protohistoric and Medieval Iron Smelting Furnaces. Materials Science (Medžiagotyra), vol.8, no.4, pp.355-359.
 86. Morton, G.R., & J Wingrove 1969; Constitution of bloomery slags, 1. Roman, Journal of the Iron and Steel Institute 207, 1556-64.
 87. Mikkelsen, P. H., 1997; Straw in slag-pit furnaces. In: LC Nørbach (ed.), Early iron production, Historical-Archaeological Experimental Centre / Technical report 3, Lejre, 63-6.
 88. MIT. 2003; The Metallographic Examination of Archeological Artifacts, Laboratory Manual. Summer Institute in Materials Science and Material Culture. Massachusetts Institute of Technology USA. p4-6.
 89. MIT-CMSE, 2007; Electron Microscopy/tonygr@MIT.EDU
 90. Morton, G., & I Wingrove, 1972; Constitution of bloomery slag. Part1: Roman. Journal of the Iron and Steel Institute 207: 1556–64. Constitution of bloomery slag. Part 2: Medieval. Journal of the Iron and Steel Institute 210: 477–88.
 91. Navasaitis, J., 2003; Lietuviška geležis, Technologija, Kaunas.
-

-
92. Nijboer, J.A., 1998; From household production to workshops, Archaeological evidence for economic transformations, pre-monetary exchange and urbanisation in central Italy from 800 to 400 BC. Donkel & Donkel, Drachten.
 93. Norbach, L.C., 1996; Iron Smelting in Denmark from c. 100 BC to c. 400 AD. In H Lyngstrøm (ed.), Early iron: Netværk for tidlig jerntechnologi 1, København, 9-18. Percy J, 1985; Metallurgy. A facsimile reprint of the original series of metallurgical reference books from the period 1860-1880, volume 1- part 1. Fuel; Fire-clays (Eindhoven, De Archeologische Pers, 1985).
 94. Peter, R., et al, 1983; More Evidence for an Advanced Prehistoric Iron Technology in Africa. Author(s): Schmidt and. H. Avery Reviewed work(s): Source: Journal of Field Archaeology, Vol. 10, No. 4. pp. 421-434
 95. Photos, C., 1987; Early Extractive Iron Metallurgy in N Greece: a unified approach to regional archaeometallurgy. Teze PhD Londer.
 96. Pleiner, R., 1965; Die Eisenverhüttung in der Germania Magna zur römischen Kaiserzeit. 45, Bericht der Römisch-Germanischen Kommission 1964, 11-86.
 97. Pleiner, R., 1977; Comments on I. Martens: Some reflections on the classification of Prehistoric and Medieval Iron smelting furnaces, Norwegian Archaeological Review 11, 27-47.
 98. Pleiner, R., 1980; Early Iron Metallurgy in Europe. In TA Wertime & JD Muhly (eds), The coming of the Age of Iron, New Haven; London, 375-415.
 99. Pleiner, R., (ed) 1989; Archaeometallurgy of iron 1964-1987. Symposium Liblice 1987, Prah
 100. Pleiner, R., 1994; Early Bloomeries in Central Europe. In: M Mangin & F Lassus (eds), act. Colloque international. Archéologie et Archéométrie en paléoméallurgie. La Sidérurgie ancienne dans l'Est de la France dans son context européen, 181-8.
 101. Pleiner, R., 2000; Iron in archaeology, the european bloomery smelters, Praha.
 102. Pracejus, B., 2008; The Ore Minerals Under the Microscope, An Optical Guide, Atlases in Geoscience 3, ELSEVIER.
 103. Prendi, F., 1958; Materiale të kulturës ilire të zbulueme në Shqipërinë e veriut, BUSHT II, 109-136.
 104. Prendi, F., 1982; The prehistory of Albania, Cambridge Ancient History, vol. III, part. I, Chapter V, The prehistory of Balkans, The Middle East and Aegean World tenth to eighth centuries B.C., 187-237
 105. Prendi, F., 1985; Unitet dhe veçori në kulturën Ilire të epokës së hekurit në territorin e Shqipërisë, Iliria 1, 63-92
 106. Prendi, F., 2008; Studime Arkeologjike, Prishtinë, 2008
 107. Pokorny, J., 1962; Album de métallographie, Metz : Berger-Levrault.
 108. Potts, P., West M. 2008; Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry;
 109. Rehder, J.E., 1987; The change from charcoal to coke in iron smelting, Historical Metallurgy 21, 37-43.
 110. Rehren, Th., 2000; Rationales in Old World glass making. Journal of Archaeological Science 27: 1225-34
 111. Rehren, Th., 2000; New aspects of ancient Egyptian glassmaking. Journal of Glass Studies 42: 13-24.
 112. Rehren, T., et al. 2007; Decisions set in slag: the human factor in African iron smelting , Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy.
-

