

**Ιωάννης Ε. Γραμματικάκης, Κωνσταντίνος Δ. Δημάδης,
Ευάγγελος Κυριακίδης, Aurelio Cabeza Diaz**

Οφιολιθικά πετρώματα στη μινωική Κρήτη. Χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας Raman, προέλευση και ανίχνευση δικτύων διακίνησής τους

ABSTRACT

The present study is part of a greater project whose primary objective is the analysis and characterization of the raw materials used for the construction of architectural elements and artifacts made out of ophiolitic rocks, and more precisely serpentinite, during the Minoan period. In parallel, through the examination of specimens from all the serpentinite outcrops of Crete and the comparison of the analytical results with those acquired from the archaeological objects, a better understanding of the trade networks throughout the Minoan period will be gained. Despite the fact that the analysis of the geological specimens is carried out through the application of several physicochemical techniques, the mineralogical characterization of the archaeological objects is achieved through the sole application of non-destructive and non-invasive Raman spectroscopy. Nevertheless, the targeted use of this technique is a common ground for the analysis of both geological specimens and objects of archaeological value. This has made it possible to create an innovative data base consisting of analytical and spatial data from both categories of object. Within the concept of the present work, two examples from the Knossos area are presented: the stone drain from the “House of the High Priest” and the column base located in the “court of the stone spout” in the Palace of Knossos.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Κνωσός, Οικία του ιερέα, σερπεντινίτες, οφιόλιθοι, Γωνιές, Λεπριάς, φασματοσκοπία Raman, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, ορυκτολογία

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση των σερπεντινιτών ήταν αρκετά διαδεδομένη κατά την αρχαιότητα για την κατασκευή αντικειμένων τόσο οικιακής όσο και θρησκευτικής χρήσης (Rapp 2002, 119). Η ανακάλυψη τριών λίθινων ομοιωμάτων φρύνων στον νεολιθικό οικισμό της Ν. Νικομήδειας (7η χιλιετία π.Χ.) αποτελεί ένα από τα πρωιμότερα ευρήματα κατασκευασμένα από σερπεντινίτη. Επίσης θεωρούνται από τα σπουδαιότερα δείγματα διακοσμητικών αντικειμένων της αρχαιότερης νεολιθικής εποχής που έχουν βρεθεί (Rodden 1962, 267-288). Η χρήση αυτού του υλικού μαρτυρείται και στη Μεσοποταμία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ο ανθρωπόμορφος βίσωνας που χρονολογείται στη δεύτερη Δυναστεία των Λαγκάς περίπου στο 2100 π.Χ. (Harper 1997, 8). Σερπεντινίτες χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τελετουργικών αντικειμένων

και στην αρχαία Αίγυπτο (Rapp 2002, 119). Αντικείμενα κατασκευασμένα από σερπεντινίτη βρέθηκαν και στις ανασκαφές της μινωικής Κρήτης.

Για την κατασκευή των μινωικών τεχνουργημάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα πετρώματα από την οικογένεια των οφιολίθων, μεταξύ των οποίων και οι σερπεντινίτες. Οι μορφές των μινωικών λίθινων σκευών που είναι κατασκευασμένα από σερπεντινίτη ποικίλλουν και συμπεριλαμβάνουν διαφόρους τύπους αγγείων, όπως λύχνους, αμφορείς, ρυτά, κύπελα, καθώς και άλλα αντικείμενα, όπως σφραγιδόλιθους και τράπεζες προσφορών. Τα αντικείμενα αυτά προέρχονται από διάφορες μινωικές θέσεις και από τα μινωικά ανακτορικά μνημεία (Warren 1969, 140-145). Πολλά από αυτά τα αντικείμενα, κατασκευασμένα από σερπεντινίτη, βρέθηκαν στην Κνωσό, τη Φαιστό, τη Ζάκρο και την Αγία Τριάδα (Shaw 2009, 26-28). Η σημασία του συγκεκριμένου πετρώματος κατά τη μινωική περίοδο πιστοποιείται από το γεγονός ότι σχεδόν τα μισά από το σύνολο των μινωικών λίθινων αγγείων είναι κατασκευασμένα από σερπεντινίτη (Warren 1969, 141). Ωστόσο παρά την εκτεταμένη χρήση των σερπεντινιτών για την κατασκευή κινητών αντικειμένων, η χρήση αυτής της πρώτης ύλης για την κατασκευή αρχιτεκτονικών μελών φαίνεται να είναι περιορισμένη.

