

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Σχολή Εφαρμοσμένων Επιστημών και Πολιτισμού Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

# <u>Πτυχιακή Εργασία</u>

# "Συγκριτική Μελέτη Διαγενετικών Διεργασιών σε Δείγματα Απολιθωμάτων από Διάφορες Θέσεις της Ελλάδας"

Ηρώ Γκιώνη Α.Μ. 52017010

Επιβλέπων Καθηγητής

Γεώργιος Παναγιάρης

Ακαδημαϊκό έτος 2022-2023



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Σχολή Εφαρμοσμένων Επιστημών και Πολιτισμού Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

# <u>Πτυχιακή Εργασία</u>

# "Συγκριτική Μελέτη Διαγενετικών Διεργασιών σε Δείγματα Απολιθωμάτων από Διάφορες Θέσεις της Ελλάδας"

"Comparative Study of Diagenetic Processes in Fossil Samples from Different Locations of Greece"

### Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
Γεώργιος Παναγιάρης	Επιβλέπων/ Καθηγητής	
Αλέξιος Στεφανής	Εξ. Επιτροπή / Επίκουρος Καθηγητής	
Αικατερίνη Μαλέα	Εξ. Επιτροπή / Λέκτορας Εφαρμογών	

#### ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Ηρώ Γκιώνη του Γεωργίου, με αριθμό μητρώου 52017010 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

Thinfor

### Ευχαριστίες

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον επιβλέποντα της πτυχιακής εργασίας, καθηγητή του ΠΑΔΑ, κύριο Γεώργιο Παναγιάρη για την ουσιαστική καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας, για την εποικοδομητική ανταλλαγή απόψεων σε καθοριστικά στάδια της εργασίας, αλλά και τη συνεχή υποστήριξη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Ιωάννη Σταματίου για την πολύτιμη συνεργασία του, την υπομονή του και τη συνεχή υποστήριξη ως προς το μέρος της στατιστικής επεξεργασίας της εργασίας μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κύριο Θανάση Καραμπότσο για την πάντα πρόθυμη βοήθεια του στη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Θέλω να ευχαριστήσω γενικά τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, δηλαδή τον Κο Στεφανή, επίκουρο καθηγητή του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης και την Κα Αικατερίνη Μαλέα, λέκτορα του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, που συνέβαλλαν με τις υποδείξεις τους, στην τελική διαμόρφωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως του καθηγητές , κυρία Σταθοπούλου Ε. Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (Ε.ΔΙ.Π.) και τον κύριο Λύρα Γ. αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, για την πολύτιμη βοήθεια τους ως προς την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της μελέτης μου.



### Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελετά ένα σημαντικό αριθμό απολιθωμένων οστών, τα οποία μας χορηγήθηκαν από το τμήμα Γεωλογίας και Γεωμορφολογίας του ΕΚΠΑ. Πρόκειται για απολιθωμένα οστά εγκλεισμένα σε περιβάλλον ίζημα, από διαφορετικές ανασκαφικές περιοχές της χώρας. Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη και η κατανόηση της διαδικασίας απολίθωσης των δειγμάτων αυτών.

Στο πλαίσιο της εκπόνησής της, το κάθε δείγμα εξετάστηκε σε τέσσερις περιοχές, με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM/EDS). Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε στοιχειακά η δομή των απολιθωμένων οστών και του περιβάλλοντος ιζήματός τους.

Στη συνέχεια τα αποτελέσματα έτυχαν στατιστικής επεξεργασίας με την μέθοδο της πολυμεταβλητής ανάλυσης. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων, δημιουργήθηκαν γραφικές παραστάσεις. Οι γραφικές παραστάσεις που δημιουργήθηκαν χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι, στοιχεία ως προς τις περιοχές ανάλυσης του δείγματος, η δεύτερη κατηγορία είναι στοιχεία ως προς τις περιοχές ανασκαφής από όπου προέρχονται τα δείγματα και τέλος σημειογράμματα. Τα σημειογράμματα είναι γραφικές παραστάσεις όπου συγκρίνουμε στοιχεία μεταξύ τους.

Με τη βοήθεια των γραφικών παραστάσεων που δημιουργήθηκαν καταφέραμε να διατυπώσουμε μια υπόθεση των φαινομένων της απολίθωσης και της διαγενεσης.

Τέλος ερχόμαστε στο συμπέρασμα ότι η απολίθωση του οστού είναι διαφορετική ανά ανασκαφική περιοχή αλλά και μεταξύ των δειγμάτων της κάθε περιοχής. Καταλαβαίνουμε δηλαδή ότι η διαγενετική διαδικασία είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που ποικίλει και μεταξύ διαφορετικών τοπογραφικών θέσεων αλλά και μεταξύ διαφορετικών τοπογραφικών θέσεων αλλά και μεταξύ διαφορετικών τοπογραφικών μεροπεριβάλλοντων.

#### Abstract

This thesis studies a significant number of fossilized bones, which were provided to us by the Department of Geology and Geomorphology of EKPA. These fossilized bones embedded in surrounding sediment and come from different excavation areas of the country. This study's aim is to understand the fossilization process of these samples.

As part of its analysis, each sample was examined in four areas, using the method of Scanning Electron Microscopy with X-ray Energy Dispersive Spectrometry (SEM/EDS). In this way, we were able to determine the elementary structure of the fossilized bones and their surrounding sediment.

The results then were statistically processed using the method of multivariate analysis. For a better understanding of the results we created a significant number of graphs. The graphs created, are organized into three categories. The first category contains, certain elements in regards the areas of sample analysis. The second, elements in regard the excavation areas where the samples come from and the third category, contains graphs where we compare elements with each other.

With the help of the graphs that were created, we managed to form an understanding about the phenomenon of fossilization and diagenesis.

Finally, we concluded that the fossilization prosses is different according to the excavation sites but also between the samples of each area. In other words, we understand that the diagenetic process is a, very complicated phenomenon, that varies not only between different also topographical locations and between different microenvironments.



# Περιεχόμενα

### Περιεχόμενα

υχαριστίες4
ερίληψη5
bstract6
1. Εισαγωγή και Σκοπός8
2. Θεωρητικό υπόβαθρο9
2.1.Διαγένεση9
2.2. Απολίθωση
2.3. Απολίθωμα12
2.4. Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM/EDS). 1
3. Ερευνητικά ερωτήματα15
4. Υλικά και Μέθοδοι έρευνας16
5. Αποτελέσματα20
5.1. Στοιχεία ως προς περιοχή ανάλυσης2
5.2. Στοιχεία ως προς περιοχές ανασκαφής2
5.3. Σημειογράμματα3
6. Συζήτηση – Συμπεράσματα46
6.1. Ανάλυση στοιχείων ως προς περιοχή ανάλυσης4
6.2. Ανάλυση στοιχείων ως προς περιοχή Ανασκαφής4
6.3. Ανάλυση Σημειωγραμμάτων4
6.4. Ερευνητικό ερώτημα4
ιβλιογραφία50
αράρτημα

# 1. Εισαγωγή και Σκοπός

Σκοπός της πτυχιακής αυτής είναι η μελέτη της διαγενετικής διεργασίας σε ένα πλήθος απολιθωμένων οστών και ιζήματος, από διαφορετικές ανασκαφικές περιοχές του ελλαδικού χώρου. Η μελέτη έγινε με στόχο να κατανοήσουμε τις γεωχημικές μεταβολές που συμβαίνουν στα απολιθωμένα οστά ώστε να οδηγηθούμε στην επιτυχή προστασία και διατήρηση τους.

Τα παλαιοντολογικά και αρχαιολογικά ευρήματα οστών αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική πηγή πληροφορίας για το παρελθόν. Η εύρεση ενός απολιθωμένου οστού αποτελεί ένα σπουδαίο γεγονός εξαιτίας της ιδιαιτερότητας του ευρήματος. Από τα απολιθωμένα ευρήματα λαμβάνουμε πληροφορίες όχι μόνο για την μορφή των ειδών (ζωών και φυτών) που έχουν εξαφανιστεί, αλλά και για την ίδια την εξέλιξή τους, στους νεότερους απογόνους τους. Για αυτό λοιπόν η κατανόηση της διαδικασίας της διαγενεσης είναι ένα πολύ σημαντικό μέρος της επιστήμης της παλαιοντολογίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο των φαινομένων που μελετάμε. Σε αυτή την μελέτη εμφανίζονται ορισμοί όπως απολίθωση, απολίθωμα και διαγένεση. Συγκεκριμένα ο όρος 'διαγένεση' έχει ευρεία χρήση και εμπεριέχει την έννοια της 'αλλαγής'. Με την έννοια αυτή οι επιστήμες της παλαιοντολογίας και της αρχαιολογίας χρησιμοποιούν τον όρο της διαγένεσης για να ονομάσουν το σύνολο των αλλαγών που υπόκειται παλαιοντολογικά και αρχαιολογικά, οστέινα ευρήματα, από τον θάνατο του οργανισμού έως τη στιγμή που θα ανασκαφούν. Επίσης σε αυτό το κεφάλαιο θέτουμε, τον τρόπο λειτουργίας της μεθόδου ανάλυσης που χρησιμοποιήσαμε, δηλαδή, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (SEM/EDS).

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα ερευνητικά ερωτήματα μας οδήγησαν στη συγκεκριμένη έρευνα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο , περιγράφεται η διαδικασία δειγματοληψίας και ο τρόπος ανάλυσης των δειγμάτων μέσω της μεθόδου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM/EDS).

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας, της πολυμεταβλητής ανάλυσης. Οι γραφικές παραστάσεις δημιουργήθηκαν με τρία διαφορετικά κριτήρια με αποτέλεσμα αυτό το κεφάλαιο να χωρίζεται σε τρεις υπο - ενότητες. Η πρώτη ενότητα είναι οι γραφικές παραστάσεις που παρουσιάζουν την περιεκτικότητα στοιχείων, ανά περιοχή ανάλυσης εντός των δειγμάτων. Η δεύτερη ενότητα, εμφανίζει την ποσότητα στοιχείων συγκριτικά με τις ανασκαφικές περιοχές από τις οποίες προέρχονται τα δείγματα. Τέλος η τρίτη ενότητα περιέχει γραφικές παραστάσεις που εμφανίζουν συγκρίσεις στοιχείων. Η ενότητα αυτή εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς με αυτές μπορέσαμε να κατανοήσουμε καλύτερα τις διαδικασίες απολίθωσης και διαγενεσης.