-
113. Rehren, T., et al, 2013; Decisions set in slag: the human factor in African iron smelting , Metal and Mines Studies in Archaeometallurgy.
 114. Rijk. P., 2003; De scoriae. Eisenverhüttung in die Elbe-Weser dreieck, PhD thesis, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam.
 115. Rostoker, W., et al 1990; Pre-Industrial Iron. Its Technology and Ethnology (Philadelphia). — (Archeomaterials monograph; 1)
 116. Ruth Fillery-Travis, Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0
 117. Salter, C.J., 1984; Metallurgical aspects of the iron works. In Cunliffe 433-436.
 118. Schmidt, P.R., 1977; Historical Archaeology: A Structural Approach in an African Culture Westpoort: Greenwood Press.
 119. Schmidt. P.R., 1995; Ancient African iron production, American Scientist, Vol. 83, p524-533, 10p.
 120. Scott, B.G., 1989; Methods of conserving early iron objects in R.Pleiner (ed.) Archaeometallurgy of Iron: International Symposium of the Comite pour la Siderurgie Ancienne de l'UISPP.
 121. Scott, D.A., 1991; Metallography and microstructure of ancient and historic metals. The J. Paul Getty Trust, p16.
 122. Scott, D.A., 2013; Ancient Metals: Microstructure and Metallurgy Vol. IV: Iron and Steel.
 123. Seerharaman S. et al. Viscosities of slags—an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 200)
 124. Selskienė, A., 2007; Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery iron-making proces, CHEMIJA. 2007. Vol. 18. No. 2. P. 22–28 © Lietuvos mokslų akademija, 2007
 125. Serneels, V., 1993; Archéométrie des scories de fer, Recherches sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale, Cahiers d'Archéologie Romande 61, Lausanne.
 126. Serneels, V. & Perret, S., 2003; Proceedings of the International Conference “Archaeometallurgy in Europe”, Milano, 24-26 September 2003, 1, 469, Associazione Italiana di Metallurgia.
 127. Serning, I., 1979: Prehistoric iron production, in: H. Clarke (ed.), Iron and man in prehistoric Sweden, Stockholm, 50-98.
 128. Sillar, B. & Tite, 2000. The challenge of ‘technological choices’ for materials science approaches in archaeology. Archaeometry 42: 2–20.
 129. Sirbell, H., 1912; Iron Steellnst., 1912, 85, 118
 130. Slag Atlas 1981 (Commitee for Fundamental Metallurgy) Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany.
 131. Snodgrass, A., 1980; Archaic Greece London.
 132. Sperl, G., 1980; Über die Typologie urzeitlichen, frühgeschichtlicher und mittelalterlicher Eisenhüttenschlacken. Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien, pp. 1–68, and plates .
 133. Standarti Shtetëror, 1985; Analiza kimike të mineraleve, Përcaktimi i hekurit me metodën bikromate, STASH 2515-84, Tiranë 1985
 134. Stojić, M., 2002; The oldest ferrous artefacts finds in Serbia, Annual Report Book), XXXII, (2002), Balkanologic Research Center, 30, Sarajevo – Frankfurt am Main – Berlin – Heidelberg
 135. Thomsen, R., 1971; Untersuchungen zur Technologie des Eisens. Berichte über die Ausgrabungen in Haithabu, 5, 100, Neumünster 1971
-