Το έναυσμα για τη συγκεκριμένη σειρά μελετών αποτέλεσε μέρος του αρχαίου αγωγού που αποκαλύφθηκε κατά την εκτέλεση εργασιών συντήρησης στην «Οικία του Αρχιερέα» και βρίσκεται κάτω από τις βαθμίδες της κλίμακας που οδηγούν από το εξωτερικό του μνημείου προς τον χώρο του αδύτου (Εικ. 1). Η πορεία του και η πιθανή οπή εισροής του σχεδιάστηκαν από τον αρχιτέκτονα Piet de Jong (Evans 1964, 210). Πέρα από τον χαρακτηρισμό του αγωγού ως λίθινου δεν γίνεται καμία άλλη αναφορά από τον ανασκαφέα ως προς τη φύση



Εικ. 1. Μέρος του αρχαίου αγωγού, όπως αποκαλύφθηκε κατά τις εργασίες συντήρησης της «Οικίας του Αρχιερέα».

της πρώτης ύλης. Η προκαταρκτική μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ κονιάς (Grammatikakis & Anagnostaki 2013, 627-645). Ο λόγος που επιλέχθηκε η φασματοσκοπία Raman ως η βασική αναλυτική τεχνική για τις περαιτέρω μελέτες είναι ότι πρόκειται για μια μη καταστρεπτική, μη επεμβατική τεχνική που επιτρέπει την επανάληψη των μετρήσεων, ενώ υπό προϋποθέσεις μπορεί να εφαρμοστεί και στο πεδίο.

Υπό το ίδιο πρίσμα ακολούθησε η ανάλυση και ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του πετρώματος από τη μεγαλύτερη εκ των δύο βάσεων κίονα (Ledged Type), που βρίσκεται επί της δυτικής τοιχοποιίας στην «αυλή του λίθινου στομίου», στο ανατολικό προστώο του ανακτόρου της Κνωσού (Εικ. 2). Παρόλο που η βάση περιγράφεται και τεκμηριώνεται και σχεδιαστικά, η μόνη αναφορά ως προς το υλικό κατασκευής είναι ότι ήταν «κατασκευασμένες από ένα μαλακό μαύρο υλικό με λευκές φλεβώσεις [...]» (Evans 1964, 213). Η σημασία του συγκεκριμένου αρχιτεκτονικού μέλους είναι ιδιαίτερη, καθώς αποτελεί τον έναν εκ των δύο μαρτύρων που τεκμηριώνουν τη θέση ότι κατά την παλαιοανακτορική περίοδο τα πολύχρωμα λίθινα στοιχεία αποτελούσαν τη βάση επί της οποίας εδραζόταν το ξύλινο στέλεχος του κίονα (Evans 1964, 213). Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του υλικού κατασκευής των δύο αρχιτεκτονικών μελών υπέδειξαν την παρουσία ορυκτών από την οικογένεια των σερπεντινιτών.

Οι σερπεντινίτες ανήκουν στην κατηγορία των οφιολιθικών πετρωμάτων. Βρίσκονται τόσο σε πυριγενή όσο και σε μεταμορφωμένα πετρώματα και παρουσιάζουν ανοιχτά φαιοπράσινα έως βαθιά πρασινόμαυρα χρώματα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά ορυκτά της οικογένειας των σερπεντινιτών είναι: ο λιζαρδίτης, ο αντιγορίτης και ο χρυσοσίλης, τα οποία έχουν μοριακό τύπο $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. Τα ορυκτά αυτά είναι δυνατόν να χαρακτηριστούν ως πολυμορφές, καθώς έχουν την ίδια χημική σύσταση, αλλά διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική τους δομή (Demichelis 2016, 4412-4419). Το στοιχείο αυτό είναι σημαντικό καθώς αποτελεί το βασικό δεδομένο για την ταύτιση των θέσεων εμφάνισης και πιθανής λήψης του συγκεκριμένου πετρώματος στην Κρήτη.