Στο έκτο κεφάλαιο, γίνεται η αποτίμηση των αποτελεσμάτων δηλαδή η ανάλυση των γραφικών παραστάσεων. Με βιβλιογραφική έρευνα εδώ προσπαθήσαμε να εξηγήσουμε τα φαινόμενα που διακρίνουμε και να απαντήσουμε τα ερευνητικά ερωτήματα που θέσαμε στο τρίτο κεφάλαιο.

# 2. Θεωρητικό υπόβαθρο

### 2.1 Διαγένεση

Διαγένεση είναι η χημική διαδικασία δομικών και μορφολογικών μεταβολών που υφίσταται ένα οστό εντός του ταφικού του περιβάλλοντος και είναι δυνατόν να οδηγήσει στην απολίθωσή του.

Είναι λοιπόν πολύ σημαντική η γνώση των ακριβών διεργασιών που οδηγούν στις μεταβολές αυτές, καθώς και των παραγόντων από τους οποίους εξαρτώνται. Το σύνολο των φυσικοχημικών διαδικασιών που επιδρούν σε ένα σκελετικό στοιχείο, οδηγώντας στην διαμόρφωση της μορφολογίας του μέσα στο χρόνο και στην απολίθωση του ορίζεται από την διαγένεση. Η διαγένεση σκελετικών στοιχείων είναι ένας όρος που εμφανίστηκε τις δυο τελευταίες δεκαετίες για να περιγράψει καλυτέρα τη διαδικασία απολίθωσης των οστών. Περιλαμβάνει πλήθος πολύπλοκων διεργασιών που οδηγούν στην ανακατανομή των υπαρχόντων συστατικών, του οστού. (Σταθοπούλου, 2006α)

Τα οστά σε ζωντανούς οργανισμούς, είναι ένας περίπλοκος και καλά οργανωμένος ιστός, που αποτελείται από μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών. Η σκληρότητα, η ακαμψία και η ισχύς του οστού απαιτούνται για τη στήριξη και τη κίνηση του οργανισμού. Συγκεκριμένα, ο οστίτης ιστός, συνίσταται σε πυκνό δίκτυο οργανωμένων ινών κολλαγόνου, που συνδέονται με μια κρυσταλλική φάση. Η ορυκτή φάση του οστού αποτελείται από τους μικρότερους κρυστάλλους που μπορούν να σχηματιστούν βιολογικά από έναν οργανισμό με αποτέλεσμα αυτοί να χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη επιφάνεια και πιο εύκολη ανταλλαγή ιόντων, έτσι ώστε να διαφοροποιείται κατά πολύ η σύσταση του υδροξιαπατίτη (Σταθοπούλου, 2006β).

Όταν λοιπόν ένας θαμμένος σκελετός βρεθεί σε συνθήκες ικανές να οδηγήσουν στην απολίθωση, θα αντιμετωπίσει φυσικές και γεωχημικές διεργασίες, που θα επιφέρουν μικρές ή μεγάλες μεταβολές στο οργανικό και ανόργανο τμήμα του σε διάφορες κλίμακες:

- Μεταβολές λόγω συμπίεσης από το υποκείμενο ίζημα.
- Μεταβολές της ιστολογίας. Αυτές εμφανίζονται ως ολική ή μερική καταστροφή της εσωτερικής δομής του.
  Συχνά οι αλλαγές στον ιστό των οστών ταυτίζονται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας του απατίτη αλλά και τη μεταβολή της περιεκτικότητας των οστών σε πρωτεΐνες.
- Απώλεια οργανικού υλικού λόγω μικροβιακής και χημικής δράσης.

Τα εγκλείσματα που προέρχονται από το περιβάλλον ίζημα εντοπίζονται εντός χαβερσιανών σωλήνων των οστικών κοιλοτήτων, ρωγμών, οπών από μικροβιακή δράση ή ως επικαθίσεις κρυστάλλων στην εσωτερική κοιλότητα των οστών.

Οι μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα οστό κατά τη διάρκεια της διαγενεσης είναι τόσες πολλές που είναι δύσκολο να αποφανθεί κανείς ποιες από αυτές είναι πιο σημαντικές . Οι περισσότερες διαγενετικές μεταβολές αυξάνουν ανάλογα και παράλληλα με την πρόοδο της διαγένεσης. (Σταθοπούλου, 2006 γ.)

# <u>2.2 Απολίθωση</u>

Η απολίθωση είναι ένας γενικός όρος, ο οποίος συχνά ερμηνεύεται σύμφωνα με τα ενδιαφέροντα του χρήστη. Ορισμένοι ερευνητές προσπάθησαν να κάνουν τη λέξη πολύ συγκεκριμένη, ενώ άλλοι έχουν συμπεριλάβει μια σειρά από έννοιες κάτω από τον όρο. Οι πραγματικές διαδικασίες της απολίθωσης τείνουν να παραβλέπονται από τα πολλά χαρακτηριστικά και τις έννοιες που αποκτά η λέξη (Paleontological Research Institution, 2017α).

Οι όροι «ορυκτοποίηση» και «απολίθωση» χρησιμοποιούνται συχνά εναλλακτικά. Η ορυκτοποίηση, αυστηρά μιλώντας, συνεπάγεται την πλήρη μετατροπή της οργανικής ύλης σε ορυκτό. Η απολίθωση υποδηλώνει ότι τουλάχιστον ένα μέρος του ζώου έχει χαθεί, αλλά όχι απαραίτητα ότι έχει αντικατασταθεί από οτιδήποτε άλλο. (Paleontological Research Institution, 2017β).

Αμέσως μετά το θάνατο ενός οργανισμού, ξεκινάει η αποσύνθεση των μη ανθεκτικών τμημάτων, κυρίως από την επίδραση βακτηρίων, μυκήτων. Καθώς τα υπολείμματα του σώματος θάβονται, τα κενά που δημιουργούνται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης γεμίζουν με ίζημα. Στη συνέχεια μια σειρά από χημικούς μετασχηματισμούς αντικαθιστά αργά τις οργανικές ενώσεις αυτών των υπολειμμάτων από ορυκτά. Αυτή η διαδικασία εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του οστού και το ίζημα που το περιβάλλει και εάν αυτός ο συνδυασμός είναι ευνοϊκός, η αντικατάσταση θα είναι επιτυχής (Paleontological Research Institution, 2017γ). Η διαγένεση αναφέρεται στις φυσικές και χημικές διεργασίες που επηρεάζουν το ίζημα μετά την απόθεση.

Υπάρχουν δύο θεμελιώδεις παράγοντες στη διαδιακασία της απολίθωσης.

- 1. Το περιβάλλον που απεβίωσε ενας οργανισμός.
- 2. Τα υλικά που αποτελούσαν το σώμα του οργανισμού όταν ζούσε.

Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της απολίθωσης παίζει η γρήγορη ταφή των υπολειμμάτων, του οργανισμού, στο έδαφος και στο είδος του ιζήματος, καθώς αυτό είναι που καθορίζει τις βιολογικές και φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν στο οστεολογικό υλικό.

Πολλά μπορούν να επηρεάσουν τα υπολείμματα μεταξύ της στιγμής που απεβίωσε ο οργανισμός και του χρόνου ταφής του.

Οι γεωλόγοι χαρακτηρίζουν τους τόπους όπου γίνεται η ταφή ως 'περιβάλλοντα εναπόθεσης'. Τα περιβάλλοντα εναπόθεσης είναι σχεδόν πάντα περιοχές όπου συνήθως κινούμενο νερό έχει μεταφέρει στρώματα ιζήματος (Paleontological Research Institution, 2017δ).

Τα υπολείμματα των οργανισμών τυπικά απολιθώνονται μόνο σε περιβάλλοντα εναπόθεσης, όπου η καθίζηση και επομένως η ταφή, είναι συχνή. Παραδείγματα κοινών περιβαλλόντων εναπόθεσης είναι οι λίμνες, τα δέλτα των ποταμών κ.α. (Paleontological Research Institution, 2017ε).

## 2.3 Απολίθωμα

Απολιθώματα λέμε τα υπολείμματα, ίχνη ή άλλα στοιχεία που διασώθηκαν από οργανισμούς που ζούσαν άλλες γεωλογικές εποχές.

Ο όρος 'απολιθώματα' δεν περιλαμβάνει μόνο ευρήματα σκελετικού υλικού. Λείψανα φυτικών οργανισμών αποτυπώματα, εκμαγεία και γενικότερα οποιαδήποτε ένδειξη ύπαρξης ζωής του παρελθόντος θεωρούνται με τη ευρεία έννοια απολιθώματα. Η μελέτη τους είναι το παράθυρο της επιστήμης στο παρελθόν (Ζήση, 2016α).

Το απολίθωμα λοιπόν είναι το υλικό εκείνο που διατηρήθηκε μέσα στο γεωλογικό χρόνο. Η διαγένεση μέσω των φυσικοχημικών διεργασιών που περιλαμβάνει η διαδικασία της, διαμορφώνει και σταθεροποιεί τη μορφολογία του σκελετικού υλικού δηλαδή του απολιθώματος (Ζήση, 2016β).

Προσεγγίζουμε τα απολιθώματα ως μέρος του ταφικού περιβάλλοντος, στο οποίο έχουν τοποθετηθεί και παίρνουν μέρος στην ευρύτερη διαδικασία της διαγενεσης καθώς βρίσκονται σε διαρκή αλληλεπίδραση με το ίζημα και το νερό που βρίσκεται εντός του. Η κατάσταση του υλικού εξαρτάται άμεσα από το περιβάλλον και τη διάρκεια ταφής (Ζήση, 2016γ).

Η διατήρηση των οργανισμών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι μορφολογία και η φύση του σκελετικού συστήματος τους. Για παράδειγμα, στα σπονδυλόζωα, τα οστά και τα δόντια έχουν ανόργανα συστατικά όπως το φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο είναι ανθεκτικό στην αποσύνθεση και απολιθώνονται πιο εύκολα. Η διεργασία αυτή είναι σπάνια και λαμβάνει μέρος μόνο σε περιοχές απόθεσης ιζημάτων. Αυτό σημαίνει πως μόνο ένας μικρός αριθμός οστών απολιθώνεται (Universidad Autónoma de Ciudad Juarez 2014).