-
136. Todd, J.A., & J.A Charles, 1977; Ethiopian bloomery iron and significance of inclusion analysis in iron studies, JHMS, (no.2) 63-87.
 137. Todorov, R.P. et al, 2004; Structural transformations: Widmanstätten structure of carbon steels. *Metal Science and Heat Treatment* 46 (1–2), 49–53.
 138. Turkdogan, E.T., 1983; *Physicochemical Properties of Molten slags and Glasses*, London: The Metals Society
 139. Tylecote, R.F., 1962; *A history of metallurgy*, 2nd Edition, The Metals Society, London, 46–57.
 140. Tylecote, R.F., et al 1971; The mechanism of the bloomery process in shaft furnaces', *Journal of the Iron and Steel Institute* 209, 342–63.
 141. Tylecote, R.F. 1975; The origin of iron smelting in Africa. *West African Journal of Archaeology* 5: 1–9.
 142. Tylecote, R.F. & J.W.B Black., 1980; The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials. *Studies in Conservation* 25, 87–96.
 143. Tylecote, R.F., 1980; Furnaces, crucibles, and slags, In TA Wertime & JD Muhly (eds), *The coming of the Age of Iron*, New Haven; London, 183-228.
 144. Tylecote, R. F., et al 1983; Recent bog-iron ore analysis and the smelting of pyrite nodules. *Offa*. 40. pg. 115-118.
 145. Tylecote, R. F. & Gilmour, B. J. J., 1986; The metallography of early ferrous edge tools and edged weapons. *BAR British Series 155 British Archaeological Reports*: Oxford
 146. Tylecote, R. F., 1987; *The Early history of metallurgy in Europe*, Longman, London and New York.
 147. Tylecote R. F., 1992; *A History of Metallurgy* (2nd Edition) Institute of Materials. the University of Michigan.
 148. Vander Voort, G.F., 2004; *Metallography: An Introduction*, In Vander Voort, G.F. (Editor)
 149. Wayman M.L. 2000; Archaeometallurgical contributions to a better understanding of the past. *Material Characterization* 45, 259-267.
 150. Westphalen P., 1989; Die Eisenschlacken von Haithabu: Ein Beitrag zur Geschichte des Schmiedehandwerks in NordEuropa. *Bericht über die Ausgrabungen in Haithabu* 26.
 151. Wright J. H. 1972; Metallurgical examination of a Roman iron beam from Catterick Bridge, Yorkshire, *Bull. HMG* 6.
 152. Wrona, A. & A. Przychodni., 2013; Review of the 1st Bloomery Seminar, Starachowice 2013
 153. Wynne E. J. et al 1958, An experimental investigation into primitive iron-smelting technique', *Journal of the Iron and Steel Institute* 190, 339–348.
 154. Wayman M. L., 2000; Archaeometallurgical contributions to a better understanding of the past. *Material Characterization* 45, 259-267.
 155. Yalcin, U. & A. Hauptmann., 1995; *Archaeometallurgie des Eisens auf der Schwabischen Alb. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg* 55 (= Beiträge zur Eisenverhüttung auf der Schwabischen Alb), 269–309.
 156. http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/magnetite_mineral_info.htm
 157. <http://www.aocarchaeology.com/news/prehistoric-ironworking-at-beechwood>)
 158. <http://www.brislingtonarchaeology.org.uk/museum/view.php?exhibit=110904a1>
 159. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
-