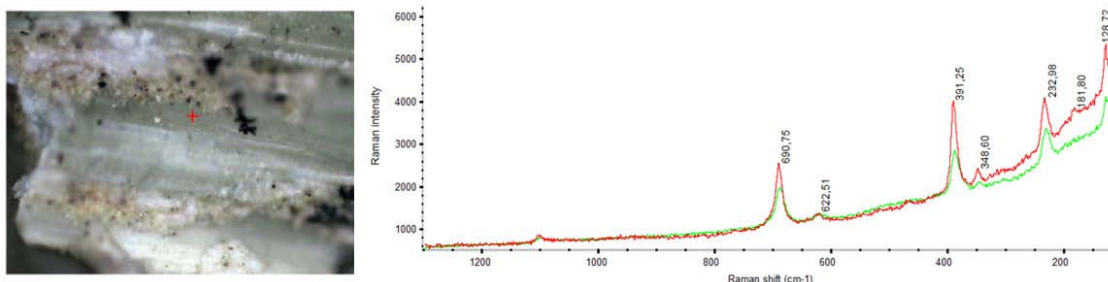


Εικ. 2. Η βάση του κίονα στο ανατολικό προστώο του ανακτόρου της Κνωσού και η σχεδιαστική αποτύπωσή της (PM I.II, 212, Img. 157).

Γενικά τα υλικά αυτά ανήκουν στην οικογένεια φυλλοπιριτικών ορυκτών και η δομή τους συνίσταται από επάλληλες στοιβάδες (φύλλα), όπου τις τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνουν μόρια χαλαζία (SiO_2), ενώ τις οκταεδρικές θέσεις στη δομή πυκνότητας συσώρευσης (fcc), καταλαμβάνουν μόρια υδροξειδίου του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ /βρουκίτης). Τα σερπεντινιτικά πετρώματα παρουσιάζουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ είναι διαλυτά σε όξινα περιβάλλοντα (Schreier et al. 1987, 993-999). Αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένης της παρουσίας του ορυκτού βρουκίτη.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΡΧΑΙΟ ΑΓΩΓΟ

Όπως πιστοποιείται μέσω των φασμάτων Raman που συλλέχθηκαν, στη μάζα του δείγματος από τον αρχαίο αγωγό εντοπίζεται χρυσοσίλη ή/και λιζαρδίτη. Στα φάσματα 1 και 2 (Εικ. 3) εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ταινίες σκέδασης του χρυσοσίλη στους 232, 348, 391, 622 και 690 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές γενικά αποδίδονται σε δόνηση των ομάδων υδροξυλίου, στις δονήσεις κάμψης του $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$ και στις ασύμμετρες δονήσεις του $\text{OH}-\text{Mg}-\text{OH}$. Παρατηρούνται ισχυρές δονητικές ταινίες στους 391 και 690 cm^{-1} , χαρακτηριστικές τόσο για τον χρυσοσίλη όσο και για τον λιζαρδίτη, ενώ εμφανίζεται και ένα ίχνος στους 622 cm^{-1} που είναι αποκλειστικό χαρακτηριστικό του χρυσοσίλη (Gorropo et al. 2006, 319-329, Belluso et al. 2007, 1495-1500).