## 2.4 <u>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς</u> <u>Ακτίνων X (SEM/EDS)</u>

Στις μέρες μας, υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης και παρατήρησης για τη μελέτη αντικειμένων. Από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούμε συχνά στη συντήρηση, είναι οι μικροσκοπικές τεχνικές από την απλή οπτική μικροσκοπία έως την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Sem).

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων (Αλεξοπούλου, 2020).

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως σε πολλούς κλάδους. Μπορεί να θεωρηθεί ως μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος ανάλυσης οργανικών και ανόργανων υλικών σε κλίμακα νανομέτρων έως μικρομέτρου (μm).

Η συσκευή αποτελείται από σύστημα μεταβλητής πίεσης με τη δυνατότητα κράτησης οποιωνδήποτε δειγμάτων (ακόμη και υγρών ή δειγμάτων με ελάχιστη προετοιμασία). Η συσκευή επιτρέπει να αναλυθούν δείγματα με διάμετρο έως 200 mm και ύψος 80 mm. Τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο SEM είναι οργανικά και στερεά ανόργανα υλικά συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων και των πολυμερών.

Τα βασικά του μέρη, είναι:

- i) το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων (electron gun),
- ii) ηλεκτρομαγνητικοί φακοί,
- iii) ανιχνευτές ηλεκτρονίων (SE και BSE),
- iv) σύστημα κενού και
- ο ανιχνευτής ακτίνων-Χ (προαιρετικό σύστημα) (Τερζάκης και Τρικαλίτης, 2020α).

Η αρχή λειτουργίας του SEM είναι συνοπτικά η ακόλουθη: ηλεκτρόνια παράγονται από την θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως από βολφράμιο), τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού. Η παραγόμενη με αυτόν τον τρόπο επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων, διέρχεται πρώτα από διαφράγματα τα οποία της προσδίδουν ομοιομορφία και στην συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι είναι σε θέση να εστιάσουν την δέσμη στο δείγμα. Η διάμετρος της δέσμης μπορεί να ρυθμιστεί μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε μέγεθος μερικών νανομέτρων (5-20 nm). Το σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ-υψηλού κενού, για αποφυγή αλληλεπίδρασης της δέσμης με μόρια αέρα και επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως. Η παραγόμενη δέσμη δεν είναι σταθερή ως προς το δείγμα, αλλά συνεχώς σαρώνει την επιφάνεια του, με την βοήθεια κατάλληλων πηνίων.

Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό της εικόνας, μέσω του φαινομένου της παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή και μετατρέπονται σε φωτόνια τα οποία μετά από ενίσχυση προβάλλονται στην οθόνη (Τερζάκης και Τρικαλίτης, 2020β).



#### <u>Φασματομετρία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDS)</u>

Η προσπίπτουσα δέσμη έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων-Χ, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο του δείγματος. Συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ εκπέμπονται όταν απομακρύνεται ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και η οπή που παράγεται καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων-Χ είναι χαρακτηριστική της μεταβολής αυτής και κατά συνέπεια, του ατόμου. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει άμεσα και μη καταστροφικά, ένας γρήγορος ποιοτικός αλλά και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων στο δείγμα. Με τον ίδιο τρόπο είναι δυνατή η στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος (elemental mapping).

Ο ανιχνευτής ακτίνων-Χ είναι συνήθως ένας κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο) ο οποίος αλλάζει την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων-Χ το μέγεθος της οποίας μετράτε σε keV (Τερζάκης και Τρικαλίτης, 2020γ).





# 3. Ερευνητικά ερωτήματα

Το κύριο ερευνητικό ερώτημα που καλείται να απαντήσει η έρευνά μας είναι το εξής.

Πώς τα υπόγεια ύδατα μπορούν να επηρεάσουν την διαγενετική διαδικασία. Πως τα στοιχεία που μεταφέρονται με το νερό ή ακόμα και η ίδια η διάβρωση, παίζουν ρόλο στην δημιουργία του ταφικού περιβάλλοντος και στην διαγένεση και πως αλληλοεπιδρούν με την οστέινη μάζα;

### 4. Υλικά και μέθοδος έρευνας

Για την μελέτη αυτή μας παραχωρήθηκαν, από το εργαστήριο του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, έξι (6) κομμάτια ιζήματος με μέρη απολιθωμένου οστού από διάφορες ανασκαφικές περιοχές. Οι περιοχές αυτές είναι οι εξής: Κερασιά, Σάμος, δύο Άγνωστες περιοχές και το Πικέρμι Αττικής. Από την ανασκαφή στο Πικέρμι τα κομμάτια που μας παραχωρήθηκαν είναι από δυο διαφορετικές ανασκαφικές περιόδους.

Παρακάτω παρουσιάζονται εν συντομία οι παλαιοντολογικές θέσεις προέλευσης των δειγμάτων μας:

- Το Πικέρμι αποτελεί την παλαιότερη από τις τρεις θέσεις, τόσο από πλευράς γεωλογικής ηλικίας (7-7,5 εκατ. ετών), όσο και χρονολογίας ανακάλυψης, αφού είναι γνωστή από το 1836. Αποτελεί τόπο μεγάλης επιστημονικής σημασίας για την παλαιοντολογία, καθώς εκεί έχει αποκαλυφθεί πανίδα (διεθνώς γνωστή ως «πικερμική») από περισσότερα από 40 είδη, η οποία συνιστά πρότυπο για τις αντίστοιχης ηλικίας πανίδες της Ευρασίας. (ESPNE report 2010). Όσο αφορά στην γεωγραφική του θέση, η ανασκαφή στο Πικέρμι βρίσκεται σε σχετικά μικρή απόσταση από τη θάλασσα, στις όχθες του μεγάλου ρέματος της Ραφήνας.
- Η Κερασιά είναι ένα ημιορεινό χωριό της Βόρειας Εύβοιας το οποίο βρίσκεται σε υψόμετρο 560 μέτρων.
  Εκεί υπάρχει το απολιθωμένο δάσος Κερασιάς το οποίο είναι ένα από τα ελάχιστα ευρωπαϊκά απολιθωμένα δάση. Στο μέρος εκείνο ζούσαν λιμναία γαστερόποδα και σπονδυλόζωα, ελέφαντες, ιππάρια και ιχθιθήρια (πρόγονοι της ύαινας). Έχει επίσης βρεθεί κρανίο δικέρατου ρινόκερου (Eviaportal 2017). Η ανασκαφή της Κερασιάς είναι η μόνη περιοχή η οποία, είναι ορεινή.
- Η άλλη γνωστή περιοχή από την οποία προέρχονται κάποια από τα δείγματα είναι η Σάμος. Το Πυθαγόρειο, που άρχισε να αναπτύσσεται από τα μέσα του 19ου αιώνα, είναι χτισμένο πάνω στα ερείπια της αρχαίας πόλης της Σάμου. Τα λείψανα μεγάλου μεγέθους ζώων μαρτυρούν την ύπαρξη ζωής πριν εκατομμύρια χρόνια. Προέρχονται από την "πικερμική πανίδα", περίοδο του ζωικού κόσμου στον ελλαδικό χώρο που χρονολογείται πριν από 13 εκατομμύρια χρόνια (NeaSamos 2015). Εξαιτίας των πολλών ανασκαφών που έχουν γίνει ανά τα χρόνια στον χώρο της Σάμου δεν γνωρίζουμε ακριβώς την προέλευση των δειγμάτων.

Παρόλο που οι περιοχές αυτές βρίσκονται σε διαφορετικές τοποθεσίες της Ελλάδας, φέρουν το ίδιο είδος ιζήματος. Το ίζημα που περιβάλει τα απολιθωμένα οστά ονομάζεται ιλιούχος άργιλος (Λύρας, 2023). Ο ιλιούχος άργιλος εμφανίζεται να έχει καφέ-γκρίζο χρώμα, με απαλή και κρεμώδη υφή. Είναι πλούσιος σε οργανικά στοιχεία και με περιεκτικότητα σε άργιλο μεγαλύτερη από 50%.

Ο ιλιούχος άργιλος ή αλλιώς silty clay προέρχεται από τη διάβρωση των εδαφών terra rossa όπου η λάσπη είναι συνήθως ενσωματωμένη αιολική σκόνη (Karakanas και Goldberg, 2013).

Εμφανίζεται ιδιαίτερα σε ευρωπαϊκές παλαιολιθικές ανασκαφές, συχνά αποδίδεται σε ψυχρό κλίμα και θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί κάτω από σχετικά μη φυτικές επιφάνειες που υπόκεινται σε μεγάλες εισροές νερού από τήξη χιονιού ή πάγου (Fedoroff and Goldberg, 1982).



Εικόνα 4: Τα αρχικά κομμάτια ιζήματος, οστού από το ΕΚΠΑ πριν τη δειγματοληψία.

Η κάθε ομάδα δειγμάτων διαχωρίστηκε σε 5-6 δείγματα (σύνολο 32 δείγματα), διαστάσεων 1 με 2 εκατοστά, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση. Τα δείγματα εξετάστηκαν σε εγκάρσια τομή ως είχαν.

Οι αναλύσεις των απολιθωμάτων πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του ΠΑ.Δ.Α. Χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της JEOL (JSM-6510LV) με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς EDS (xact της Oxford Instruments) με χρήση του λογισμικού INCA.



Εικόνα 5: Δύο δείγματα τοποθετημένα πάνω στο δισκίο πριν μπουν στο μικροσκόπιο SEM/EDS

Τα δείγματα πριν μπουν στο θάλαμο εκκένωσης του μικροσκοπίου κολλήθηκαν με ταινία διπλής όψης, πάνω στο δισκίο μέσα σε θηκούλες από αλουμινόχαρτο. Τα δείγματα περιείχαν μέρος οστού και μέρος ιζήματος. Εν συνεχεία διαχωρίστηκαν σε 4 νοητές περιοχές εντός του μικροσκοπίου.