SHTOJCË

1. Tabllotë e difraksionit të skorjeve

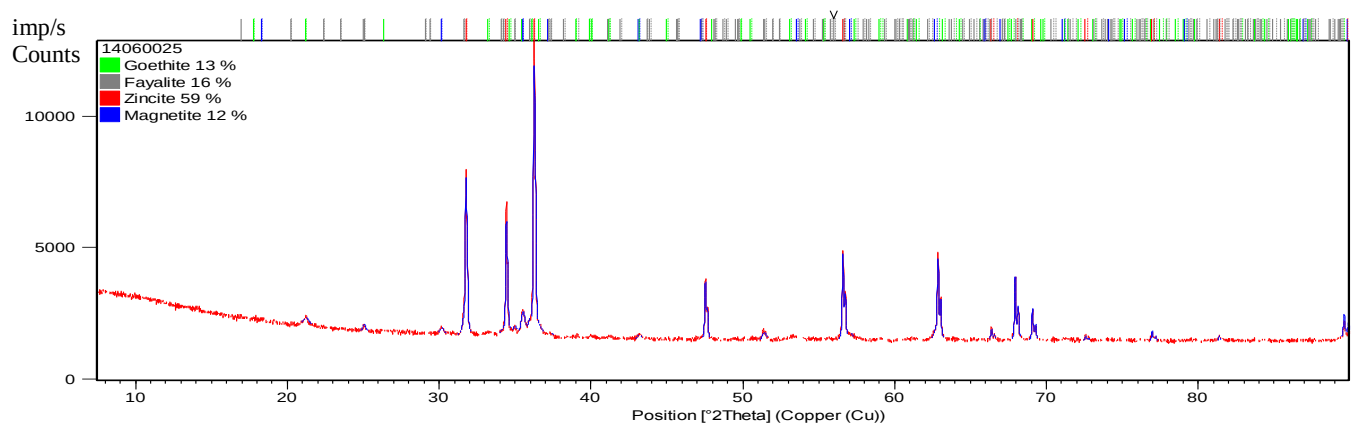


Figura 1. Tablloja e difraksionit e skorjes Mërq 1

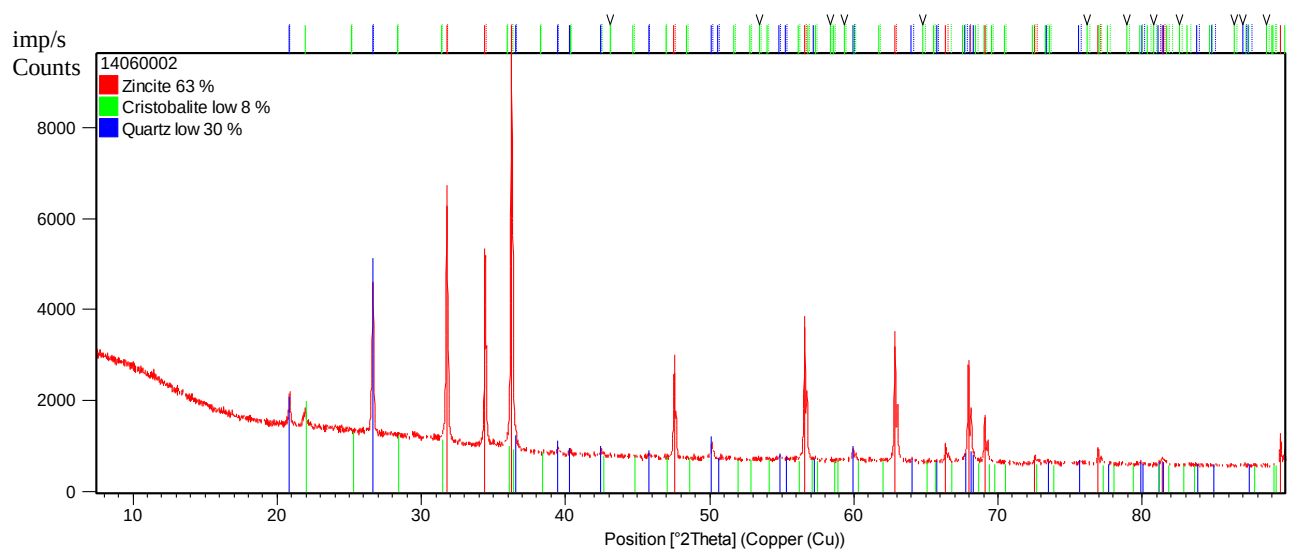