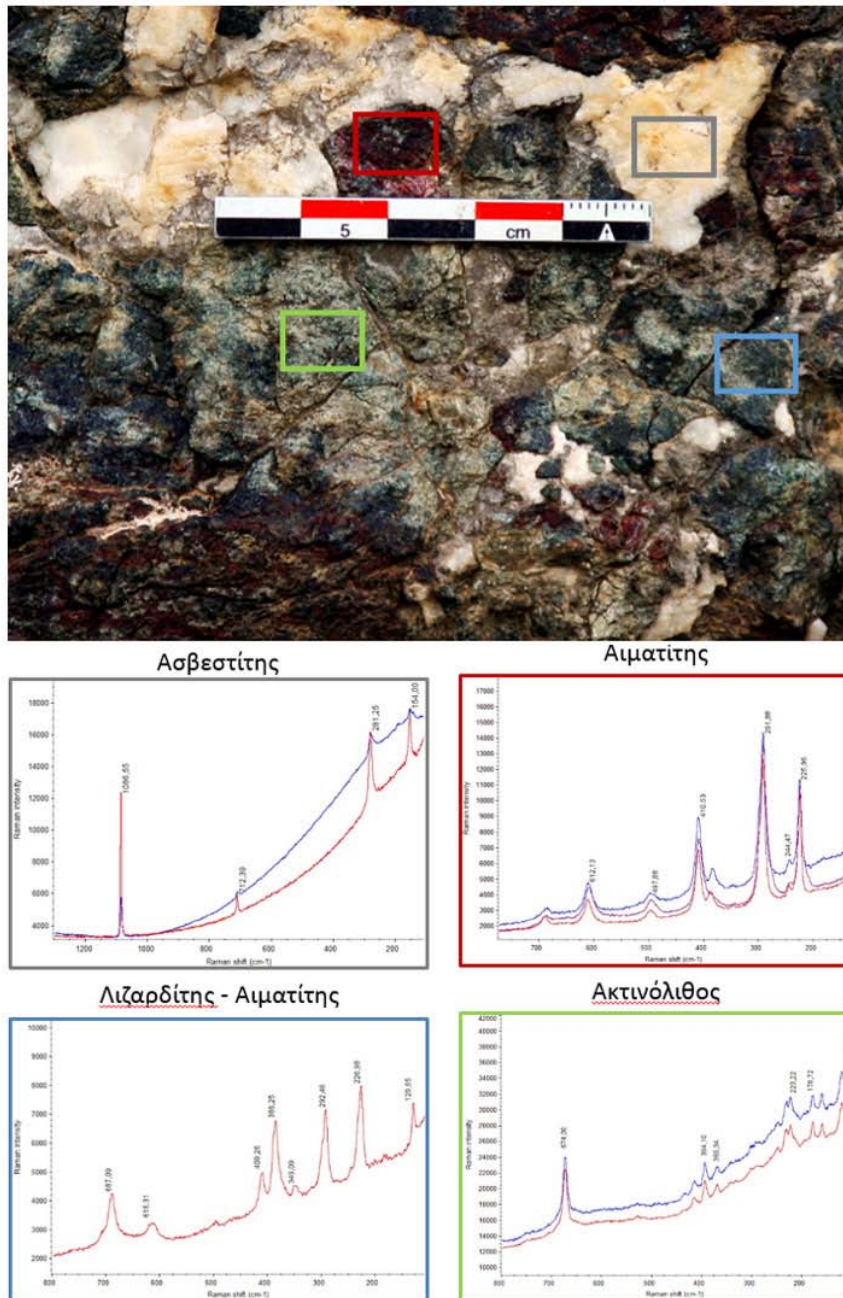
Εικ. 3. Αριστερά, το σημείο λήψης των φασμάτων επισημαίνεται με το κόκκινο σταυρόνημα (μεγέθυνση $\times 500$). Δεξιά στα φάσματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες Raman του χρυσοσίλη από το δείγμα του αρχαίου αγωγού.

Παράλληλα μέσω της ίδιας τεχνικής τεκμηριώθηκε η παρουσία τάλκη (στεατίτη) και ασβεστίτη ως εποσειωδών ορυκτών. Η παρουσία του τάλκη είναι λογική, καθώς αποτελεί προϊόν υδροθερμικής εξαλλοίωσης των σερπεντινιτών. Επίσης δεδομένης της παρουσίας του ασβεστίτη, η χρήση του όρου οφειτασβεστίτης θα ήταν επαρκής για τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης κατασκευής του αρχαίου αγωγού (Lemoine et al. 1987, 622-625, Surour & Arafa 1997, 315-324).

Για τη φασματοσκοπική μελέτη του δείγματος χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο Raman Nicolet Almega XR, συνεστιακό με μικροσκόπιο Olympus BX43, με αντικειμενικό φακό 50x, πηγής διέγερσης μήκους κύματος $\lambda = 780 \text{ nm}$ και φασματικό εύρος μεταξύ 100-3100 cm^{-1} . Η ισχύς της ακτινοβολίας λέιζερ ήταν στα 40 mW και ο χρόνος έκθεσης για τη λήψη φάσματος στα 90 sec.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΤΟΥ ΚΙΟΝΑ

Στην περίπτωση της βάσης του κίονα από το ανατολικό προστώο του ανακτόρου της Κνωσού, καθώς δεν υπήρχε δυνατότητα λήψης δείγματος προς εργαστηριακή εξέταση, η μελέτη του υλικού πραγματοποιήθηκε επί τόπου μέσω φορητής διάταξης Raman. Τα ουσιώδη ορυκτά που αναγνωρίστηκαν και τεκμηριώθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman είναι: ασβεστίτης, αιματίτης, λιζαρδίτης και ακτινόλιθος (Εικ. 4).