Στη έρευνά μας η τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων ήταν 20kV και η απόσταση εργασίας (WD) του δείγματος από τον ανιχνευτή (BEC) 15mm ± 1 Οι περιοχές ανάλυσης των δειγμάτων είναι:

- Η 1η περιοχή είναι η πιο απομακρυσμένη από το οστό
- Η 2η περιοχή είναι λιγότερο απομακρυσμένη από το οστό
- Η 3η είναι η εφαπτομένη περιοχή ιζήματος και οστού
- Η 4η που είναι το οστό.



Εικόνα 6: Παράδειγμα δείγματος με τις περιοχές που αναλυθήκαν στο SEM/EDS



Εικόνα 7 : Παράδειγμα δείγματος με τις περιοχές που αναλυθήκαν στο SEM



Εικόνα 8 : Στην εικόνα απεικονίζεται η περιοχή που αναλύθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Η περιοχή αυτή είναι περιοχή του οστού.

Στη συνέχεια στα δεδομένα από τις αναλύσεις του EDS έγινε στατιστική επεξεργασία με τη μέθοδο Πολυμεταβλητής Ανάλυσης. Η Πολυμεταβλητή Ανάλυση χρησιμοποιεί με στατιστικές μεθόδους συλλογής, περιγραφής και ανάλυσης δεδομένων που αποτελούνται από μετρήσεις πολλών μεταβλητών (Καλκούνου, 2013).

Τα δεδομένα από τους πίνακες exel (παράρτημα), επεξεργάστηκαν στο πρόγραμμα IBM SPSS Statistics ver. 29 και από εκεί δημιουργήσαμε τις απαραίτητες γραφικές παραστάσεις, με στόχο την ερμηνεία της διαγενετικής διαδικασίας.

# 5. Αποτελέσματα

### 5.1 Στοιχεία ως προς περιοχή ανάλυσης

Στο πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την στατιστική ανάλυση, οι ονομασίες των προαναφερόμενων περιοχών εξέτασης είναι οι εξής:

- Η 1<sup>η</sup> περιοχή ονομάστηκε Μακρινή
- Η 2<sup>η</sup> περιοχή ονομάστηκε Μεσαία
- Η 3<sup>η</sup> περιοχή ονομάστηκε Εφαπτόμενη
- Η 4<sup>η</sup> περιοχή του οστού ονομάστηκε Μηδενική

#### <u>Fe (Σίδηρος)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του σιδήρου Fe, ως προς τις περιοχές ανάλυσης. Η γραφική παράσταση παρουσιάζει καθοδική φορά. Όσο οι αναλύσεις πλησιάζουν στο οστό η συγκέντρωση σιδηρού φαίνεται να μειώνεται.



Πίνακας 1 : Γραφική παράσταση Σιδήρου προς περιοχές ανάλυσης του δείγματος

#### <u>Si (Πυρίτιο)</u>

Στο γράφημα που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του πυριτίου Si, ως προς τις περιοχές ανάλυσης. Στο πυρίτιο εμφανίζεται καθοδική φορά, η οποία δεν είναι ιδιαίτερα ομαλή όσο τα υπόλοιπα στοιχεία. Οι περιοχές του ιζήματος Μακρινή, Μεσαία και Εφαπτομένη παρουσιάζουν σημαντική ποσότητα πυριτίου. Είναι όμως αξιοσημείωτο ότι η παρουσία Si (το οποίο δεν είναι βιογενές) δεν εντοπίζεται στο οστό.



Πίνακας 2: Γραφική παράσταση Πυριτίου προς περιοχές ανάλυσης του δείγματος

#### <u>Ca (Ασβέστιο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του ασβεστίου Ca, ως προς τις περιοχές ανάλυσης. Η γραφική παράσταση παρουσιάζει ανοδική φορά. Παρατηρείται δηλαδή ότι η συγκέντρωση ασβεστίου μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από τα οστά.



Πίνακας 3: Γραφική παράσταση Ασβεστίου προς περιοχές ανάλυσης του δείγματος

#### <u>Ρ (Φωσφόρος)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του φωσφόρου P, ως προς τις περιοχές ανάλυσης. Η συγκέντρωση φωσφόρου εμφανίζεται μόνο στη περιοχή του οστού.



Πίνακας 4: Γραφική παράσταση Φωσφόρου προς περιοχές ανάλυσης του δείγματος

#### <u> F (Φθόριο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του φθορίου F, ως προς τις περιοχές ανάλυσης. Το στοιχείο εμφανίζεται εξολοκλήρου στη περιοχή του οστού. Η περιοχή 'Μακρινή' φαίνεται να εμφανίζει και αυτή τιμές.



Πίνακας 5: Γραφική παράσταση Φθορίου προς περιοχές ανάλυσης του δείγματος

5.2 Στοιχεία ως προς περιοχές ανασκαφής

Σε αυτό το μέρος της ανάλυσης τα στοιχεία ελέγχονται σε σχέση με τις περιοχές ανασκαφής. Οι περιοχές ανασκαφής είναι οι εξής:

- Άγνωστο 1 και Άγνωστο 2 (Α1 και Α2)
- Κερασιά (Κ1)
- Σάμος (Σ1)
- Πικερμι 1 και Πικερμι 2 (Π1 και Π2)

#### <u>C (Άνθρακας)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του άνθρακα C, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Στην παρακάτω γραφική παράσταση εμφανίζεται μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα στα δείγματα από τη περιοχή της Κερασιάς καθώς και στη περιοχή Άγνωστο 1. Η περιοχή Πικερμι 1 φαίνεται να έχει τη μικρότερη συγκέντρωση άνθρακα. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από την περιοχή του οστού.



Πίνακας 6 : Γραφική παράσταση Άνθρακα προς περιοχές ανασκαφής

#### <u>Ca (Ασβέστιο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του ασβεστίου Ca, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται μεγάλη συγκέντρωση στα δείγματα από τη περιοχή Πικερμι 1 παρόλο που και οι υπόλοιπες περιοχές εμφανίζουν σημαντική συγκέντρωση ασβεστίου με εξαίρεση τη περιοχή της Κερασιάς που είναι η πιο χαμηλή. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από την περιοχή του οστού.



Πίνακας 7 : Γραφική παράσταση Ασβεστίου προς περιοχές ανασκαφής

ΑΝΑΣΚΑΦΗΣ

#### <u>Ρ (Φωσφόρος)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του φωσφόρου P, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Μπορούμε να παρατηρήσουμε σημαντική συγκέντρωση φωσφόρου εμφανίζεται στην περιοχή της Σάμου καθώς και στη περιοχή Άγνωστο 2 και στη Κερασιά. Η περιοχή Πικέρμι 1 και η περιοχή Άγνωστο 1 εμφανίζουν μικρή συγκέντρωση τιμών. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από όλες την περιοχή του οστού.



Πίνακας 8 : Γραφική παράσταση Φωσφόρου προς περιοχές ανασκαφής

#### <u> F (Φθόριο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του φθορίου F, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Στη γραφική παράσταση παρατηρούμε σημαντική ποσότητα φθορίου στις περιοχές της Κερασιάς, της Σάμου και στο Πικερμι 1. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από όλες τις περιοχές ανάλυσης των δειγμάτων.



Πίνακας 9 : Γραφική παράσταση Φθορίου προς περιοχές ανασκαφής

#### <u> F (Φθόριο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του φθορίου F, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Στη γραφική παράσταση παρατηρούμε σημαντική ποσότητα φθορίου στις περιοχές της Κερασιάς, της Σάμου και στο Πικερμι 1. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από τη περιοχή του οστού και παρουσιάζει πανομοιότυπη εικόνα με τον Πίνακα 9.



Πίνακας 10 : Γραφική παράσταση Φθορίου προς περιοχές ανασκαφής

#### <u>Fe (Σίδηρος)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του σιδήρου Fe, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Μεγάλη συγκέντρωση σιδηρού παρατηρείται στη περιοχή Άγνωστο 1 και Πικέρμι 2. Ενώ οι περιοχές Κερασιά και Σάμο εμφανίζουν μικρή συγκέντρωση σιδηρού. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από όλες τις περιοχές ανάλυσης των δειγμάτων.



Πίνακας 11: Γραφική παράσταση Σιδήρου προς περιοχές ανασκαφής

#### <u>Fe (Σίδηρος)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του σιδήρου Fe, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Μεγάλη συγκέντρωση σιδηρού παρατηρείται στη περιοχή Άγνωστο 1 και στη Σάμο. Ενώ οι περιοχή Πικέρμι 2 εμφανίζει μικρή συγκέντρωση σιδηρού. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από τη περιοχή του οστού και διαφοροποιείται σημαντικά από τον Πίνακα 11.



Πίνακας 12: Γραφική παράσταση Σιδήρου προς περιοχές ανασκαφής

#### <u> Si (Πυρίτιο)</u>

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη κατανομή του στοιχείου του πυριτίου Si, ως προς τις περιοχές ανασκαφής. Στην παρακάτω γραφική παράσταση παρατηρούμε πως σημαντική συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζεται στις περιοχές Άγνωστο 2 και Πικέρμι 1. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε με τις τιμές από την περιοχή του οστού.



Πίνακας 13: Γραφική παράσταση Πυριτίου προς περιοχές ανασκαφής

# 5.3 Σημειογράμματα

Με εξαίρεση τα σημειογράμματα Fe/Si, Ca/Si και Ca/Fe που περιέχουν δεδομένα από όλες τις περιοχές ανάλυσης όλα τα υπόλοιπα γραφήματα έχουν σχηματιστεί με παράμετρο τη περιοχή του οστού.

#### Fe/Si:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του σιδήρου Fe, ως προς το πυρίτιο Si στο σύνολο των περιοχών ανάλυσης. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται θετική γραμμική συσχέτιση. Υπάρχει μια μικρή συγκέντρωση τιμών αναμεσά στη περιοχή 00 και 5,000 αλλά οι υπόλοιπες τιμές εμφανίζονται διεσπαρμένες.



Πίνακας 14 : Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Si/Fe προς όλες της περιοχές ανάλυσης του δείγματος. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### Ca/Si:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του ασβεστίου Ca, ως προς το πυρίτιο Si στο σύνολο των περιοχών ανάλυσης κάθε δείγματος. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται αρνητική γραμμική συσχέτιση. Αυτό σημαίνει πως η αύξηση του ενός στοιχείου συνεπάγεται την μείωση του άλλου.