Figura 2. Tablloja e difraksionit e skorjes Mërq 2

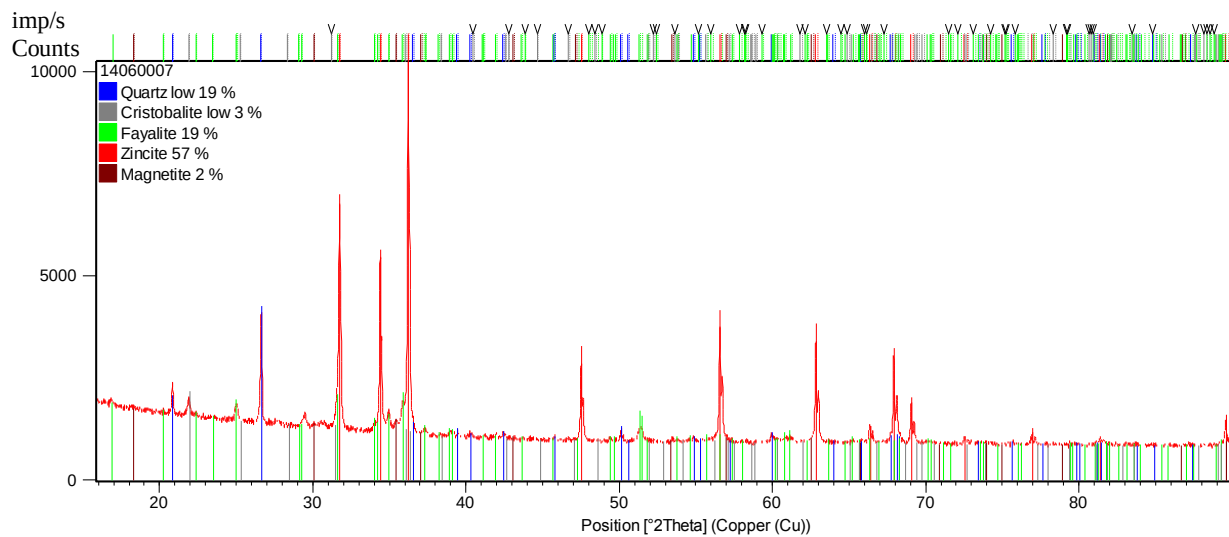


Figura 3. Tablloja e difraksionit e skorjes Qukës 1

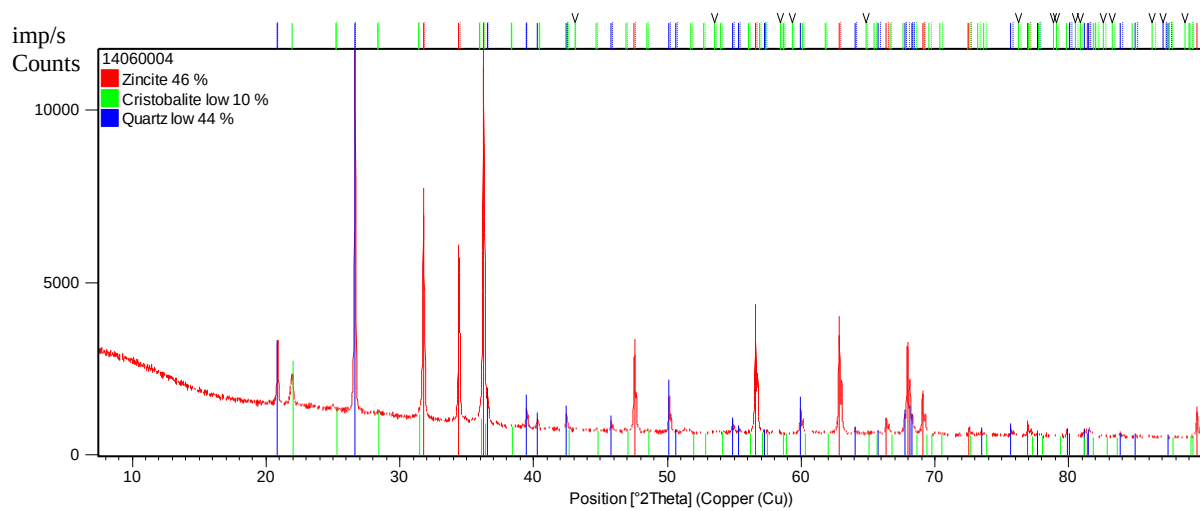


Figura 4. Tablloja e difraksionit e skorjes Qukës 2