Εικ. 4. Οι θέσεις λήψης των φασμάτων των τεσσάρων ορυκτών, από τα οποία αποτελείται το πέτρωμα της βάσης του κίονα, επισημαίνονται με τα αντίστοιχα έγχρωμα πλαίσια πάνω στην εικόνα από την επιφάνεια του αρχιτεκτονικού μέλους.

Βάση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών του πετρώματος από το οποίο είναι κατασκευασμένη η βάση του κίονα, καθώς και της ορυκτολογικής ανάλυσης, το πέτρωμα είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί ως σχιστοποιημένος σερπεντινίτης. Πρόκειται για προϊόν τεκτονισμού των πετρωμάτων την περίοδο που από τυπικά ηφαιστειακά πετρώματα μετατρέπονται σε σερπεντινίτες (Wakabayashi & Dilek 2011, 9-10).

Όλα τα φάσματα λήφθηκαν επί τόπου μέσω ενός φορητού φασματοφωτομέτρου Raman Rigaku Xantus-2, εξοπλισμένου με δύο πηγές διέγερσης (λείζερ) μήκους κύματος ακτινοβολίας μήκους κύματος $\lambda = 785$ nm και $\lambda = 1064$ nm. Όλα τα φάσματα που παρατίθενται λήφθηκαν με το λείζερ μ.κ. $\lambda = 785$ nm, στα 40 mW, με φασματική ανάλυση $7-10$ cm^{-1} , φασματικό εύρος μεταξύ $200-2000$ cm^{-1} , ενώ ο χρόνος λήψης του κάθε φάσματος ήταν ~ 100 sec.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσω των φυσικοχημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατέστη δυνατός ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των πετρωμάτων από τα οποία είναι κατασκευασμένα δύο αρχιτεκτονικά μέλη, η ακριβής φύση των οποίων παρέμενε έως τώρα αινιγματική. Τα πετρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες ανήκουν στην οικογένεια των σερπεντινιτών. Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις πιστοποιήθηκε η παρουσία χρυσοτίλη και λιζαρδίτη, ενώ δεν τεκμηριώθηκε η παρουσία αντιγορίτη.

Οι εμφανίσεις σερπεντινιτών στην Κρήτη λαμβάνουν χώρα νότια και ανατολικά του νομού Ηρακλείου, στα Τέρτσα – Πεύκος, στα Αστερούσια (Μιαμού/Κρότος), καθώς επίσης στην ευρύτερη περιοχή του χωριού Γωνιές Μαλεβιζίου και στην ευρύτερη περιοχή στο Σπήλι Ρεθύμνου. Το σημαντικότερο στοιχείο που προέκυψε από τη μελέτη των γεωλογικών βιβλιογραφικών πηγών σχετίζεται με το γεγονός ότι η ποικιλία του σερπεντινίτη στην ευρύτερη περιοχή στα νότια του νομού Ηρακλείου (Αστερούσια – Τέρτσα/Πεύκος) χαρακτηρίζεται αποκλειστικά από την παρουσία αντιγορίτη (Koerke et al. 2002, 193). Η ταυτοποίηση χρυσοτίλη και του λιζαρδίτη ως τα ουσιαστά ορυκτά των δύο αρχιτεκτονικών μελών οδήγησαν στο συμπέρασμα, παράλληλα με την απουσία αντιγορίτη, ότι η πρώτη ύλη δεν ήταν δυνατόν να έχει προέλθει από τις εμφανίσεις αυτών των πετρωμάτων στα νότια του Ηρακλείου.