Πίνακας 15 : Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Ca/Si προς όλες της περιοχές ανάλυσης του δείγματος. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### Ca/Fe:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του ασβεστίουCa, ως προς τον σίδηρο Fe στο σύνολο των περιοχών ανάλυσης κάθε δείγματος. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται γραμμική αρνητική συσχέτιση, δηλαδή όσο μειώνεται το ένα στοιχείο, αυξάνεται το άλλο.



Πίνακας 16 : Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Ca/Fe προς όλες της περιοχές ανάλυσης του δείγμα. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### Si/C:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του πυρίτιο Si, ως προς τον άνθρακα C στη περιοχή του οστού. Υπάρχει μια απότομη αρνητική συσχέτιση στις περιοχές με τιμές 5,000 με 10,000. Αυτό σημαίνει πως το Si και ο C είναι αντιστρόφως ανάλογα στοιχεία, για εκείνες τις περιοχές .



Πίνακας 17: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Si/C με παράμετρο την περιοχή του οστού. Στην εικόνα εμφανίζεται η περιοχή που υπέστη ποιοτικό έλεγχο. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του πυρίτιο Si, ως προς τον άνθρακα C στη περιοχή του οστού. Η γραφική παράσταση δημιουργήθηκε μετά από ποιοτικό έλεγχο που κάναμε στη περιοχή 5,000 του Πίνακα 17. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται γραμμική αρνητική συσχέτιση, δηλαδή όσο μειώνεται το ένα στοιχείο, αυξάνεται το άλλο



Πίνακας 18 : Τελική γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Si/C μετά από ποιοτικό έλεγχο τιμών με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### C/Fe:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του άνθρακα C, ως προς τον σίδηρο Fe στη περιοχή του οστού. Αντιθέτως με πριν, δεν τεκμηριώνεται σημαντική γραμμική συσχέτιση στα πλαίσια της μελέτης.



Πίνακας 19: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων C/Fe με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### C/Ca:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του άνθρακα C, ως προς το ασβέστιο Ca στη περιοχή του οστού. Στη γραφική παράσταση εμφανίζεται αρνητική συσχέτιση.



Πίνακας 20 : Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων C/Ca με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### C/P:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του άνθρακα C, ως προς τον φώσφορο P στη περιοχή του οστού. Δεν υπάρχει σημαντική στατιστική σχέση.



Πίνακας 21: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων C/P με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### P/Ca:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του φωσφόρου P, ως προς το ασβέστιο Ca στη περιοχή του οστού. Δεν υπάρχει σημαντική στατιστική συσχέτιση, το φαινόμενο δεν είναι κατανοητό.



Πίνακας 22: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων P/Ca με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### Fe/P:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του σιδήρου Fe, ως προς τον φώσφορο P στη περιοχή του οστού. Δεν υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση.



Πίνακας 23: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Fe/P με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

#### Si/P:

Στη γραφική παράσταση που ακολουθεί παρατηρούμε τη συσχέτιση του πυριτίου Si, ως προς τον φώσφορο P στη περιοχή του οστού. Υπάρχει μια απότομη αρνητική συσχέτιση στη περιοχή με τιμή 10,000 . Αυτό σημαίνει πως το Si και ο P είναι αντιστρόφως ανάλογα στοιχεία.



Πίνακας 24: Γραφική παράσταση σύγκρισης στοιχείων Si/P με παράμετρο την περιοχή του οστού. Εμφανίζονται επίσης οι διαφορετικές περιοχές ανασκαφών.

### 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### 6.1 Ανάλυση στοιχείων ως προς περιοχή ανάλυσης

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1 είναι σαφές ότι ο σίδηρος αποτελεί συστατικό του ταφικού περιβάλλοντος το οποίο σε όλες τις περιοχές μελέτης μας φαίνεται να παίρνει μέρος στη διαγενετική διαδικασία με σταδιακή ενσωμάτωση στο απολίθωμα.

Στον Πίνακα 2 φαίνεται ότι το πυρίτιο αποτελεί μέρος του ταφικού περιβάλλοντος και σταδιακά ενσωματώνεται στο οστό. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το πυρίτιο έχει χημική συγγένεια με τον άνθρακα, που αποτελεί το κυριότερο συστατικό του χημικού μέρους του οστού (καθώς και τα δυο στοιχεία: πυρίτιο και άνθρακας έχουν τέσσερις ελεύθερες μονάδες σθένους στην εξωτερική τους στοιβάδα.) Υποθέτουμε λοιπόν ότι η παρουσία πυριτίου στο απολίθωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού διατήρησης του άνθρακα (δηλαδή του κολλαγόνου) στο απολίθωμα.

Αντιθέτως στον Πίνακα 3 το ασβέστιο που αποτελεί συστατικό του οστού φαίνεται να μετατοπίζεται σταδιακά από το απολίθωμα προς το ταφικό περιβάλλον και επομένως να λαμβάνει μέρος και αυτό στην διαγενετική διαδικασία.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4 ο φωσφόρος όμως που αποτελεί το άλλο συστατικό του βιογενούς απατίτη δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την διαγενετική διαδικασία και είναι σταθερά συστατικό του οστού. Αυτό μας οδηγεί στη σκέψη ότι ο υδροξυαπατίτης δεν επηρεάζεται από την διαγένεση ισοβαρώς για όλα τα συστατικά (δηλαδή για Ca και PO<sub>4</sub>) αλλά σαφώς μεταβάλλεται η σύσταση του κατά τη διάρκεια της διαγενετικής διαδικασίας.

Από τον Πίνακα 5 φαίνεται ότι το φθόριο υπάρχει σε σημαντική ποσότητα εντός του οστού. Αυτό δικαιολογείται από τη δέσμευση ιόντων φθορίου από τον υδροξυαπατίτη δημιουργώντας φθοροαπατίτη. Η παρουσία φθορίου στην μακρινή περιοχή των αναλύσεων μας δεν μπορεί να αξιολογηθεί. Ίσως να οφείλεται σε τυχαίο γεγονός κατά τη δειγματολόγια και χρήζει περεταίρω διερεύνησης

#### 6.2 Στοιχεία ως προς περιοχή Ανασκαφής

Από τον Πίνακα 6 του άνθρακα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί διαγένεσης του οργανικού μέρους του οστού διαφοροποιούνται ανά ανασκαφική περιοχή αλλά και μεταξύ των δειγμάτων κάθε περιοχής. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαγενετική διαδικασία είναι ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο που ποικίλει όχι μόνο μεταξύ διαφορετικών θέσεων αλλά και μεταξύ διαφορετικών μικροπεριβάλλοντων.

Ο Πίνακας 7 του ασβεστίου παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών στην περιοχή Πικέρμι 1 και λιγότερες τιμές στην περιοχή της Κερασιάς. Υπάρχει περίπτωση αυτό να έχει να κάνει με την περιεκτικότητα ασβεστίου των δειγμάτων πριν τη διαδικασία της απολίθωσης. Οι περιοχές δηλαδή που εμφανίζουν δείγματα με μεγαλύτερες τιμές ασβεστίου, περιέχουν οστά όπου δεν έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της απολίθωσης, ενώ οι περιοχές με τις μικρότερες τιμές περιέχουν οστά που το ασβέστιο έχει αντικατασταθεί πλήρως.

Αντιστοίχως όσο αφορά τον Πίνακα 8 του φωσφόρου, φαίνεται να εμφανίζει μεγάλο πλήθος τιμών στις περιοχές της Σάμου, της Κερασιάς και του Αγνώστου 2. Ο φώσφορος P και ο άνθρακας C γνωρίζουμε ότι αποτελούν απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών αλλά και των ζώων. Σε αντίθεση με στοιχεία που είναι σχεδόν απεριόριστα στη φύση, ο φώσφορος βρίσκεται σε πολύ περιορισμένες ποσότητες και είναι διαθέσιμος μόνο μέσω της εκμετάλλευσης των φωσφορικών πετρωμάτων. (Ρούσσου, 2017) Γενικά σε παλαιολιθικές ανασκαφές παρατηρείται διαφορετική διατήρηση των οστών μεταξύ των θέσεων ταφής. Ιζήματα φτωχά σε φωσφόρο οδηγούν στη διάλυση του οστού, ενώ ο εμπλουτισμός τους σε αυτόν επιβραδύνει τη διαδικασία και οδηγεί σε απλή ανακρυστάλλωση (Ασπρούδη, Μ. 2019α). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό να το γνωρίζουμε σαν συντηρητές διότι κατά τις ενέργειες καθαρισμού μπορούμε να δράσουμε αναλόγως έτσι ώστε να μην χάσουμε σημαντική ποσότητα υλικού από τα οστά.

Στη συνέχεια παρατηρούμε, σύμφωνα με τον πίνακα 9, ότι το φθόριο μετρούμενο ως μέσος ορός της παρουσίας του σε ίζημα και στο οστό, εμφανίζει ψηλό αριθμό τιμών στις περιοχές Πικέρμι 1, Κερασιά και Σάμος. Το γεγονός ότι η γραφική παράσταση, (Πίνακας 10) παρουσίας φθορίου στα οστά των δειγμάτων που μελετήσαμε, εμφανίζει παρόμοια κατανομή με αυτή του Πίνακα 9 μας αποδεικνύει ότι η παρουσία φθορίου εντοπίζεται σχεδόν αποκλειστικά στο οστό και όχι στο ίζημα. Σύμφωνα με τον Maurer et al. (2014) τα νεαρά οστά, περιέχουν συγκρίσιμες ποσότητες φθορίου. Το γεγονός ότι μεγάλος αριθμός τιμών φθορίου εμφανίζεται στις περιοχές της Σάμου και της Κερασιάς, μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτές οι περιοχές περιέχουν οστά στα οποία οι διαγενετικές διαδικασίες δεν έχουν ακόμα ολοκληρωθεί.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 11 ο σίδηρος, παρουσιάζει υψηλές τιμές στις περιοχές Άγνωστο 2 και Πικέρμι 2. Αντίστοιχα αποτελέσματα εμφανίζονται και στον Πίνακα 12 του πυριτίου. Παρόλο που ο Πίνακας 11 περιέχει τιμές από όλες τις περιοχές ανάλυσης των δειγμάτων και ο Πίνακας 12 περιέχει τιμές αποκλειστικά από τη περιοχή του οστού, η ομοιότητα αυτή μας οδηγεί στη σκέψη ότι ο σίδηρος και το πυρίτιο πιθανώς θα είναι αλληλοεπηρεαζόμενα στοιχεία. Παρατηρώντας όμως τα γραφήματα του Πίνακα 13 όπου διαπιστώνεται μεγάλη ποικιλομορφία στην παρουσία σιδήρου στο ίδιο το οστό, από περιοχή σε περιοχή καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι διαγενετικές διαδικασίες του ανόργανου μέρους του οστού αποτελούν ένα εξαιρετικά σύνθετο φαινόμενο που χρειάζεται περεταίρω έρευνα.