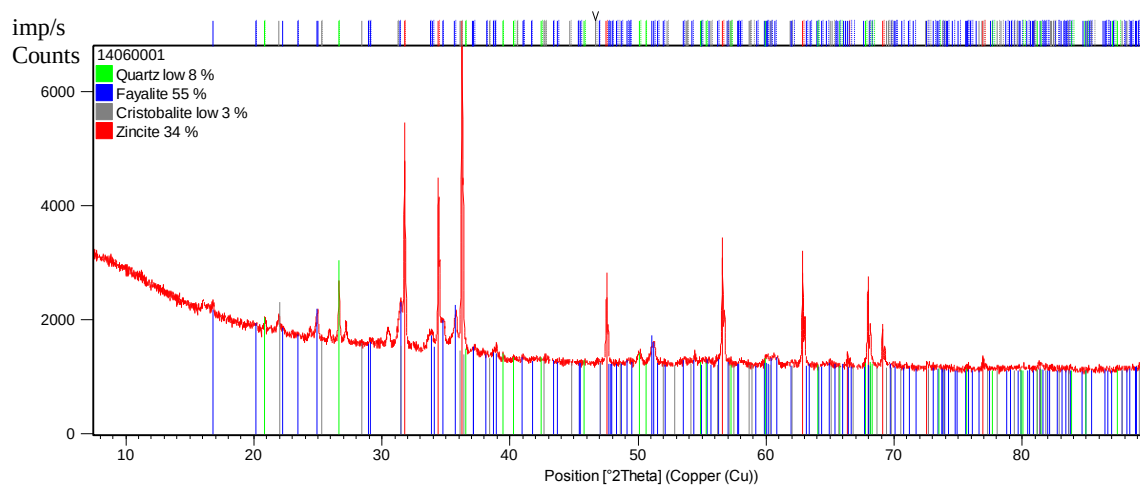


Figura 5. Tablloja e difraksionit e skorjes Qukës 4

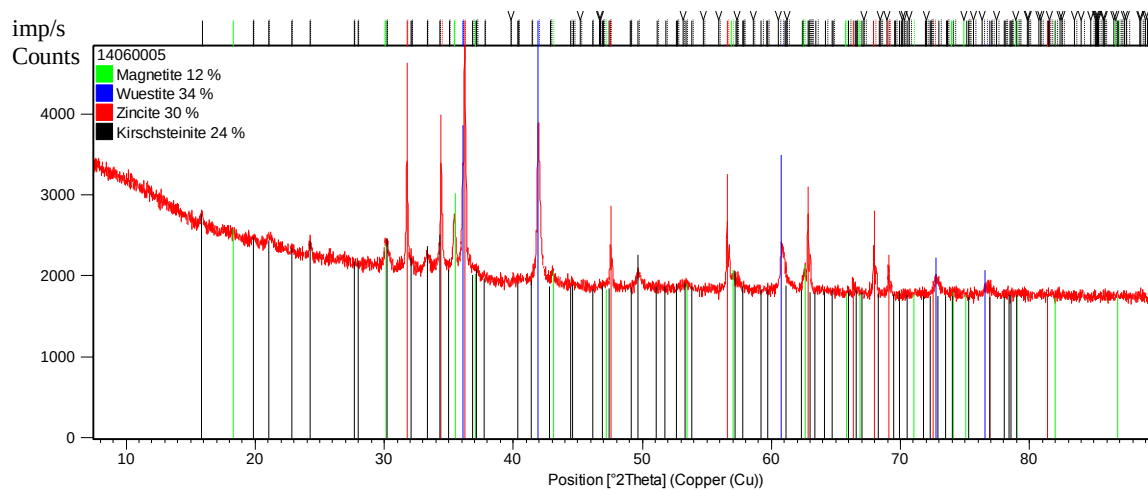


Figura 6. Tablloja e difraksionit e skorjes Qukës 5