Η πιθανή προέλευση των πρώτων υλών από τις περιοχές κάτω από το Ιερό κορυφής της Φιλιορήμου προσδιορίζει ένα πιθανό δίκτυο στα υψίπεδα του Μαλεβιζίου από τα Ανώγια και τον Ψηλορείτη στην Κνωσό, διά μέσου των Γωνιών/Σκλαβόκαμπου και της Τυλίσου. Η ευρύτερη περιοχή των Γωνιών αποτελεί χώρο με έντονη δραστηριότητα κατά τη MMII περίοδο έως και το τέλος της Πρώιμης Εποχής του Σιδήρου. Η πιθανή ταύτιση της θέσης λήψης των πρώτων υλών κατασκευής αυτών των ιδιαίτερων αρχιτεκτονικών μελών με την περιοχή της Φιλιορήμου/Λεπριά συμβάλλει στην αναγνώριση και ταυτοποίηση ενός σημαντικού εξαγωγίμου υλικού από μια αγροτική και κτηνοτροφική περιοχή προς το κέντρο του Μινωικού πολιτισμού κατά τις MMII-III περιόδους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- E. Belluso, E. Fornero, S. Cairo, G. Albertazzi, C. Rinaudo (2007), "The application of micro-Raman spectroscopy to distinguish carlosturanite from serpentine-group minerals", *The Canadian Mineralogist*, vol. 45, 1495-1500.
- G. Brindley, J. Zussman (1959), "Infra-Red absorption data for serpentine minerals", *The American Mineralogist*, vol. 44, 185-188.
- R. Demichelis, M. De La Pierre, M. Mookherjee, B. C. M. Zicovich-Wilson, R. Orlandod (2016), "Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principle calculations", *CrystEngComm* 18, 4412-4419.
- A. Evans (1964), *The Palace of Minos at Knossos*, I-IV, New York, 210, εκ. 161.
- A. Evans (1964), *The Palace of Minos at Knossos*, I,II, New York, 213.
- F. Friedrich (2004), *Spectroscopic investigations of delaminated and intercalated phyllosilicates*, PhD Thesis, Geo und Umweltwissenschaften, Universität Fridericiana zu Karlsruhe.
- I. Grammatikakis, G. Anagnostaki (2013), "Restoration and preservation project of architectural elements of gypsum in the 'High Priest's House', a peripheral monument of the Palace of Knossos, from the eroding action of the rain water and the investigation of the excavated duct", *3rd Meeting for the Archaeological Work in Crete, Rethymno Crete (5-8 December)*, 627-645.
- C. Groppo, C. Rinaudo, S. Cairo, D. Gastaldi, R. Compagnoni (2006), "Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics", *European Journal of Mineralogy*, vol. 18, n. 3, 319-329.
- P. O. Harper (1997), "Human headed bison", *Metropolitan Mus Art Bull* 55 (2), 8.
- J. Koepke, S. Eberhard, H. Kreuzer (2002), "Ophiolites on the Southern Aegean islands Crete, Karpathos and Rhodes: composition, geochronology and position within the ophiolite belts of the Eastern Mediterranean", *Lithos* 65, 193.
- M. Lemoine, P. Tricart, G. Boillot (1987), "Ultramafic and gabbroic ocean floor of the Ligurian Tethys (Alps, Corsica, Apennines): in search of a genetic model", *Geology* 15 (7), 622-625.
- R. G. Rapp (2002), *Archaeomineralogy*, Springer Science & Business Media, Berlin, 119.
- C. Rinaudo, D. Gastaldi, E. Belluso (2003), "Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy", *The Canadian Mineralogist*, Vol. 41, 883-890.
- R. J. Rodden (1962), "Excavations at the Early Neolithic Site at N. Nikomedeia", *PPS NS* 28, 267-288.
- H. Schreier, J. Omuetti, L. Lavkulich, (1987), "Weathering Processes of Asbestos-rich Serpentinic Sediments", *Journal of the soil science society America*, Vol. 51 n. 4, 993-999.
- J. W. Shaw (2009), *Minoan Architecture: Materials and Techniques*, Padova, Bottega d'Erasmus, 26-28.
- A. Surour, E. Arafa (1997), "Ophicarbonates: calichified serpentinites from Gebel Mohagara, Wadi Ghadir area, Eastern Desert, Egypt", *Journal of African Earth Sciences*, vol. 24 (3), 315-324.
- J. Wakabayashi, Y. Dilek (2011), "Mélanges: Processes of Formation and Societal Significance", *Geological Society of America*, vol. 480, 9-10.
- P. Warren (1969), *Minoan Stone Vases*, Cambridge, 140-145.