#### 6.3 Σημειογράμματα.

Από τον Πίνακα 14 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις Fe και Si στο σύνολο των δειγμάτων από όλες τις περιοχές αναλύσεων εμφανίζουν μια θετικά γραμμική συσχέτιση. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί ότι και τα δυο αυτά στοιχεία συμπεριφέρονται με ανάλογο τρόπο κατά τη διαγενετική διαδικασία.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 15 παρατηρείται μια σαφής αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συσχέτισης ασβεστίου και πυριτίου. Παρομοίως από τον Πίνακα 16 παρατηρούμε αρνητική συσχέτιση μεταξύ του Ca και του Fe.

Από τα παραπάνω (Πίνακες 14, 15, 16) μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι η παρουσία σιδήρου και πυριτίου, που αποτελούν στοιχεία του περιβάλλοντος ταφής, είναι αντιστρόφως ανάλογη της παρουσίας ασβεστίου που είναι από τα κυριά συστατικά του υδροξυαπατίτη. Δηλαδή με αλλά λόγια κατά τη διαγένεση φαίνεται ότι η 'είσοδος' σιδηρούχων και πυριτικών ενώσεων στο παλαιοντολογικό οστό συμβαίνει παράλληλα με την 'απομάκρυνση' των ιόντων ασβεστίου του υδροξυαπατίτη του οστού.

Στον Πίνακα 17 όπου εμφανίζεται η συσχέτιση του πυριτίου και του άνθρακα εμφανίζεται μια ενδιαφέρουσα κυματική καμπύλη στην οποία πολλές τιμές τους φαίνεται να συσπειρώνονται στη τιμή των 10,000. Μετά από συζήτηση θεωρήσαμε πως θα ήταν ενδιαφέρον να χρησιμοποιήσουμε μια διαδικασία στη στατιστική που ονομάζεται ποιοτικός έλεγχος.

Ο ποιοτικός έλεγχος είναι μια διαδικασία στην στατιστική κατά την οποία αφαιρούμε τιμές οι οποίες φαίνεται να διακόπτουν την ροή των παραστάσεων. Αυτό συμβαίνει διότι στη διαδικασία της μέτρησης υπεισέρχονται σφάλματα που οφείλονται στην άστοχη δειγματοληψία, δηλαδή οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα και επηρεάζουν τις μετρήσεις.

Αυτό που καταλαβαίνουμε από τις γραφικές παραστάσεις είναι πως αυτές οι τιμές δεν είναι σημαντικές. Επομένως γίνεται η απαραίτητη αφαίρεση των δεδομένων αυτών ώστε να μην επηρεάζεται η ποιότητα της στατιστικής ανάλυσης (Μάζου, 2008).

Όντως μετά από τον ποιοτικό έλεγχο, στον Πίνακα 18, παρατηρούμε πως το φαινόμενο εμφανίζεται στατιστικά πιο κατανοητό σε σχέση με την αρχική μορφή της γραφικής παράστασης Si/C. Σύμφωνα με αυτό τα στοιχεία πυρίτιο και άνθρακας συσχετίζονται αρνητικά πράγμα που επαληθεύει τα συμπεράσματα του Πίνακα 2.

Ο Πίνακας 19 δεν μας οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με το πως μπορεί να αλληλοεπιδρά ο βιογενής άνθρακας με τον εξωγενή σίδηρο.

Ο Πίνακας 20 δεν μας οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με τη συσχέτιση της διατήρησης του οργανικού μέρους του οστού σε σύγκριση με τη διατήρηση του ανόργανου μέρους (όσο αφορά τη παρουσία φωσφορικών ρίζων αυτού).

Ο Πίνακας 21 δεν οδηγεί σε κάποια συμπεράσματα για τις διαγενετικές διεργασίες που συντελέστηκαν στον υδροξιαπατίτη επαληθεύοντας έτσι το σχόλιο που κάναμε στον Πίνακα 4 σύμφωνα με τον οποίο δεν μπορούμε να οδηγηθούμε σε μια υπόθεση ενός μοντέλου διαγενετικών μεταβολών στο ανόργανο μέρος του οστού. Προφανώς η διαδικασία είναι εξαιρετικά σύνθετη και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Ο Πίνακας 22, ο Πίνακας 23 και ο Πίνακας 24 επίσης δεν μας οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις του βιογενούς απατίτη και των ορυκτολογικών στοιχείων του ιζήματος που περιβάλλει το οστό και χρήζουν περεταίρω διερεύνησης.

#### 6.4 Ερευνητικό ερώτημα

Κατά τη διάρκεια της παρούσας έρευνας, εμφανίστηκαν ορισμένα ερωτήματα τα οποία καλούμαστε να εξηγήσουμε.

Ένα από τα ερωτήματα που μας δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της έρευνας είναι η επίδραση του νερού στη δημιουργία των απολιθωμάτων. Σε πολλά γραφήματα παρατηρείται μια αλληλεπίδραση στοιχείων, η οποία δεδομένου του ότι η μελέτη έγινε και στην περιοχή του οστού αλλά και στο ίζημα, μπορεί να εξηγηθεί ως αλληλεπίδραση του περιβάλλοντος ταφής με το οστό.

Συγκεκριμένα θα επικεντρωθούμε στο φθόριο και στο γιατί βλέπουμε να εμφανίζεται μεγάλη συγκέντρωση τιμών στα δείγματα που προέρχονται από τις περιοχές της Σάμου και του Πικερμίου.

Το φθόριο βρίσκεται σε όλα τα φυσικά νερά σε κάποια συγκέντρωση αλλά το μεγαλύτερο μέρος του απαντάται στους ωκεανούς. Ωστόσο, στα υπόγεια ύδατα, χαμηλές ή υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου μπορεί να υπάρχουν ανάλογα με τη φύση των πετρωμάτων και την ύπαρξη φθοριούχων ορυκτών. Ιδανικά η απουσία ασβεστίου επιτρέπει να παραμένουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φθορίου (Edmunds and Smedley, 1996). Επομένως υψηλή συγκέντρωση φθορίου μπορεί να αναμένεται σε υπόγεια ύδατα από φτωχούς σε ασβέστιο υδροφόρους ορίζοντες. Τα ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου εμφανίζονται σε εκτενείς περιοχές που συνδέονται με α) ηφαιστειακά πετρώματα β) γρανίτες και γ) θαλάσσια ιζήματα (Ασπρούδη, Μ. 2019β).

Το υπόγειο νερό συμμετέχει σε πολλές από τις διαγενετικές διεργασίες όπως η διάλυση και η αύξηση της κρυσταλλικότητας του οστού και η προσρόφηση χημικών στοιχείων από αυτό. Η θέση των οστών σε σχέση με τον υδροφόρο ορίζοντα παίζει επίσης σημαντικό ρολό. Οστά θαμμένα σε περιοχές μόνιμα καλυμμένες με νερό εμφανίζουν συνήθως καλά διατηρημένη ιστολογία, ενώ αυτά σε περιοχές με εναλλαγές των υδρολογικών συνθήκων κακή ιστολογία (Σταθοπούλου, 2006δ).

Με βάση αυτό και γνωρίζοντας την γεωμορφολογία των περιοχών, στις οποίες έχουν λάβει χώρα οι ανασκαφές, καθώς και την απόσταση τους από τη θάλασσα και πιθανώς την ύπαρξη υπόγειων υδάτων, αντιλαμβανόμαστε τον λόγο ύπαρξης φθορίου στις περιοχές αυτές (Πίνακας 9)

Αν εξετάσουμε τις γραφικές παραστάσεις του Πίνακα 9 και του Πίνακα 7 παρατηρούμε πως,

α) υπάρχει εξίσου μεγάλη ποσότητα ασβεστίου και φθορίου στις περιοχές ενδιαφέροντος (Πικέρμι και Σάμος) όπως και στις υπόλοιπες περιοχές της μελέτης μας και

β) οι περιοχές Πικέρμι και Σάμος, όπως προαναφέραμε, εμφανίζουν την μεγαλύτερη συγκέντρωση φθορίου.

Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με την έρευνα των Edmunds και Smedley (1996). Πιθανώς αυτό συμβαίνει διότι, στην μελέτη τους, οι Edmund και Smedley επικεντρωθήκαν αποκλειστικά στην επίδραση του νερού στο φυσικό και γεωχημικό περιβάλλον, ενώ εμείς επικεντρωνόμαστε στην επίδραση του περιβάλλοντος ιζήματος, και κατ' επέκταση των υπογείων υδάτων στο οστό. Σε κάθε περίπτωση το θέμα χρήζει περεταίρω έρευνας.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

#### Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλεξοπούλου, Α. 2020, 'Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης', Εργαστήριο Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, εκδόσεις ΠΑΔΑ, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
- Ασπρούδη, Μ. 2019, 'Διερεύνηση Κατανομής Φθορίου σε Ιστορικά Καταγεγραμμένες Ιαματικές Πηγές της
  Δυτικής Κρήτης', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Εφορεία Παλαιοανθρωπολογίας Σπηλαιολογίας Νότιας Ελλάδος, 2020, Ανασκαφές, πρόσβαση 25
  Οκτωβρίου 2023, (<u>https://www.culture.gov.gr/anaskafes/pdfs/EPSNE.pdf</u>)
- Ζήση Α. Νικολέτα, 2016, 'Μελέτη Απολιθωμάτων Αρκούδας από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας με Χρήση Ισοτοπικών Μεθόδων και Διαγενετικών Δεικτών: Μια Νέα Προσέγγιση των Παλαιοντολογικών Συνθήκων', Διδακτορική Διατριβή, Παράρτημα Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Καλκούνου, Δ. 2013, 'Πολυμεταβλητή Στατιστική Ανάλυση', Διπλωματική Εργασία, ΜΔΕ Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πάτρα
- Λύρας, Γ. 2023 προφορική συνομιλία σχετικά με την ιζηματολογία των δειγμάτων που χρησιμοποιήσαμε,
  22 Οκτωβρίου
- Μάζου, Ε. 2008, 'Εκτίμηση Θερμοκρασίας Εδάφους: ανάλυση στο χώρο και στο πεδίο Fourier',
  Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Γενικού Τμήματος Θετικές Επιστήμες στην
  Γεωπονία. Κλάδος ΙΙ: Γεωλογικό και Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον για το Σχεδιασμό Έργων Υποδομής. Τομέας
  Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα
- Ρούσσου, Ι. 2017, 'Συγκριτική Μελέτη Φωσφορούχων Εμφανίσεων σε Σχηματισμούς Hardground Περιοχής
  Οσίου Λουκά Βοιωτίας και σε Λιμναίες Αποθέσεις της Λεκάνης Σαρανταπόρου Ελασσόνας', Μεταπτυχιακή
  Διατριβή. Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, Εθνικό
  Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα
- Σταθοπούλου, Ε. 2006, 'Διαγένεση Οστών: Μέθοδοι Μελέτης & Ανάλυσης και Συμβολή στην
  Παλαιοντολογία,' Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, vol. 39, No1, άρθρο 112-125
- Τερζάκης, Σ και Τρικαλίτης, Π 2020, 'Πείραμα 7 Ανόργανη χημεία ΙΙ', Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική
  Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας, Τμήμα Χημείας,
  Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Eviaportal 2017, 'Το Απολιθωμένο Δάσος και το Μουσείο Απολιθωμένων Θηλαστικών της Κερασιάς στην Εύβοια', Eviaportal, 7Αυγούστου, πρόσβαση 25 Οκτωβρίου 2023, (<u>https://eviaportal.gr/to-apolithomeno-dasos-kai-to-moyseio-apolithomenon-thilastikon-tis-kerasias-stin-eyboia/</u>)
- NeaSamos 2015, 'Σάμος, το νησί της Ήρας και του Πυθαγόρα', *NeaSamos*, Σεπτέμβριος 2015, πρόσβαση 25
  Οκτωβρίου 2023, (<u>https://www.neasamos.gr/?page\_id=94</u>).

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

#### Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Edmunds, W.M. and Smedley, P.L. (1996). Groundwater geochemistry and health: an overview, *Geological Society London Special Publication*, 113(1). pp91 105. DOI:10. 1144/GSL.SP.1996.113.01.08.
- Karakanas, P, Goldberg, P 2013, 'Micromorphology of Cave Sediments', *Treatise on Geomorphology*, vol 6, pp. 286-297, πρόσβαση 18 Οκτωβρίου 2023
- Maurer A, Person A, Tütken T, Pison S, Ségalen S. 2014, 'Bone diagenesis in arid environments: An intraskeletal approach', *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* vol. 416, pp 17-29, πρόσβαση 10 Αυγούστου 2023.
- Paleontological Research Institution 2017, *The Digital Atlas of Ancient Life.*, New York, πρόσβαση 5 Απριλίου 2023.
- Fedoroff N. Courty M.A. Thompson M.L. 1990, Micromorphological Evidence of Paleoenvironmental Change in Pleistocene and Holocene Paleosols, *Developments in Soil Science*, vol 19, pp. 653-665, πρόσβαση 18 Οκτωβρίου 2023
- Universidad Autónoma de Ciudad Juarez 2014, Fossils, Technical sheet of popular science, πρόσβαση 5 Απριλίου 2023.

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΟΧΗ	Δειγμα	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	К	Са	Ti	Mn	Fe	Sn	T
ΑΝΑΣΚΑΦΙ	HΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
A1	1	1	3,94	56,75		0,44	1,24	5 <i>,</i> 86	10,5	0,85		0,25	1,28	12,48	0,35	0,8	5,25		
A1	1	2	1,71	56,18		0,46	1,28	6,47	13,73	1,51		0,28	1,36	10,35	0,32		6,37		
A1	1	3	5,13	59,01		0,37	0,98	4,76	8,17	0,66		0,23	0,91	16,24	0,25		3,29		
A1	1	4	9,82	47,54	1,52	0,63	0,49	0,94	1,26	10,05	0,4	0,47	0,21	24,26		1,53	0,87		
A1	2	1	5,51	56,01		0,48	1,32	6,35	10,65	1,27		0,32	1,24	11,06	0,36	0,49	4,93		
A1	2	2	3,98	56,4		0,51	1,17	5 <i>,</i> 87	10,55	1,44		0,28	1,26	13,01	0,32	0,49	4,72		
A1	2	3	5,86	57,5		0,29	0,95	4,13	6,48	1,04		0,24	0,78	19,2	0,19	0,48	2,85		
A1	2	4	11,23	46,81	2,29	0,46	0,35	0,73	1,14	10,17	0,28	0,33		24,78		0,87	0,58		
A1	3	1		56,93		0,45	1,42	6,36	16,39	2,02		0,36	1,49	8,61	0,35		5,61		
A1	3	2	4,67	56,4		0,54	1,06	5,66	12,13	1,57		0,19	1,23	11,87	0,26	0,28	4,14		
A1	3	3	4,08	55,82		0,29	0,67	3,14	6,23	2,34		0,28	0,64	23,29	0,27	0,39	2,56		
A1	3	4	4,7	49,98	2,01	0,41	0,42	0,98	1,48	10,78	0,21	0,4	0,27	27,07		0,64	0,64		
A1	4	1	13,86	52,74	1,47	0,57	0,43	1,22	2	6,04	0,3	0,31	0,25	19,96			0,86		
A1	4	2	12,61	55,19		0,51	0,63	2,26	3,32	4,69	0,28	0,31	0,42	18,66			1,13		
A1	4	3	12,2	56,06		0,39	0,44	1,83	2,76	4,79	0,24	0,32	0,35	19,54			1,08		
A1	4	4	10,68	52,16	1,93	0,5	0,48	1,6	2,26	7,78	0,29	0,36	0,3	20,69			0,97		
A1	5	1	4,51	56,92			1,08	5,5	13,45	0,67		0,23	1,22	11,67	0,32		4,42		
A1	5	2	4,06	57,07		0,46	1,07	5,36	10,15	0,89		0,26	1,13	14,6	0,28	0,26	4,42		
A1	5	3	7,32	58,07			0,76	2,66	4,38	1,07			0,49	22,26		0,95	2,03		
A1	5	4	4,39	45,54	2,82	0,33	0,3	0,65	1,17	10,03	0,32	0,5		30,86		2,27	0,82		

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	К	Ca	Ti	Mn	Fe	Sn	I
ΑΝΑΣΚΑΦΗ	IΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
A2	1	1	5,06	59,07			3,8	4,21	17,04				0,96	5,25	0,25		4,35		
A2	1	2		59,75			4,21	4,66	19,05	0,5		0,21	1,09	5,49	0,24		4,81		
A2	1	3	1,45	59 <i>,</i> 85			4,11	4,48	18,3	0,76		0,13	0,96	5,47	0,21		4,28		
A2	1	4	4,39	48,36	2,65	0,31	0,41	0,34	1,24	12,25	0,22	0,13	0,12	29,21			0,37		
A2	2	1	2,27	56,1			4,16	5,23	23,62	0,32		0,23	1,39	1,72			4,96		
A2	2	2		54,52			3,34	5,65	26,94	0,79			1,83	2,18	0,3		4,45		
A2	2	3	2,4	56,73			2,91	5,1	23,59	1,12		0,2	1,72	2,76			3,48		
A2	2	4	6,53	48,15	2,63	0,3	0,52	0,34	1,47	11,54	0,25		0,11	27,82			0,35		
A2	3	1	2,56	58,32			4,24	4,85	20,23	0,38		0,24	1,05	3,26	0,28		4,59		
A2	3	2	2,92	58,52			5,06	4,61	19,51	0,39		0,17	0,86	3,69	0,26		4,01		
A2	3	3	1,7	60,81			4,32	4,78	19,28	1,12		0,22	0,85	3,15	0,22		3,55		
A2	3	4	4,39	51,96	1,78	0,23	0,92	0,89	3,4	10,29	0,15	0,19	0,21	24,68			0,93		
A2	4	1	2,56	58,32			4,24	4,85	20,23	0,38		0,24	1,05	3,26	0,28		4,59		
A2	4	2	2,92	58,52			5,06	4,61	19,51	0,39		0,17	0,86	3,69	0,26		4,01		
A2	4	3	1,7	60,81			4,32	4,78	19,28	1,12		0,22	0,85	3,15	0,22		3,55		
A2	4	4	4,339	51,96	1,78	0,23	0,92	0,89	3,4	10,29	0,15	0,19	0,21	24,68			0,93		
A2	5	1	2,18	55 <i>,</i> 38			3,55	4,38	18,89	0,83		0,22	1,37	6,33	0,52		6,35		
A2	5	2	0,52	53,07			3,5	4,16	17,87	1,76		0,3	1,36	8,94	0,4		8,13		
A2	5	3	4,55	57,1			2,01	2,21	9,21	2,67			0,69	18,33	0,24		3,07		
A2	5	4	6,77	45,24	2,24	0,3	0,27	0,21	0,77	12,73	0,2	0,17		30,73			0,36		

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	К	Са	Ti	Mn	Fe	Sn	I.
ΑΝΑΣΚΑΦ	HΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
к	1	1	7,55	57,33			1,37	2,5	8,39	0,43			0,67	19,25			2,25		
к	1	2	6,93	58,01			1,62	2,67	9,55	0,23			0,76	17,55			2,69		
к	1	3	6,31	57,97			1,5	2,53	8,21	1,17			0,43	19,22		0,33	2,32		
К	1	4	6,89	47,08	3,66	0,35			0,29	12,22	0,15			29,36					
К	2	1	6,64	23,72			1,29	3,52	9,56	1,41			1,11	18,57		0,63	3,74		
К	2	2	6,34	55,17			1,55	2,52	9,05	0,95			0,63	18,92	0,28	1,36	3,22		
К	2	3	5,12	55,43			1,44	2,1	7,82	1,24			0,59	21,99		1,01	2,25		1,02
К	2	4	6,1	47,3	3,75	0,35			0,26	12,66	0,16			29,42					
К	3	1	5,39	58,69			2,35	4,16	14,46	0,33			0,88	9,89	0,25		3,58		
К	3	2	7,5	59,28			1,68	3	10,26	0,19			0,61	14,71	0,27		2,49		
К	3	3	7,16	57,65			1,88	3,22	11,11	0,65			0,7	14,32	0,34		2,97		
К	3	4	4,32	49,86	2,65	0,23	0,56	0,81	2,66	10,34			0,2	27,21		0,31	0,84		
К	4	1	10,02	47,6	3,23	0,28			0,23	9,62				29,01					
К	4	2	26,32	41,73	2,71	0,31			0,17	8,29				20,47					
К	4	3	21,61	41,85	2,86	2,86			0,31	0,21				23,26					
К	4	4	14,47	44,61	3,29				0,37	10,83				25,35					1,09
К	5	1	6,33	56,64			1,79	2,64	9,87	1,31			0,58	17,21			3,64		
К	5	2	6,75	57,93		0,51	1,53	2,75	9,77	1,1			0,55	16,17			2,94		
К	5	3	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_
К	5	4	8,51	49,63	5,6		0,22	0,17	0,43	11,51				23,93					
К	6	1	7,08	55,28			1,8	3,08	11,13	1,02			0,98	15,64			3,68		
К	6	2	16,53	52,88			1,5	2,7	9,69	0,33			0,85	11,4	0,28		2,68	1,17	
К	6	3	15	55,21			1,58	2,75	8,41	0,36	0,21		0,64	12,76	0,24	0,61	2,25		
К	6	4	20,69	44,21	2,39	0,25	0,24	0,45	1,08	9,1	0,49			20,72			0,38		

ΠΕΡΙΟΧΗ	Δειγμα	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Ρ	S	Cl	К	Са	Ti	Mn	Fe	Sn	L
ΑΝΑΣΚΑΦ	HΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
Σ	1	1	6,34	60,69		0,43	1,28	4,97	13,97	0,17			0,61	9,75		0,18	1,61		
Σ	1	2	6,82	60,29		0,41	1,26	4,37	12,4	0,19			0,6	11,71		0,37	1,57		
Σ	1	3	6,19	58,25		0,33	1,21	4,9	14,21	0,68			0,74	10,87		0,29	2,32		
Σ	1	4	6,42	49,31	4,44		0,28	0,88	1,66	12				24,73			0,28		
Σ	2	1	5,92	57,65		0,46	1,24	4,52	14,05				0,76	12,79		0,33	2,27		
Σ	2	2	5	59,22		0,57	0,97	4,63	13,64				0,97	12,56		0,36	2,07		
Σ	2	3	4,45	57,89		0,49	1,1	4,52	13,11	0,9			0,9	14		0,42	2,22		
Σ	2	4	5,17	46,86	3,83			0,41	1,17	12,87				28,57					1,12
Σ	3	1	3,11	55,73		0,44	1,2	5,45	15,83				0,99	13,08		0,59	3,59		
Σ	3	2	3,04	55,76			0,97	5,17	13,08	1,61			0,83	15,92			3,62		
Σ	3	3	4,94	57,74			0,7	5,2	8,21	3			0,63	17,3		0,64	1,64		
Σ	3	4	7,26	46,39	4,36			0,64	1,01	10,32				30,03					
Σ	4	1	4,44	56,41		0,39	1,13	4,4	13,11				0,8	16,64			2,68		
Σ	4	2	5,86	56,2		0,37	0,93	4,49	12,75	0,45			0,77	15,96			2,22		
Σ	4	3		56,06			0,77	3,12	9,76	0,79			0,62	25,47		0,81	2,6		
Σ	4	4	6,61	47,5	3,84			0,27	0,77	13,15				27,57			0,3		
Σ	5	1	4,62	57,42		0,46	1,04	5,41	13,66	0,31			0,69	13,14		0,47	1,84		0 <i>,</i> 93
Σ	5	2	6,83	57,5		0,7	0,93	4,46	12,78	0,31			0,93	13,28		0,83	1,45		
Σ	5	3	6,96	58,02		0,52	0,89	3,6	9,94	1,42			0,58	15,97		0,87	1,23		
Σ	5	4	4,4	52,92		0,41	0,72	3,34	8,15	7,62			0,45	19,84			1,13		1,01

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	К	Са	Ti	Mn	Fe	Sn	T
ΑΝΑΣΚΑΦΙ	HΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
П	1	1	6,84	53,23			0,8	5,54	11,98	0,41			1,39	12,57	0,32	0,84	6,08		
П	1	2	5,53	53,49		0,33	0,71	4,81	8,17	0,67			1,64	19,14	0,29	0,7	4,54		
П	1	3	6,54	51,46		0,32	0,48	3,21	5,93	0,84			1,2	26,22		1,44	2,35		
П	1	4	5,91	46,31	3,43	0,2	0,15	0,44	0,69	10,89	0,19	0,19	0,16	30,88		0,24	0,31		
П	2	1	6,36	58,84		0,33	0,68	5,33	9,41	1,23			0,99	13,9	0,23	0,62	2,07		
П	2	2	4,58	57		0,45	0,96	6,99	11,92	1,4			1,34	11,75	0,39	0,41	2,82		
П	2	3	3,41	56,68		0,48	0,74	5,67	9,14	3,18			1,24	16,06		0,66	2,74		
П	2	4	4,04	51,73	2,89		0,24	1,34	1,86	9,61			0,19	25,6		0,6	0,84		1,04
П	3	1	2,51	54,64		0,44	1,19	8,68	16,27	0,46			2,11	7,2	0,37	0,35	5,78		
П	3	2	1,11	54,67		0,46	0,89	6,63	10,86	1,75			1,48	16,11	0,35	0,45	5,23		
П	3	3	4,41	54,13		0,43	0,54	3,08	5,85	1,16			0,73	26,76		0,77	2,14		
П	3	4	6,05	49,59	2,09	0,31	0,29	1,44	2,46	7,01			0,32	30,05			0,41		
П	4	1	4,1	55,69			1,15	6,62	13,87	0,24			1,68	9,7	1,31	98	4,66		
П	4	2	4,59	54,53		0,27	0,76	4,92	10,92	0,66			1,35	16,3	0,25	1,59	3,86		
П	4	3	6,23	53,84		0,35	0,8	4,58	8,51	0,75			1,13	18,61	0,56	1,06	3,59		
П	4	4	5,84	45,92	3,27			0,62	0,95	9,41	0,19		0,19	31,13		1,89	0,58		
П	5	1		57,15		0,48	0,73	5,25	11,3	1,09			1,27	18,06	0,26	0,75	3,65		
П	5	2	2,47	55,79		0,35	0,77	5,1	13,03	1,53			1,33	14,42	0,37	1,52	3,31		
П	5	3	5,06	52,95			0,35	1,71	4,24	1,04			0,49	31,71		1,31	1,15		
П	5	4	5,64	45,85	3,84			0,44	0,92	10,59			0,26	30,34		1,72	0,38		
П	6	1	3,97	58,32		0,27	1,1	4,09	13,58	0,23			0,87	14,42		0,34	2,82		
П	6	2	6,08	58,17		0,35	0,69	5,18	8,99	0,28			1,04	16,03	0,28	0,28	2,64		
П	6	3	6,62	56,85		0,37	0,61	4,12	8,02	0,55			0,92	19,36	0,26	0,3	2,02		
П	6	4	5,98	47,44	3,84	0,32		0,4	0,53	11,77	0,19	0,19		29			0,34		

Г

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	к	Ca	Ti	Mn	Fe	Sn	I
ΑΝΑΣΚΑΦΙ	·IΣ	ΑΝΑΛΥΣΗΣ																	
П2	1	1		55,16		0,71	0,9	9,6	18,99	0,73			2,58	4,69		0,36	6,29		
П2	1	2	5,45	55,05		0,49	0,75	6,34	11,06	0,91		0,2	1,74	10,83	0,58	0,43	6,19		
П2	1	3	6,15	55,95		0,47	0,8	4,98	12,45	1,48			1,09	8,43		0,33	7,86		
П2	1	4	7,15	48,53	5,18	0,42	0,23	0,72	0,75	11,44	0,23	0,26		23,65		0,35	1,09		
П2	2	1	6,14	58,65		0,34	1,1	5,05	13,16				0,85	12			2,71		
П2	2	2	6,57	59,08			0,97	5,04	13,31				1,01	11,59			2,43		
П2	2	3	5,29	58,57		0,37	0,94	5,18	15,29	0,48			1,15	10,18			2,55		
П2	2	4	6,18	50,19	2,89	0,35	0,22	0,89	1,66	10,45	0,21		0,31	26,15			0,5		
П2	3	1	3,68	58,7			0,96	5,31	19,23				0,83	8,15			3,13		
П2	3	2	4,57	58,83			1,05	5,53	14				1,2	12,03			2,79		
П2	3	3	5,35	59,66		0,49	0,92	5,74	13,03	0,9			0,96	10,17		0,39	2,4		
П2	3	4	8,88	49,68	3,6			0,98	0,99	10,41				23,43		1,7	0,35		
П2	4	1	5,57	58,02		0,56	0,84	3,81	11,8				0,78	15,74			2,88		
П2	4	2	3,38	59,04			1,11	5,69	13,97				1,15	11,26	0,25		4,15		
П2	4	3	3,52	58,52		0,31	1,01	5,18	14,41	0,28			1,09	11,52	0,34		3,82		
П2	4	4	4,68	50,23	3,08			0,87	1,25	10,08			0,19	28,18		0,96	0,48		
П2	5	1	1,39	58,17			0,9	6,77	14,31	0,34			1,59	10,4	0,3		5,83		
П2	5	2	3,73	57,9		0,4	0,75	5,61	13,66				1,43	12,37			0,18		
П2	5	3	4,45	57,26		0,31	0,65	5,67	10,71	0,6			1,42	14,6			3,42		0,91
П2	5	4	6,3	46,1	3,2	0,33		0,7	0,62	11,71	0,33	0,2		30,09			0,42		